



**گروه آموزشی مهندس خلیلی**  
**مرجع تخصصی دانشگاهی**

هر گونه کپی - واگذاری - انتشار این فایل شرعا حرام بوده و مورد رضایت گروه آموزشی ما نیست . تنها کسانی حق استفاده از این فایل را دارند که از سایت ما آنرا خریداری کرده باشند  
هر گونه خرید اشتراکی نیز مورد رضایت ما نیست  
در صورت بروز مشکل مالی با ارائه معرفی نام از کمیته امداد و یا بهزیستی می توانید بورسیه ما شوید

# شیمی معدنی

فصل هفتم:

ترکیبهای کوئوردیناسیون

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

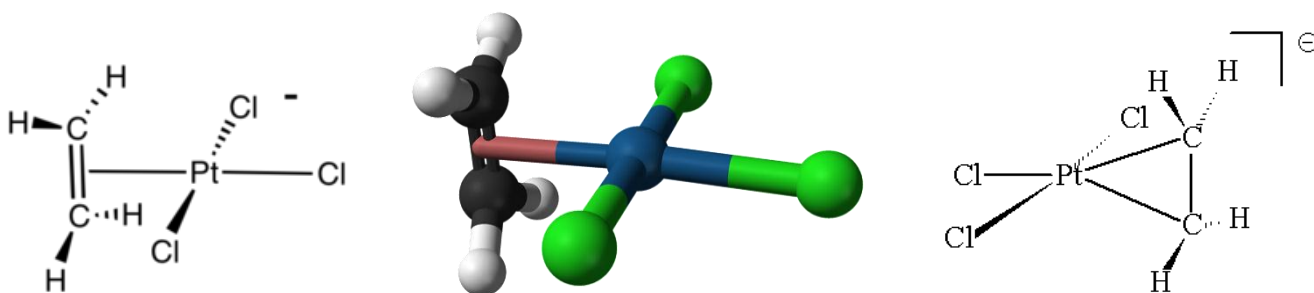
❖ ترکیب کوئوردیناسیون یا کمپلکس ترکیبی است که در آن لیگاندها یک یا چند جفت الکترون خود را بوسیله پیوند داتیو در اختیار اتم مرکزی قرار دهند.

❖ در ساختار کمپلکس بطور معمول اتم مرکزی یک فلز واسطه است.

❖ نخستین ترکیب کوئوردیناسیون شناخته شده  $KFe[Fe(CN)_6]$  است که به آبی پروس مشهور است و ساختاری متشکل از  $Fe(II)$  شش کوئوردیناسی کم اسپین که از طریق اتمهای کربن سیانید تشکیل پیوند داده اند و  $Fe(III)$  شش کوئوردیناسی پراسپین که از طریق اتمهای نیتروژن سیانید تشکیل پیوند داده اند.

❖ نخستین ترکیب آلی فلزی گزارش شده در سال ۱۸۲۷ توسط زایس سنتز شده است. او کریستالهای سوزنی شکل زرد رنگ را از رفلاکس مخلوطی از  $PtCl_2$  و  $PtCl_4$  در اتانول و سپس افزایش محلول  $KCl$  به آن بدست آورد. این محصول زرد رنگ به نمک زایس معروف شد و حاوی یک گروه اتیلن است.

❖ نمک زایس یک نمک یونی با فرمول  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3].H_2O$  است و اولین ترکیبی است که مولکول آلی داشته و این مولکول با استفاده از الکترونها  $\pi$  به فلز متصل شده و بر صفحه مولکول عمود است.



❖ نمک زایس دارای گروه نقطه ای  $C_{2v}$  است.

❖ در کمپلکسها گونه هایی که بطور مستقیم به فلز متصل شده اند و در کره کوئوردیناسیون قرار گرفته اند به سادگی جدا نمی شوند اما زوج یونها می توانند توسط یونهای ناهمنام جدا شوند:



## قاعده عدد اتمی موثر (EAN)

- نخستین کوشش برای توجیه پیوند در کمپلکسها توسط سیجویک انجام شد.
- او لیگاندها را باز لوئیس در نظر گرفت که الکترونهاى خود را به یون فلز که بصورت اسید لوئیس عمل می کند می دهند.
- بطور معمول هر لیگاند یک زوج الکترون (۲ الکترون) و در برخی موارد (با توجه به نوع لیگاند) بیشتر از ۲ الکترون در اختیار یون فلز قرار می دهد.
- سیجویک با تعمیم نظریه هشت تایی (اکتت) لوئیس به ترکیبات کوئوردیناسیون فرض کرد که پایداری این ترکیبات به آرایش الکترونی گاز نجیب وابسته باشد. بدین معنی که اگر مجموع الکترونهاى فلز به اضافه الکترونهاى داده شده بوسیله لیگاندها به عدد اتمی گاز نجیب همدره فلز یعنی ۳۶ (Kr)، ۵۴ (Xe) و یا ۸۶ (Rn) برسد، کمپلکس پایدار است و از قاعده EAN تبعیت می کند.

عدد اتمی گاز نجیب همدره فلز = تعداد الکترونهاى داده شده بوسیله لیگاندها + تعداد کل الکترونهاى فلز (یا یون فلز)

- بطور کلی به مجموع الکترونهاى فلز به اضافه الکترونهاى داده شده بوسیله لیگاندها عدد اتمی موثر می گویند.
- بنابراین وقتی آرایش الکترونی فلز یا یون فلز در کمپلکس بصورت  $ns^2 (n-1)d^{10} np^6$  باشد، ۱۸ الکترون در اوربیتالهای لایه ظرفیت فلز حضور دارند و یک آرایش الکترونی بسته را تشکیل می دهند.
- به همین دلیل از قاعده EAN بعنوان قاعده ۱۸ الکترونی نیز یاد می شود و مزیت آن این است که برای کلیه ردیف های جدول تناوبی یکسان است و لزومی ندارد برای هر گاز نجیب به EAN متفاوتی اشاره شود، عدد ۱۸ به ظرفیت ۹ اوربیتال لایه ظرفیت فلز  $[d(5), p(3), s(1)]$  اشاره دارد.

۱۸ = تعداد الکترونهاى داده شده بوسیله لیگاندها + تعداد الکترونهاى لایه ظرفیت فلز (یا یون فلز)

- لازم به ذکر است که بسیاری از کمپلکسهای شناخته شده از قاعده EAN پیروی نمی کنند اما کاملاً پایدارند. مانند:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  و  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  که تعداد الکترونها هر دو ۳۵ است در حالیکه گاز نجیب هر دو یون فلزی کریتون با ۳۶ الکترون است. علت این است که در پایداری یک ترکیب کوئوردیناسیون عاملهای دیگر در پایداری ناچیز باشد، قاعده EAN تنها ملاک پایداری کمپلکس است.

در محاسبه قاعده EAN باید به نکات زیر توجه کرد:

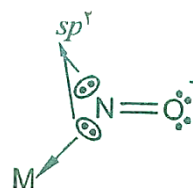
- ۱- لیگاندهایی مانند  $PF_3, Br^-, Cl^-, CO, H^-$  و ... دهنده یک جفت الکترون هستند.
- ۲- در لیگاندهایی که پیوند دو گانه دارند، هر پیوند دوگانه دهنده یک جفت الکترون است. بنابراین اتیلن دهنده یک جفت الکترون، بوتادی ان دهنده دو جفت الکترون و  $C_6H_6$  دهنده سه جفت الکترون است.

**نکته مهم:** البته گاهی لیگاندها دو یا چند پیوند دوگانه دارند اما فقط دهنده تعداد محدودی از آنها هستند. برای مثال آنیون  $C_5H_5^-$  گاهی دهنده ۶ الکترون ( $\eta^5-C_5H_5^-$ ) و گاهی دهنده ۲ الکترون ( $\eta^2$ ) و حتی ۱ الکترون ( $\eta^1$ ) در نظر گرفته می شود.

- ۱- در جدول شماره (۱) ساختار تعدادی از این نوع لیگاندهای آلی آورده شده است.
- ۲- در جدول شماره (۲) تعداد الکترونها لیگاندهای دهنده  $\pi$  نشان داده شده است.
- ۳- لیگاند دو الکترونی ( $2e$ ) که بصورت پل بین دو اتم فلز قرار بگیرد، تنها یک الکترون به هر اتم فلز می دهد.
- ۴- به ازای هر پیوند فلز- فلز ( $M-M$ ) یک الکترون به الکترونها هر اتم فلز اضافه می شود.
- ۵- مولکول NO اگر بصورت رادیکالی در نظر گرفته شود در حالت خطی دهنده ۳ الکترون و در حالت خمیده دهنده ۱ الکترون است. یون  $NO^+$  نیز دهنده ۲ الکترون است.









(هیبرید  $sp$  خطی)  $NO^+$  دهنده دو الکترونی  
و یا  $NO$  خطی دهنده سه الکترونی

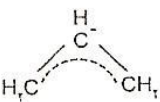






(هیبرید  $sp^2$  خمیده)  $NO^-$  دهنده دو الکترونی  
و یا  $NO$  خمیده دهنده یک الکترون


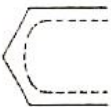




جدول (۱)

ساختار لیگاند - فلز	لیگاند	هپتیسیته	تعداد الکترونهای در دسترس (برای لیگاندهای خنثی)
	سیکلوپوتادی ان $C_4H_4$	$\eta^4$	۴
	سیکلوپنتادی انیل $C_5H_5$	$\eta^5$	۵
	بنزن $C_6H_6$	$\eta^6$	۶
	تروپیلیوم $C_7H_7^+$	$\eta^7$	۶
	سیکلوهپتاتری ان $C_7H_8$	$\eta^6$	۶
	سیکلو اکتاتتران $C_8H_8$ (cot)	$\eta^8$ $\eta^6$ $\eta^4$	۸ ۶ ۴

جدول (۲)

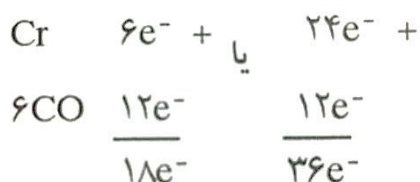
ساختار	لیگاند	شمارش تعداد الکترونها
$H_2C=CH_2$	$\eta^2-C_2H_4$	۲
	$\eta^3-C_3H_3^-$ $\eta^3$ -allyl	۴
	$\eta^4-C_4H_6$ $\eta^4$ -butadiene	۴
	$\eta^5-C_5H_6$ $\eta^5$ -cyclopentadiene	۴
	$\eta^8-C_8H_8$ $\eta^8$ -cyclooctatetraene(cot)	۴
	$\eta^4-C_4H_4^{2-}$ $\eta^4$ -cyclobutadiene	۶

ادامه جدول (۲)

ساختار	لیگاند	شمارش تعداد الکترونها
	$\eta^5-C_5H_5^-$ $\eta^5$ -cyclopentadienyl(Cp) $\eta^5-Me_5C_5^-$ pentamethylcyclopentadienyl (Cp*)	۶
	$\eta^5-C_5H_5^-$ $\eta^5$ -pentadienyl	۶
	$\eta^6-C_6H_6$ $\eta^6$ -benzene	۶
	$\eta^7-C_7H_7^+$ $\eta^7$ -tropylium	۶
	$\eta^6-C_7H_8$ $\eta^6$ -cycloheptatriene	۶
	$\eta^6-C_8H_8$ $\eta^6$ -cyclooctatetraene(cot)	۶

برای مثال، شمارش الکترون ها در کمپلکس  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  بصورت زیر عمل می کنیم:

اتم کروم در لایه ظرفیت خود ۶ الکترون دارد ( $3d^5 4s^1$ ) و مجموعاً ۲۴ الکترون دارد و ۶ لیگاند CO که هر کدام دهنده دو الکترون هستند. بنابراین تعداد کل الکترونها عبارتست از:

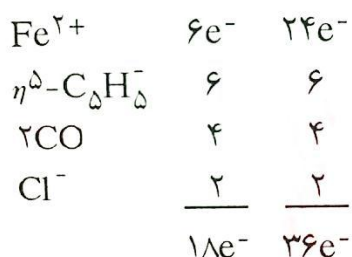


همانطور که در بالا مشاهده شد، کمپلکس  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  یک کمپلکس ۱۸ الکترونی و پایدار است.

الکترونهاي کمپلکس  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})$  را به دو روش می توان شمارش کرد:

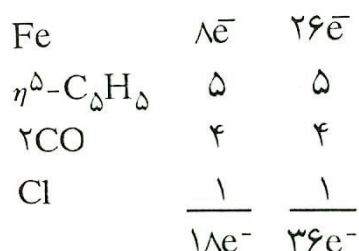
**روش A (روش جفت الکترونهاي دهنده):** در این روش برای تعیین تعداد کل الکترونها باید بار الکتريکی هر

لیگاند و حالت اکسایش فلز تعیین شود. ضمن اینکه لیگانها به عنوان دهنده جفت الکترون منظور می شوند:



**روش B (روش لیگاند خنثی):** در این روش تعداد الکترونهاي داده شده بوسیله لیگانها با فرض خنثی بودن آنها

شمارش می شود و دیگر نیازی به تعیین حالت اکسایش فلز نیست:





هر دو روش بالا نتیجه یکسانی می دهد و کمپلکس  $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)$  یک گونه ۱۸ الکترونی است.

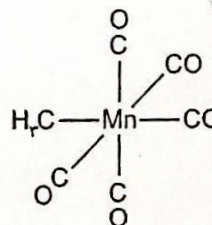
در کمپلکس دیمری  $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$  شمارش الکترون با هر دو روش عبارتست از:

Mn	$7e^-$
$5CO$	$10$
Mn-Mn	$1$
	$18e^-$

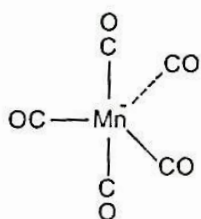
به مثالهای زیر توجه کنید:

$CH_3Mn(CO)_5$	
Mn	$7$
$5CO$	$10$
$CH_3$	$1$
	$18e^-$

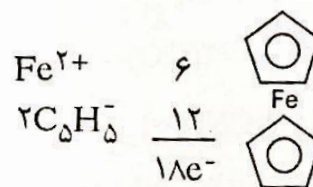
$Mn^+$	$6$
$5CO$	$10$
$CH_3^-$	$2$
	$18e^-$



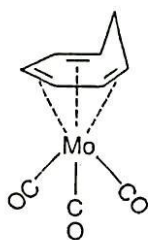
$Mn(CO)_5^-$	
Mn <sup>-</sup>	$8$
$5CO$	$10$
	$18e^-$



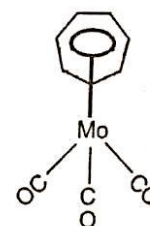
$Fe(C_5H_5)_2$	
Fe	$8$
$2C_5H_5$	$10$
	$18e^-$



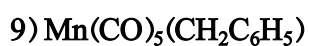
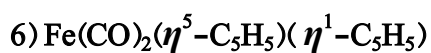
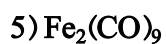
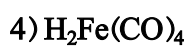
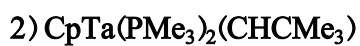
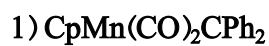
$(\eta^6-C_6H_6)Mo(CO)_3$	
Mo	$6$
$C_6H_6$	$6$
$3CO$	$6$
	$18e^-$

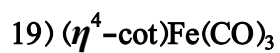
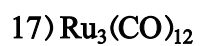
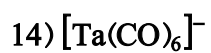
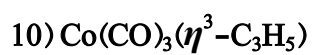


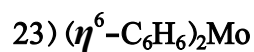
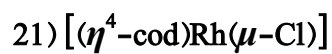
$(\eta^6-C_6H_6)Mo(CO)_3^+$	
Mo	$6$
$C_6H_6^+$	$6$
$3CO$	$6$
	$18e^-$

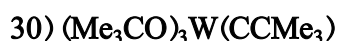


سوال ۱: کدامیک از کمپلکس های زیر از قاعده ۱۸ الکترونی پیروی می کنند؟









### کربونیل های فلزی

- از ترکیب مونو اکسید کربن با فلز، کمپلکسهای فلز-کربونیل بوجود می آیند.
- همانطور که قبلا در اوربیتال مولکولی CO نشان دادیم، جفت الکترون 2s اتم اکسیژن در ترازهای پایین تر از ترازهای مولکولی پیوندی قرار گرفته و به شدت تحت تاثیر دو هسته کربن و اکسیژن است و به همین دلیل این جفت الکترون قابل واگذاری نیست. اما جفت الکترون اتم کربن در تراز با سطح انرژی به نسبت بالاتر قرار دارد و مولکول CO در نقش باز لوئیس این جفت الکترون را برای تشکیل پیوند سیگما ( $\sigma$ ) به فلز واگذار می کند ( $\text{M} \leftarrow \text{C} \equiv \text{O} :$ ).

### نکات بسیار مهم:

- ❖ لیگاند CO به عنوان یک لیگاند سیگما دهنده بسیار ضعیف عمل می کند زیرا الکترونهاى واگذار شده در یک اوربیتال مولکولی ناپیوندی (با کمی خصلت ضدپیوندی) قرار گرفته اند.
- ❖ سیگما دهندگی لیگاند کربونیل سبب افزایش مرتبه پیوند CO و افزایش فرکانس کششی آن  $\nu(\text{CO})$  می شود چرا که الکترونهاى واگذار شده کمی خصلت ضدپیوندی دارند.

❖ لیگاند کربونیل یک لیگاند  $\pi$  پذیر سیار قوی است و دو اوربیتال  $\pi^*$  خالی آن با اوربیتالهای  $d_{xz}$  یا  $d_{yz}$  فلز که تقارن موضعی  $\pi$  دارند پیوند برگشتی تشکیل داده و موجب می شوند الکترون از اوربیتالهای  $d\pi$  پر فلز به اوربیتالهای ضدپیوندی  $\pi^*$  خالی لیگاند CO وارد شود.

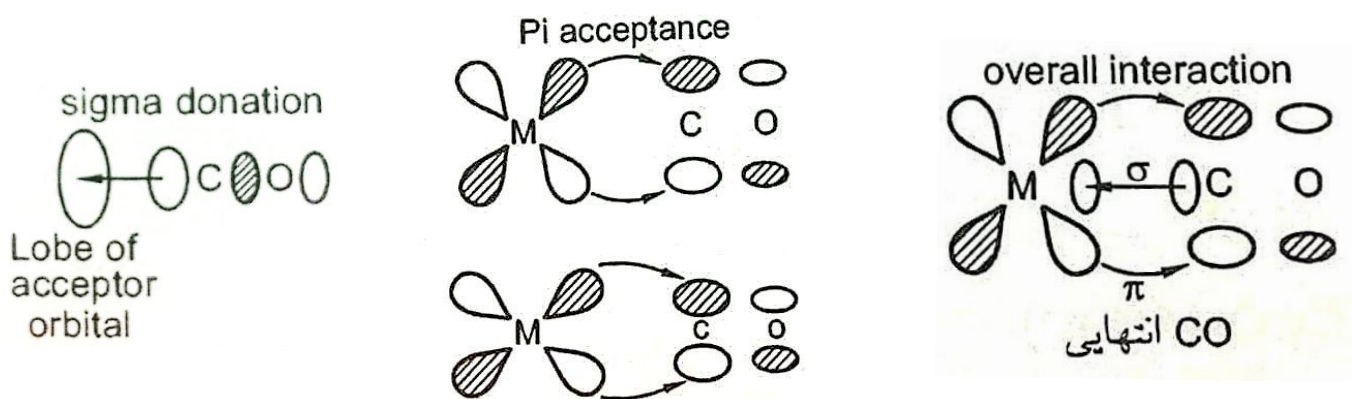
❖ این پیوند برگشتی باعث کاهش مرتبه پیوند CO و فرکانس کششی آن می شود ولی پیوند فلز- کربونیل محکمتر می شود (زیرا ماهیت دوگانه پیدا می کند  $M=C=O$ ).

❖ پس با تشکیل پیوند برگشتی، پیوند M-C قویتر و پیوند  $C \equiv O$  ضعیفتر می شود. هیبرید رزونانس پیوند فلز- کربونیل بصورت زیر است:  $M^- - C \equiv O^+ \leftrightarrow M=C=O$

❖ این هیبرید رزونانس (مورد بالا) باعث می شود مرتبه پیوند M-C بین ۲ و ۳ و مرتبه پیوند CO بین ۲ و ۳ باشد.

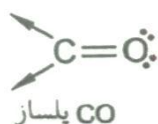
	دهندگی سیگما	پذیرندگی $\pi$
M-C پیوند مرتبه	افزایش	افزایش
C-O پیوند مرتبه	افزایش	کاهش
فرکانس کششی CO	افزایش	کاهش

❖ از آنجا که قدرت  $\pi$  پذیری کربونیل بسیار قوی تر از  $\sigma$  دهنده آن است، اثر کلی که در کمپلکسهای کربونیل دیده می شود و نتیجه کلی این بده و بستان، کاهش فرکانس کششی کربونیل است.



## نکات بسیار مهم:

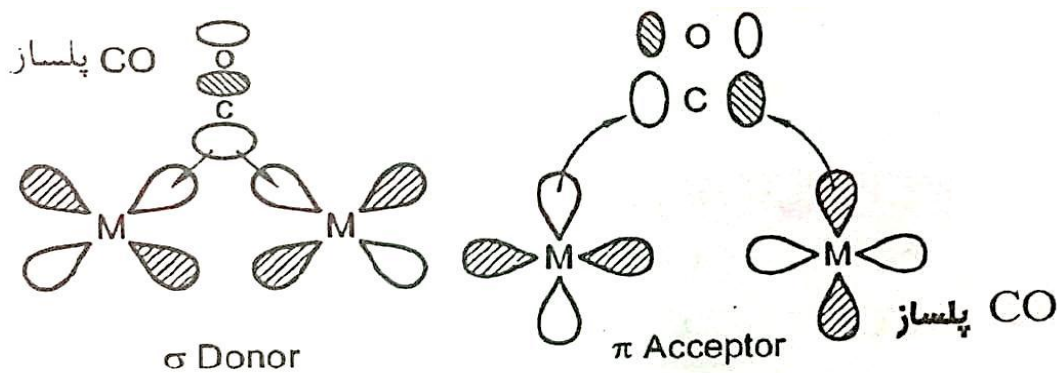
- ❖ طول پیوند M-C در فلز کربونیلها باید از مجموع شعاع های کووالانسی برآورد شده یک پیوند ساده کربن-فلز کوتاهتر باشد زیرا این پیوند ماهیت دوگانه دارد. ضمن اینکه طول پیوند CO در مقایسه با CO آزاد بیشتر است و فرکانس کششی زیر قرمز آن از CO آزاد کمتر است زیرا CO در کربونیلها پیوند دوگانه و در CO آزاد پیوند سه گانه دارد.
- ❖ با افزایش بار منفی روی کمپلکس، امکان انتقال الکترون از فلز به اوربیتال ضدپیوندی کربونیل و میزان همپوشانی  $[M(d\pi)-CO(\pi^*)]$  زیاد می شود و در نتیجه پیوند M-C قویتر، فرکانس کششی آن بیشتر و پیوند CO سست تر و فرکانس کششی آن کمتر خواهد شد.
- ❖ افزایش بار مثبت روی کمپلکس نیز موجب کاهش همپوشانی  $\pi$  شده و در نتیجه پیوند CO قویتر و فرکانس کششی آن بیشتر خواهد شد چرا که امکان انتقال الکترون به اوربیتال  $\pi^*$  ضدپیوندی کربونیل کمتر می شود.
- ❖ وجود لیگاندهای متفاوت با کربونیل در یک کمپلکس نیز روی قدرت پیوند CO اثر می گذارد.
- ❖ در یک کمپلکس لیگاندهایی که در موقعیت ترانس نسبت به یکدیگر قرار گرفته اند، برای الکترونهاى اوربیتالهای d فلز و تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی با یکدیگر رقابت می کنند و موجب تضعیف هم می شوند. به همین دلیل دو گروه CO که به یک اتم مرکزی متصل هستند و وضعیت ترانس نسبت به یکدیگر دارند، یکدیگر را تضعیف می کنند. با جایگزینی یک گروه CO با لیگاندی که پذیرنده  $\pi$  ضعیف تری است پیوند M-C در موقعیت ترانس قویتر و پیوند CO ضعیف تر شده و فرکانس آن کاهش می یابد.
- ❖ گروه کربونیل با پیوند سه گانه  $[C \equiv O:]$  می تواند به عنوان لیگاند انتهایی به اتم فلز متصل شود که در این حالت دهنده یک جفت الکترون است.
- ❖ اگر گروه CO بصورت لیگاند پلساز بین دو اتم فلز قرار گیرد، به هر اتم فلز فقط یک الکترون می دهد.



❖ بدلیل ماهیت دوگانه پیوند CO در حالت پل، فرکانس کششی IR آن از CO انتهایی کمتر است.

❖ پس با مشخص کردن محل شدت جذب ها در طیف سنجی زیر قرمز می توان به وجود گروههای CO انتهایی و پلسازی برد.

❖ در مواردیکه CO بین دو اتم فلز پل میزنند، هر دو فلز می توانند در دادن دانسیته الکترونی به اوربیتال  $\pi^*$  در CO شرکت داشته و موجب تضعیف پیوند CO شوند.



❖ ترتیب فرکانس ارتعاشی CO بصورت زیر است:

	CO آزاد: فرکانس کششی CO	CO انتهایی	$\mu_2$ -CO	$\mu_3$ -CO
			متقارن	متقارن
	$:\text{C}\equiv\text{O}:$	M-CO		
$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1730

همانطور که در بالا مشاهده می شود، برهمکنش سه اتم فلز با یک CO که پل سه گانه زده است ( $\mu_3$ -CO)

موجب تضعیف بیشتر پیوند CO و کاهش فرکانس کششی آن می شود.



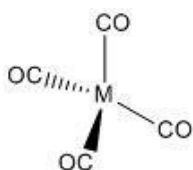
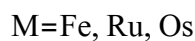
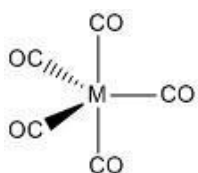
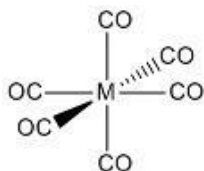
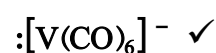
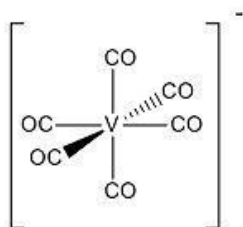
❖ تنها فلزهایی که یک اوربیتال خالی با سطح انرژی پایین برای پذیرش جفت الکترون سیگما و اوربیتالهای پر

برای دهندهی  $\pi$  داشته باشند می توانند کمپلکسهای فلز-کربونیل تشکیل دهند. برای مثال فلزهای گروه IB،

IIB و IIBB چنین کمپلکسهایی را تشکیل نمی دهند.

### فلز-کربونیلهای تک هسته ای

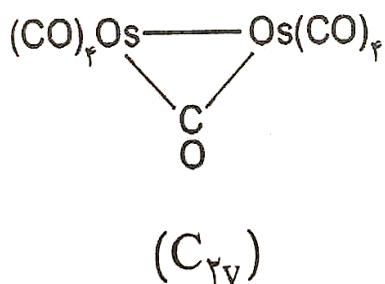
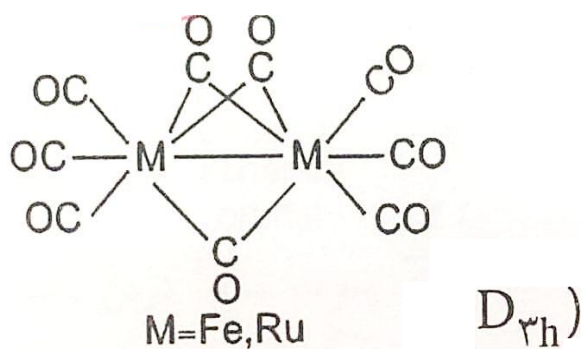
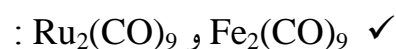
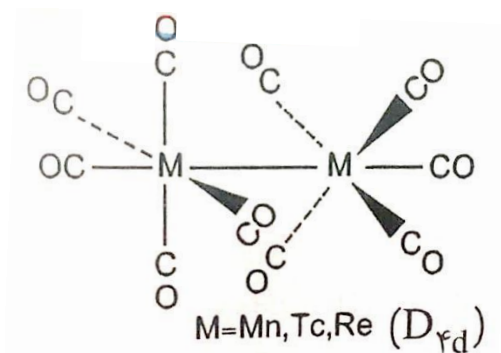
این دسته از فلز-کربونیلها تنها یک اتم مرکزی دارند:



### فلز-کربونیل‌های دو یا چند هسته‌ای

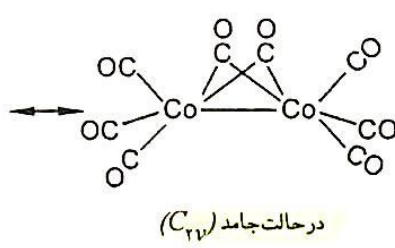
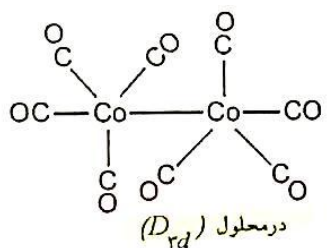
در یک گروه جدول تناوبی از بالا به پایین پایداری نسبی ساختارهای غیر پل دار افزایش می‌یابد. به بیان دیگر با بزرگتر شدن اندازه اتمهای فلز ساختارهای غیر پل دار برتری می‌یابند.

به مثالهای زیر توجه کنید:

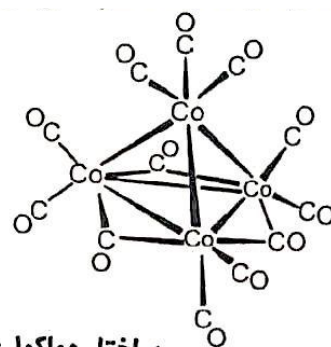
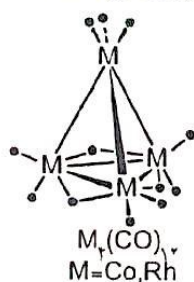
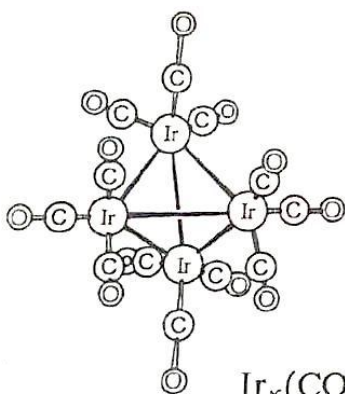
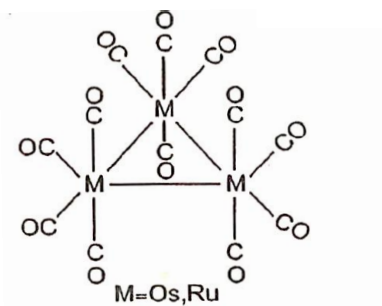
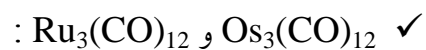
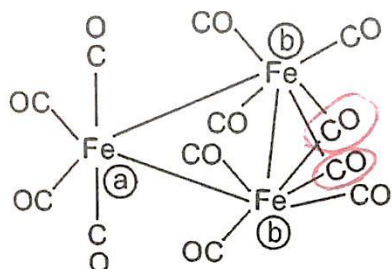




Co	۹
انتهایی ۴CO	۸
Co-Co	۱
	<hr/>
	۱۸

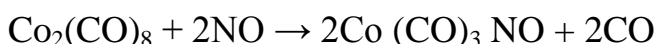
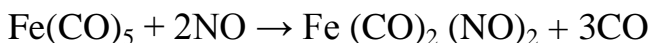


Co	۹
انتهایی ۳CO	۶
پل ۲CO	۲
Co-Co	۱
	<hr/>
	۱۸



ساختار مولکولی کمپلکسهای  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  و  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  و  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

نکته بسیار مهم: لیگاند CO در فلز کربونیلها می تواند بوسیله NO جابجا شود. هر دو مولکول NO می تواند جایگزین سه مولکول CO شود. مانند:



### نیتروزیلهای فلزی

- ❖ اگر NO در نقش یک لیگاند با اتم مرکزی پیوند برقرار کند نیتروزیلهای فلزی تشکیل می شوند.
- ❖ مولکول NO در فرم خطی M-NO دهنده سه الکترونی و در فرم خمیده M-NO دهنده تک الکترونی است.
- ❖ گروههای پلساز NO دهنده سه الکترون هستند و الکترون اضافی برای تشکیل دو پیوند ساده N-M توسط یکی از اتمهای فلز تامین می شود.
- ❖ لیگاند NO می تواند بصورت کاتیونی، آنیونی و یا خنثی در ترکیب شرکت کند اما بطور معمول در شمارش الکترونها به روش A بصورت  $\text{NO}^+$  و دهنده دو الکترونی و در شمارش روش B بصورت خنثی، خطی و دهنده سه الکترونی در نظر گرفته می شود.
- ❖ لیگاند NO قدرت  $\pi$  پذیری بسیار بالایی دارد. فرکانس ارتعاشی کششی NO خطی بیشتر از NO خمیده و NO خمیده بیشتر از NO آزاد است.

	خطی	خمیده
M-N-O زاویه	$165^\circ - 180^\circ$	$119^\circ - 140^\circ$
$\nu(\text{N-O})$ در مولکولهای خنثی	$1610 - 1830 \text{ cm}^{-1}$	$1520 - 1720 \text{ cm}^{-1}$
تعداد الکترونهايي که می دهد	$2(\text{as NO}^+)$ $3(\text{as neutral NO})$	$2(\text{as NO}^-)$ $1(\text{as neutral NO})$

NO خطی و خمیده

## لیگاندهای دیگر

✓ CS و CSe در تشکیل پیوند مشابه با CO هستند. این لیگاندها به عنوان دهنده  $\sigma$  و پذیرنده  $\pi$  عمل می کند و به فلزات بصورت انتهایی و پل متصل می شود. لیگاند CS معمولاً بعنوان دهنده  $\sigma$  و پذیرنده  $\pi$  قویتری نسبت به CO عمل می کند.

✓ لیگاند سیانید  $\text{CN}^-$  دهنده  $\sigma$  قویتر و پذیرنده  $\pi$  ضعیفتری از CO است. این لیگاند بعنوان دهنده  $\sigma$  خوب با یونهای فلزات دارای بار الکتریکی مثبت، شدیداً برهمکنش می دهد و بعنوان پذیرنده  $\pi$  ضعیف (به دلیل بار الکتریکی منفی  $\text{CN}^-$ ) قادر است تا فلزات در حالت اکسایش پایین را پایدار نماید. لیگاند سیانید برخلاف اکثر لیگاندهای آلی که با فلزات در حالتهای اکسایش پایین پیوند می دهند، براحتی با فلزات با حالتهای اکسایش بالاتر نیز ترکیب پایدار تشکیل می دهد.

✓ لیگاند  $\text{N}_2$  در مقایسه با CO، سیگما دهنده و  $\pi$  پذیر ضعیف تری است و کمپلکس های آن پایداری کمتری نسبت به کمپلکسهای CO دارند.

✓ لیگاند NS از نظر قابلیت پذیرندگی  $\pi$  به اندازه CO است.

✓ لیگاندهای زیر هم الکترون با CO و پذیرنده  $\pi$  هستند و به همین دلیل  $\pi$ -اسید نامیده می شوند:



## نکات مهم:

❖ فرکانس کششی پیوند لیگاند- فلز در کمپلکس به موقعیت لیگاند (اتتهایی یا پلساز)، ماهیت اتم مرکزی (بار الکتریکی آن) و به ماهیت لیگاند بستگی دارد.

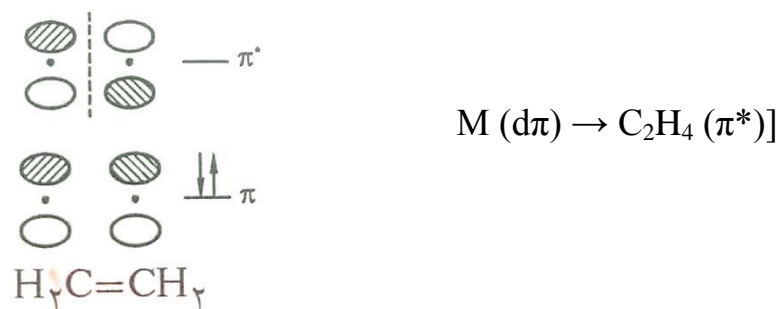
❖ هر چه بار الکتریکی یا عدد اکسایش اتم مرکزی مثبت تر باشد، امکان تشکیل پیوند دوگانه فلز- لیگاند (پیوند  $\pi$  برگشتی) کمتر شده و فرکانس کششی پیوند لیگاند-فلز کاهش می یابد.

❖ هر چه خصلت  $\pi$ -اسیدی لیگاندها بیشتر باشد، الکترونهاى اتم مرکزی را بیشتر به سمت خودکشیده و فرکانس کششی پیوند M-L افزایش می یابد.

❖ ارتعاش کششی  $N_2$  کوئوردینه شده در انرژی پایینتری نسبت به  $N_2$  آزاد ظاهر می شود.

## لیگاندهای آلکن

لیگاندهایی که پیوند  $\pi$  دارند مانند  $H_2C=CH_2$ ، می توانند به عنوان یک لیگاند دهنده  $\sigma$  عمل کرده و زوج الکترون  $\pi$  خود را به اتم مرکزی واگذار کنند. این ترکیب ها، کمپلکس های  $\pi$  نامیده می شوند. نمک زایس مهمترین کمپلکس آلی فلزی با لیگاند آلکن است. در این کمپلکس، همپوشانی  $\sigma$  بین جفت الکترون پیوندی  $\pi$  اتیلن و یک اوربیتال خالی فلز انجام می گیرد. علاوه بر این یک پیوند برگشتی  $\pi$  نیز بین اوربیتال پر فلز و اوربیتال خالی  $\pi^*$  اتیلن بوجود می آید.

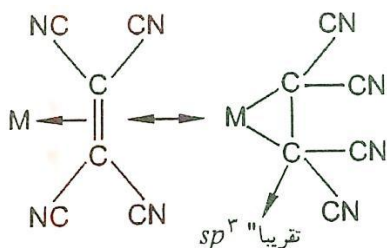


- طول پیوند C-C در اتیلن آزاد (133/7 pm) از طول پیوند C-C در اتیلن کوئوردینه شده در نمک زایس (pm) 137/5) کوتاهتر است زیرا اتیلن دانسیته الکترونی  $\pi$  یعنی پیوندی خود را از طریق دهنده گی سیگما به فلز می دهد و بطور همزمان دانسیته الکترونی را از یک اوربیتال d فلز و از طریق پیوند  $\pi$  برگشتی به اوربیتال مولکولی ضدپیوندی  $\pi^*$  خود می پذیرد. کاهش دانسیته الکترون از اوربیتال مولکولی و پیوندی و افزایش دانسیته

الکترون در اوربیتال مولکولی ضدپیوندی (بده و بستان)، هر دو سبب تضعیف پیوند C-C و افزایش طول آن می شوند.

- خصلت دهندگی سیگما و  $\pi$  پذیری در کمپلکس های آلکن تحت تاثیر گروههای استخلافی قرار دارد. برای مثال قدرت  $\pi$  پذیری لیگاند تتراسیانواتن  $(CN)_2C=C(CN)_2$  بسیار بیشتر از سیگما دهندگی آن است زیرا  $CN^-$  یک گروه شدیداً الکترون کشنده است و باعث می شود لیگاند راحت تر الکترونهاي d فلز را در اوربیتال  $\pi^*$  خود بپذیرد.

- هر چه اتم مرکزی در کمپلکس پراالکترون تر باشد و یا لیگاند بدلیل وجود استخلافهای الکترون کشنده، پذیرنده  $\pi$  قویتری باشد، پیوند  $\pi$  برگشتی قویتر شده، استخلاف های آلکن از فلز دور می شوند و طول پیوند C-C در لیگاند به پیوند ساده نزدیکتر می شود، در اینصورت فلز-حلقه با پیوند نزدیک به ساده بوجود می آید و حلقه سه ضلعی ایجاد می شود. در واقع در کمپلکسهایی که گونه هایی مانند  $F_2C=F_2C$  و  $(CN)_2C=C(CN)_2$  حضور دارند، بدلیل تاثیر زیاد پیوند برگشتی  $\pi$ ، هیبرید اتمهای کربن تقریباً  $sp^3$  است.



## تعریف لیگاند

لیگاند یک گونه شیمیایی (یون یا مولکول) است که جفت الکترون ناپیوندی خود را از طریق پیوند داتیو به اتم مرکزی واگذار می کند.

- ❖ لیگاندی که دارای یک اتم کوئوردینه شونده باشد لیگاند یک دندانه، لیگاندی که دارای دو اتم کوئوردینه شونده باشد لیگاند دو دندانه و ... و بطور کلی لیگاندی که دارای بیش از یک اتم کوئوردینه دهنده باشد لیگاند چند دندانه نامیده می شود.
- ❖ لیگاندی که چند اتم کوئوردیناسیون دهنده دارند و در آن واحد (همزمان) از دو یا چند محل به اتم مرکزی متصل می شوند کی لیت نام دارند.
- ❖ لیگاندهای یک دندانه ای که دارای دو سر کوئوردیناسیون دهنده هستند (مانند لیگاند  $\text{NO}_2^-$  که به دو صورت  $\text{ONO}$ - (نیترو) و  $\text{NO}_2^-$  (نیترو) می تواند با اتم مرکزی تشکیل پیوند دهد) را اصطلاحاً دو سر دندانه می نامند. نکته مهمی که وجود دارد این است که این لیگاندها در انجام واکنش تنها از یک سمت به اتم مرکزی متصل می شوند و در شرایط مناسب می توانند در نقش گروه پلساز نیز عمل می کنند.

### لیگاندهای یک دندانه

فرمول	نام لیگاند	فرمول	نام لیگاند
$\text{S}_2^{2-}$	دی سولفیدو	$\text{H}^-$	هیدریدو
$\text{HS}^-$	مرکاپتو	$\text{F}^-$	فلوریدو
$\text{OH}^-$	هیدروکسو	$\text{Cl}^-$	کلرو
$\text{CN}^-$	سیانو	$\text{Br}^-$	برومو
$\text{NC}^-$	ایزوسیانو	$\text{I}^-$	یدو
$\text{CO}$	کربونیل	$\text{I}_3^-$	تری یدو
$\text{SCN}^-$	تیوسیاناتو	$\text{O}_2^{2-}$	اکسو
$\text{NCS}^-$	ایزوتیوسیاناتو	$\text{O}_2^{2-}$	پراکسو
$\text{H}_2\text{O}$	اکوا	$\text{O}_2^-$	سوپر اکسو
$\text{NCO}^-$	سیاناتو	$\text{O}_2$	دی اکسیژن
$\text{OCN}^-$	ایزوسیاناتو	$\text{O}_2^-$	اوزونیدو
$\text{CNO}^-$	فولمیناتو	$\text{N}_3^{3-}$	نیتريدو
$\text{ONC}^-$	ایزوفولمیناتو	$\text{N}_3^-$	آزیدو
$\text{CH}_3\text{O}^-$	متوکسویامتاتولاتو	$\text{N}_2$	دی نیتروژن
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	استاتو	$\text{NH}_2^-$	آمیدو
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	پیریدین	$\text{NH}^{2-}$	ایمیدو
$\text{C}_2\text{H}_4$	اتیلن	$\text{NHOH}^-$	هیدروکسیل آمیدو
$\text{R}_2\text{S}$	سولفید آلکیل	$\text{N}_2\text{H}_2^-$	هیدرازیدو
$\text{R}_3\text{N}$	تری آلکیل آمین	$\text{NH}_3$	امین (۱)



### ادامه لیگاندهای یک دندانه

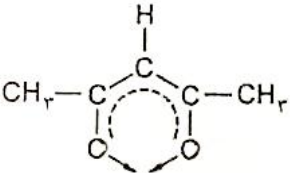
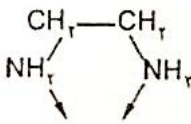
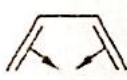
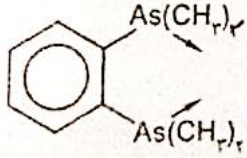
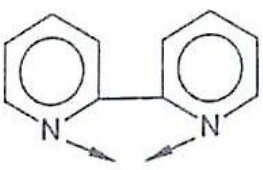
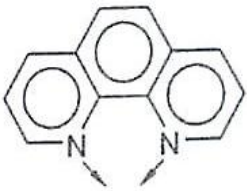
فرمول	نام لیگاند	فرمول	نام لیگاند
$R_3P$	تری آلکیل فسفین	NO	نیتروزیل
$AsR_3$	تری آلکیل آرسین	$\left. \begin{matrix} NO_2^- \\ NO_2^- \end{matrix} \right\}$	نیتریل نیتریتو
$AsO_3^{3-}$	آرسنیتو	$P^{3-}$	فسفیدو
$CH_3NH_2$	متیل آمین	$C_2^{2-}$	استیلیدو
$(C_2H_5)_2O$	دی اتیل اتر	$Se^{2-}$	سلنیدو (سلنو)
$(NH_2)_2CO$	اوره	$S^{2-}$	تیو (سولفیدو)
$(NH_2)_2CS$	تیواوره	$CH_3S^-$	متیل تیو

**نکته مهم:** لیگاندهای دو دندانه لیگاندهایی هستند که دارای دو سر الکترون دهنده هستند.

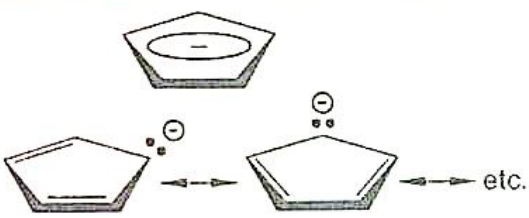

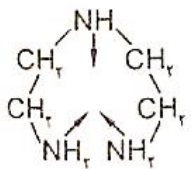
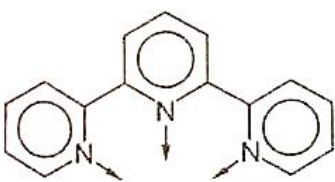
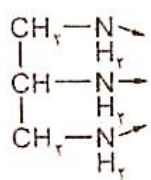
### لیگاندهای دو دندانه

ساختار	نام لیگاند
	نیتراتو ( $NO_3^-$ )
	کربناتو ( $CO_3^{2-}$ )
	سولفاتو ( $SO_4^{2-}$ )
	تیوسولفاتو ( $S_4O_6^{2-}$ )
	اکسالاتو ( $C_2O_4^{2-}$ (ox <sup>2-</sup> ))
	گلیسیناتو (gly)

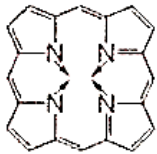
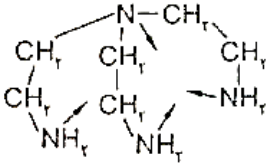
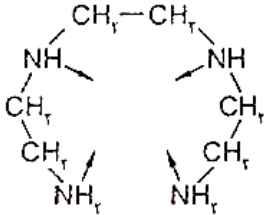
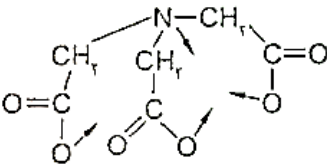
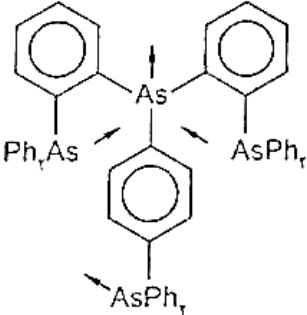
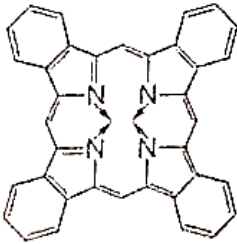
## ادامه لیگاندهای دو دندانه

ساختار	نام لیگاند
	استیل استوناتو (acac)
	اتیلن دی آمین (en)
$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	تری متیلن دی آمین (tn)
	سیس-یوتادی ان
	اورتو-فنیلن بیس (دی متیل آرسین) (diars)
	۲،۲'-بی پیریدین (bpy) (دی پیریدین)
	۱،۱۰-فنانترولین (phen)

### لیگاندهای سه دندانه

ساختار	نام لیگاند
	<p>آنیون سیکلوپنتادی انیل (<math>C_5H_5^-</math>)</p>
	<p>بنزن (bz)</p>
	<p>دی اتیلن تری آمین (dien)</p>
	<p>ترپیریدیل (terpy)</p>
	<p>۱، ۲، ۳-تری آمینو پروپان (tap)</p>

### لیگاندهای چهاردندانه

ساختار	نام لیگاند
$N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ 	تریس ۲-دی فنیل فسفینواتیل (آمین) (tpn)  پورفیرین
	تریس ۲-آمینواتیل آمین (tren) (تری آمینو تری اتیلن آمین)
	تری اتیلن تترا آمین (trien)
	نیتریلو تری استاتو (nta)
	تریس ۲-دی فنیل آرسینو فنیل (QAS) آرسین
	فنالوسیانین (pc)

## نامگذاری کمپلکس های معدنی

در نامگذاری کمپلکس ها باید مشخص نمود که ترکیب کوئوردیناسیون مورد نظر مولکولی (غیر یونی) یا یونی (کاتیون و آنیون) است.

### الف: نامگذاری کمپلکسهای مولکولی

در این نامگذاری، ابتدا نام لیگاند (بدون توجه به ماهیت آنها) به ترتیب حروف الفبای لاتین (در صورت یکسان بودن حرف اول، حرف دوم در نظر گرفته شود) و سپس نام اتم مرکزی آورده می شود.

❖ در روش استاک بعد از نام اتم مرکزی، عدد اکسایش آن با عدد رومی نوشته می شود.

❖ در روش ایونس - باست بار الکتریکی کمپلکس با عدد معمولی و در داخل پرانتز نوشته می شود (عدد صفر در

اغلب موارد نوشته نمی شود).



bromopentacarbonylrhenium(I)

bromopentacarbonylrhenium(۰)

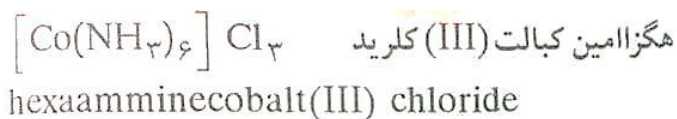
روش استاک: بروموپنتاکربونیل رنیم (I)

روش ایونس - باست: بروموپنتاکربونیل رنیم (۰)

### ب: نامگذاری کمپلکس های یونی

در این نامگذاری، ابتدا نام کاتیون و سپس نام آنیون آورده می شود. بقیه مراحل نامگذاری مشابه مراحل اولی است که در مورد کمپلکس های مولکولی ذکر شد. لازم به ذکر است که در کمپلکسهای کاتیونی نام اتم مرکزی بدون تغییر آورده می شود ولی در کمپلکسهای آنیونی لفظ "آت" به آخر نام فلز اضافه می شود.

**نکته مهم:** در نامگذاری، تعداد زوج یونهایی که برای خنثی کردن کمپلکس آورده می شوند با پیشوندهای یونانی مشخص نمی شود (برای مثال در نامگذاری کمپلکس زیر، تری کلرید نوشته نمی شود).



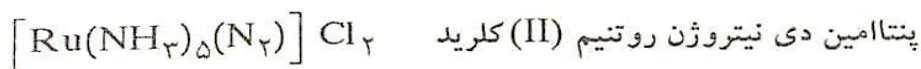
$[Mo(CN)_8]^{3-}$	یون اکتاسیانومولیدات (V)
$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	یون هگزانیتروکبالتات (III)
$[Co(NH_2)_2(NH_3)_4]^+$	یون دی آمیدو تتراامین کبالت (III)

در نامگذاری کمپلکسهای معدنی باید به نکات زیر توجه کرد:

۱) اگر تعداد یک لیگاند در کمپلکس دو، سه، چهار، پنج یا شش باشد به ترتیب از پیشوندهای یونانی دی، تری، تترا، پنتا و هگزا استفاده می شود.

پیشوندهای یونانی

بیس	دی	۲
تریس	تری	۳
تتراکیس	تترا	۴
پنتاکیس	پنتا	۵
هگزاکیس	هگزا	۶
هپتاکیس	هپتا	۷
اکتاکیس	اکتا	۸
نناکیس	ننا	۹
دکاکیس	دکا	۱۰



۲) در انتهای نام لیگاندهایی که بار منفی دارند لفظ "و" آورده می شود مانند  $H^-$  که هیدریدو نامیده می شود. لیگاندهای خشی بطور معمول بدون تغییر می مانند مثل:  $C_5H_5N$  که پیریدین خوانده می شود.

**نکته مهم:** استثنای که در مورد بالا وجود دارد شامل: آب، آمونیاک، CO و NO که در نقش لیگاندهای خشی به ترتیب آکوا (aqua)، آمین (ammine)، کربونیل و نیتروزیل خوانده می شوند.

تتراکربونیل هیدرید و رودیم (I)  $HRh(CO)_4$

$K_2 [OsCl_5N]$	پنتاسیم پنتا کلرو نیتریدو اسمات (VI)
$K [Co(CN)(CO)_2(NO)]$	پنتاسیم دی کربونیل سیانو نیتروزیل کبالتات (۰)
$PtCl_2(NH_3)(C_2H_4)$	امین دی کلرو (اتیلن) پلاتین (II)
$[Cr(H_2O)_6] Cl_3$	هگزاااکواکروم (III) کلرید

۳) در مورد لیگاندهایی که محللهای اتصال متفاوتی دارند، ابتدا نام لیگاند و سپس اتم کوئوردینه شونده ذکر می شود. برای مثال، گلیسین-N و گلیسین-O به ترتیب بیانگر کوئوردینه شدن گلیسین از سر نیتروژن و اکسیژن به اتم مرکزی است.

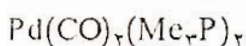
**نکته مهم:** برخی از لیگاندهای دو سر دندانه ای با اسامی خاص نامیده می شوند:

$SCN^-$ تیوسیاناتو	$NO_2^-$ نیترو (نیترو-N)	$CN^-$ سیانو
$NCS^-$ ایزو تیوسیاناتو	$ONO$ نیتريتو (نیترو-O)	$NC^-$ ایزوسیانو

$[Co(NH_3)_5NO_2] SO_4$	پنتامین نیترو-N- کبالت (III) سولفات (پنتامین نیترو کبالت (III) سولفات)
$[Co(NH_3)_5ONO] SO_4$	پنتامین نیترو-O- کبالت (III) سولفات (پنتامین نیتريتو کبالت (III) سولفات)
$[Co(NCS)(NH_3)_5] Cl_2$	پنتامین ایزو تیوسیاناتو کبالت (III) کلرید
$[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$	یون پنتا سیانو نیتروزیل فرات (III)

۴) در صورتیکه لیگاند پیشوند عددی داشته باشد، نام لیگاند بدون توجه به این پیشوند و تنها بر اساس حرف اول نام آن به ترتیب حروف الفبایی نوشته می شود. برای مثال در گونه تری فنیل فسفین (triphenylphosphine) حرف اول لیگاند p می باشد.

**بیس (تری فنیل فسفین) دی تیوکربونیل نیکل**  $Ni(CS)_2(Ph_3P)_2$



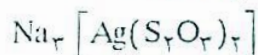
دی کربونیل بیس (تری متیل فسفین) پالادیم

**نکته:** استفاده از پرانتز برای لیگاندهایی که پیشوند عددی داشته باشند ضروری است و در صورتی که دو یا چند پیوند عددی در کنار هم قرار گیرد ابتدا از پرانتز، سپس از گروه و بعد از آکلاد استفاده می شود  $\{ [ ( ) ] \}$ .

۵) در صورتیکه نام لیگاند پیچیده و یا چند بخشی باشد و یا در نام آن پیشوندهای عددی دی، تری و ... بکاررفته باشد، از پیشوندهای ترکیبی بیس، تریس، تتراکیس، پنناکیس، هگزاکیس و ... برای ذکر تعداد این نوع لیگاندها استفاده می شود.



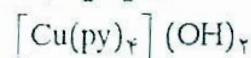
دی کلرو بیس (متیل آمین) مس (II)



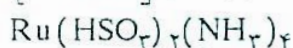
سدیم بیس (تیوسولفاتو) آرژنات (I)



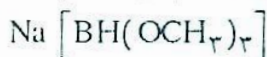
بیس (سیکلو پنتادی انیل) نیکل (II)



تتراکیس (پیریدین) مس (II) هیدروکساید



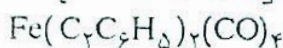
تترا آمین بیس (هیدروژن سولفیتو) روتنیم (II)



سدیم هیدریدو تریس (متوکسی) بورات (III)



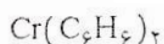
پتاسیم تتراکیس (فنیل اتینیل) نیکلات



تتراکربونیل بیس (فنیل اتینیل) آهن (II)

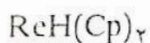
۶) اگر لیگاند یک ترکیب آلی سیر نشده باشد و الکترونهای  $\pi$  آن به اتم مرکزی متصل باشند پیش از نام لیگاند پیشوند  $\eta$  (اتا یا هاپتو) با اندیس بالا که معرف تعداد اتمهای متصل شده لیگاند می باشد، بکار می رود.





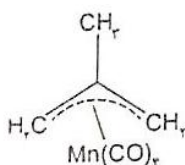
بیس ( $\eta^6$ -بنزن) کروم

یا به اختصار بیس ( $\eta$ -بنزن) کروم یا بیس (بنزن) کروم



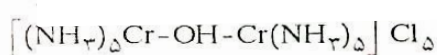
بیس ( $\eta^5$ -سیکلو پنتادی انیل) هیدریدورنیم (III)

**نکته:** چنانچه تمامی الکترونهاي  $\pi$  لیگاند آلی سیر نشده به اتم مرکزی متصل نشده باشد، تعداد اتمهای کوئوردیناسیون دهنده باید با اعدادی که مشخص کننده محل اتصال اتمها هستند و پیش از علامت  $\eta$  آورده می شوند، مشخص شود.

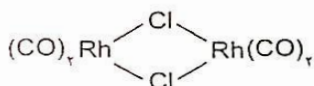


تتراکربونیل [ ۱ - ۳ - ۱۱ - ۲ - متیل آلایل ] منگنز (I)

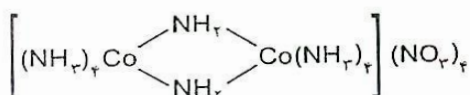
(۷) لیگاندهای پلساز می توانند بین دو مرکز قرار گرفته و کمپلکسهای دو یا چند هسته ای تشکیل دهند. در نامگذاری این کمپلکسها ابتدا نام لیگاند پلساز و سپس نام لیگاندهای دیگر به ترتیب الفبایی ذکر می شود. برای مشخص نمودن لیگاند پلساز، قبل از نام آن حرف یونانی  $\mu$  آورده می شود که با یک خط تیره از نام لیگاند جدا می شود. چنانچه دو یا چند لیگاند پلساز از یک نوع در کمپلکس وجود داشته باشد از پیشوندهای  $\mu$ -di یا  $\mu$ -bis و ... استفاده می شود.



[  $\mu$ -هیدروکسو-بیس (پنتاآمین کروم (III)) ] کلرید

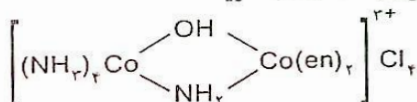


دی -  $\mu$ -کلرو بیس [ دی کربونیل رودیم (I) ]

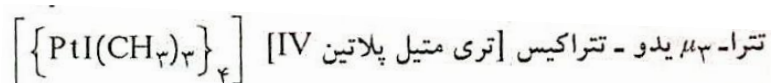
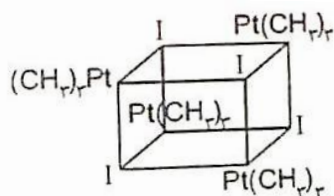


دی -  $\mu$ -آمیدو بیس [ تتراآمین کبالت (III) ] نترات

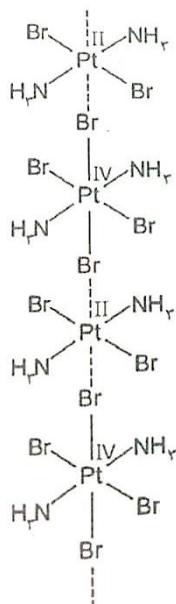
$\mu$ -آمیدو -  $\mu$ -هیدرو کسو تتراآمین کبالت (III) بیس (اتیلن دی آمین) کبالت (III) کلرید



**نکته:** اگر بیش از دو اتم مرکزی به یک گروه پلساز متصل باشد، تعداد بصورت زیروند عددی به  $\mu$  اضافه می شود.

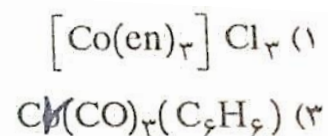
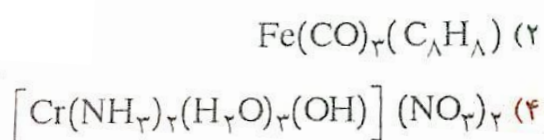


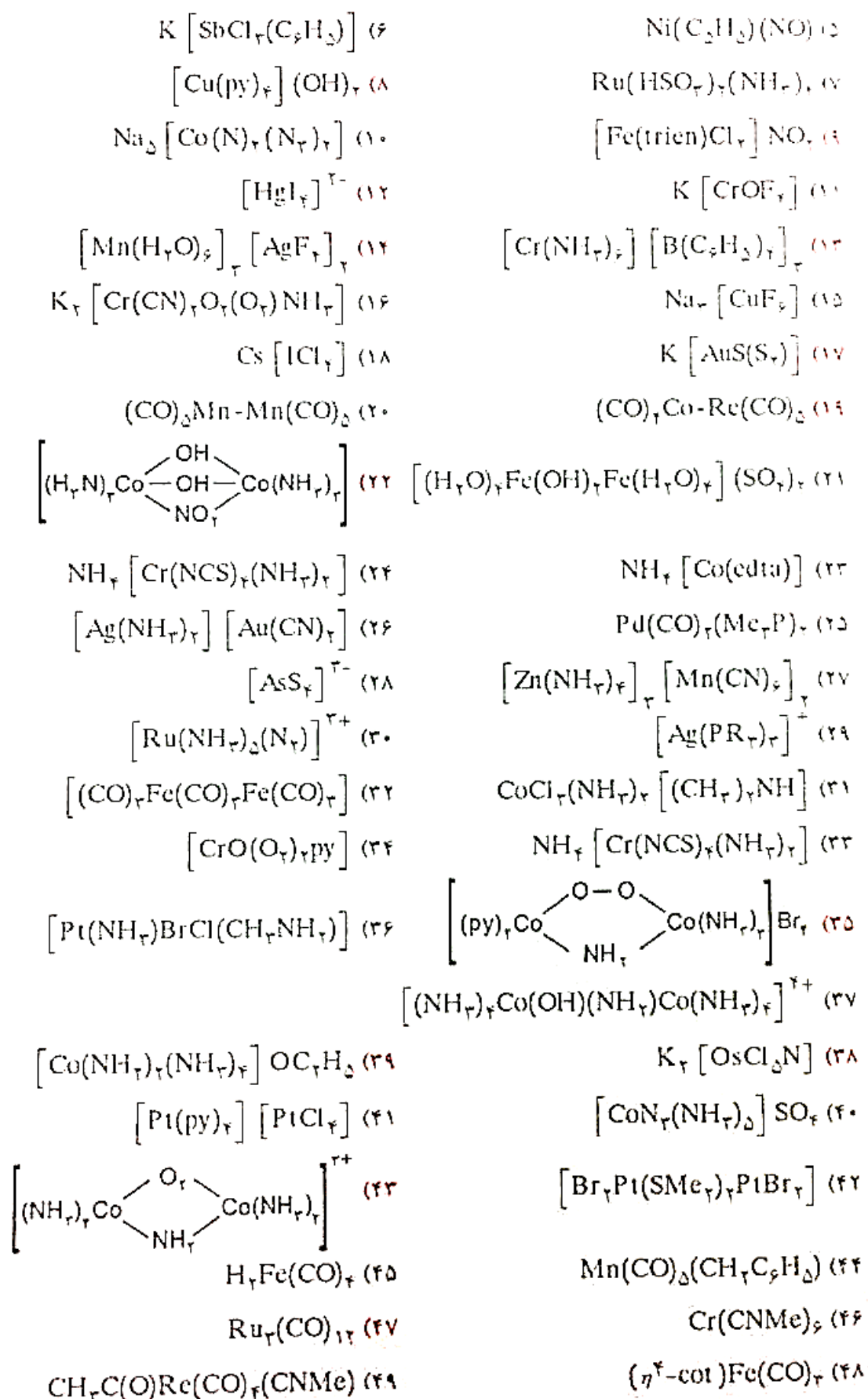
۸) در نامگذاری ترکیبهای پلیمری کوئوردینه شده از پیشوند کاتنا (catena) استفاده می شود.



کاتنا - دی آمین -  $\mu$  برومو - دی برومو پلاتین (II و IV)

**سوال ۲:** نام کمپلکس های زیر را به هر دو روش بنویسید:





**پاسخ:**

- (۱) تریس (اتیلن دی آمین) کبالت (III) کلرید  
(۳)  $\eta^6$ - بنزن) تری کربونیل کروم  
(۵) سیکلو پنتا دی انیل) نیتروزیل نیکل  
(۷) تترا آمین بیس (هیدروژن سولفید) روتنیم (II)  
(۹) دی کلرو (تری اتیلن تترا آمین) آهن (III) نیتريت  
(۱۱) پتاسیم تترا فلورو اکسو کرومات (V)  
(۱۳) هگز آمین کروم (III) تترا فنیل بورات  
(۱۵) سدیم هگز فلورو بورات (III)  
(۱۷) پتاسیم (دی سولفید) تیو اورات (III)  
(۱۹) پنتا کربونیل (تترا کربونیل کبالت) رنیم  
(۲۱) دی -  $\mu$  - هیدروکسویس [تترا کو آهن (III)] سولفات  
(۲۲) یون هگز آمین - دی -  $\mu$  - هیدروکسو -  $\mu$  - نیتريت (N,O) - دی کبالت (III)  
(۲۳) آمونیوم اتیلن دی آمین تترا استانو کبالتات (III)  
(۲۴) آمونیوم دی آمین تترا کس (ایزو سیاناتو) کرومات (III)  
(۲۵) دی کربونیل بیس (تری متیل فسفین) پالادیم  
(۲۷) تترا آمین روی هگزاسیانو منگنات (III)  
(۲۹) یون تریس (تری فنیل فسفین) نقره (I)  
(۳۱) دی آمین تری کلرو (دی متیل آمین) کبالت (III)  
(۳۲) تری  $\mu$  - کربونیل بیس [تری کربونیل آهن]  
(۳۳) آمونیوم دی آمین تترا کس (ایزو سیاناتو) کرومات (III)  
(۳۴) دی پراکسو اکسو پیریدین کروم (VI)  
(۳۵) تترا کس (پیریدین) کبالت (III) -  $\mu$  - آمیدو -  $\mu$  - سوپراکسو تترا آمین کبالت (III) بر مید  
(۳۶) آمین برومو کلرو متیل آمین پلاتین (II)  
(۳۷)  $\mu$  - آمیدو -  $\mu$  - هیدروکسو بیس (تترا آمین کبالت (III))  
(۳۸) پتاسیم پنتا کلرو نیتريدو اسمات (VI)  
(۳۹) دی آمیدو تترا آمین کبالت (III) اتوکسید  
(۴۰) پنتا آمین آزیدو کبالت (III) سولفات  
(۴۱) تترا کس (پیریدین) پلاتین (II) تترا کلرو پلاتینات (II)  
(۴۲) بیس ( $\mu$  - دی متیل سولفید) - بیس (دی برومو پلاتین (II))  
(۴۳)  $\mu$  - آمیدو -  $\mu$  - پروکسو بیس [تترا آمین کبالت (III)]  
(۴۴) بنزیل پنتا کربونیل منگنز (I)  
(۴۶) هگز اکس (متیل ایزو سیانید) کروم  
(۴۸) تری کربونیل ( $\eta^4$  - سیکلو اکتا تترا ان) آهن
- (۲) تری کربونیل (سیکلو اکتا تترا ان) آهن  
(۴) دی آمین تری اکوا هیدروکسو کروم (III) نیتريت  
(۶) پتاسیم تری کلرو فنیل آنتیمونات (III)  
(۸) تترا کس (پیریدین) مس (II) هیدروکسید  
(۱۰) سدیم دی آزیدو دی نیتريدو کبالتات (III)  
(۱۲) یون تترایدو مرکورات (II)  
(۱۴) هگز اکوا منگنز (II) تترا فلورو نورو آرژنات (I)  
(۱۶) پتاسیم آمین دی سیانو دی اکسو پروکسو کرومات (VI)  
(۱۸) سزیم تترا کلرویدات (III)  
(۲۰) بیس (پنتا کربونیل منگنز)
- (۴۵) تترا کربونیل دی هیدریدو آهن (II)  
(۴۷) دو دکا کربونیل تری روتنیم  
(۴۹) استیل تترا کربونیل (متیل ایزو سیانید) رنیم

**عدهای کوئوردیناسیون**

❖ در یک کمپلکس تعداد لیگاندهایی که در اطراف اتم مرکزی قرار دارند عدد کوئوردیناسیون نامیده می شوند.

❖ در کمپلکسهای معدنی عدهای کوئوردیناسیون ۴ و ۶ متداول ترین هستند.

❖ عددهای کوئوردیناسیون ۲، ۳، ۵ و ۷ کمیاب و عددهای کوئوردیناسیون ۱ و ۱۱ بسیار کم هستند.

❖ عددهای کوئوردیناسیون ۸، ۱۰ و ۱۲ متداولتر از موارد بالا هستند.

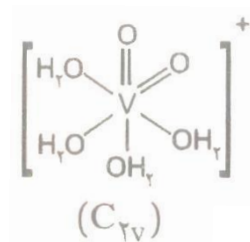
### عدد کوئوردیناسیون ۱

✓ کاتیون وانادیل  $VO^{2+}$  دارای عدد کوئوردیناسیون ۱ است.

✓ این ترکیب پایداری زیادی ندارد و در مجاورت آنیون استیل استونات (acac) به  $VO(acac)_2$  و در آب به

$[VO(H_2O)_5]^{2+}$  تبدیل می شود.

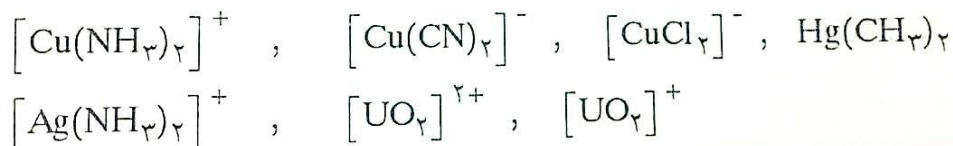
✓ در ترکیب  $[VO_2(H_2O)_4]^+$  دو اکسیژن نسبت به یکدیگر در موقعیت سیس قرار دارند.



### عدد کوئوردیناسیون ۲

• این عدد کوئوردیناسیون بطور عمده در کمپلکسهای کاتیونهای  $d^{10}$  مانند:  $Cu^+$ ،  $Ag^+$ ،  $Zn^{2+}$  و  $Hg^{2+}$  دیده

میشود. برخی از اکتیدها نیز این عدد کوئوردیناسیون را انتخاب می کنند. چند مثال از این عدد کوئوردیناسیون:



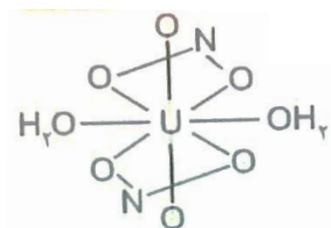
• هیبرید در این ترکیبها از نوع sp است اما به دلیل نزدیکی لایه d (n-1) به اوربیتالهای ns و np هیبرید sd نیز

امکان پذیر است.

**نکته مهم:** اوربیتال d که در این حالت در هیبریداسیون sd شرکت می کند اوربیتال  $d_{z^2}$  است زیرا بیشترین جهت گیری را دارد.

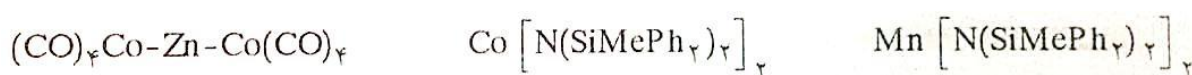
- ترکیب های خطی  $[UO_2]^+$  و  $[UO_2]^{2+}$  ناپایدار هستند و در مجاورت گونه های مختلف کمپلکس هایی با عدد کوئوردیناسیون بالاتر تشکیل می دهند. برای مثال:  $[UO_2]^{2+}$  در مجاورت نمک های نیتريت کمپلکس زیر را

تشکیل می دهد:

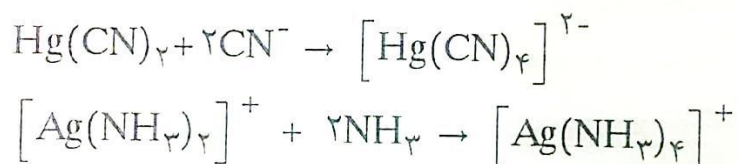


- بر خلاف  $VO_2^+$ ، در تمام کمپلکس های  $d^0$  بصورت  $AnO_2^{2+}$  (اکتید)  $An=U, Am, Pu, Np, \dots$ ، اتمهای اکسیژن بدلیل تاثیر شکل اوربیتال f در اکتیدها، بصورت خطی هستند و در موقعیت ترانس نسبت به یکدیگر قرار دارند.

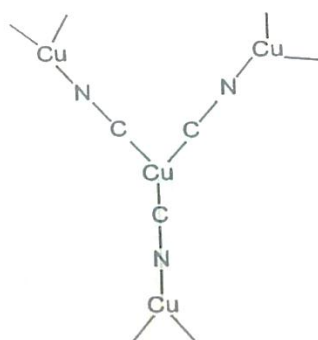
**نکته مهم:** برای لیگاندهای بسیار حجیم، احتمال وجود عدد کوئوردیناسیون ۲ زیاد است. برای مثال:



- برخی از کمپلکسها با عدد کوئوردیناسیون ۲ می توانند با لیگاندهای اضافی، کمپلکسهایی با عدد کوئوردیناسیون بالاتر و پایدارتر تشکیل دهند. مانند:



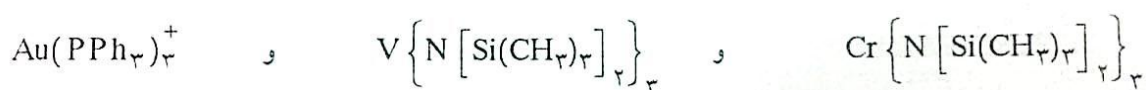
➤ در ترکیب  $K [Cu(CN)_2]$ ، مس عدد کوئوردیناسیون ۳ دارد.



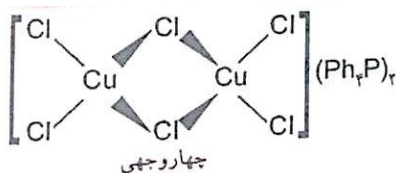
### عدد کوئوردیناسیون ۳

➤ این عدد کوئوردیناسیون کمیاب است و در کمپلکسهای کاتیونهای  $d^{10}$  مانند:  $Cu^+$ ،  $Au^+$ ،  $Hg^{2+}$  و ... دیده می شود.

➤ برای کمپلکسهای با لیگاندهای بسیار بزرگ نیز عدد کوئوردیناسیون ۳ دیده شده است. در این کمپلکسها بزرگی لیگاند نقش مهمی در پایداری دارد.



➤ این عدد کوئوردیناسیون در عناصر اصلی گروه سوم بیشتر بصورت دimer دیده می شود مانند  $Al_2Cl_6$ ، به همین ترتیب آنیون  $CuCl_3^-$  در نمکهای  $MCuCl_3$  بصورت دimer است. دimer  $CuCl_3^-$  با کاتیونهای بزرگ مانند:  $[Ph_4As]^+$  یا  $[Ph_4P]^+$  بصورت چهاروجهی است و با کاتیونهای کوچکی مانند  $K^+$ ،  $Li^+$  و  $NH_4^+$



ساختار مس، تقریباً شش کوئوردینه است.

### عدد کوئوردیناسیون ۴

❖ این عدد کوئوردیناسیون در شیمی ترکیبات کمپلکس بسیار مهم است و تعداد زیادی از کمپلکسهای فلزهای واسطه با این عدد کوئوردیناسیون تشکیل می شوند. این کمپلکسها بعد از کمپلکسهای هشت وجهی پایداری هستند و ایزومری نیز برای آنها مطرح است.

❖ دو ساختار اصلی این عدد کوئوردیناسیون، **چهاروجهی و مسطح مربعی** است. البته ساختارهای حدواسط نیز بسیار دیده شده اند مانند کمپلکسهای:  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ ،  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  و  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  که ساختاری حد واسط چهاروجهی و مربع مسطح دارند (ساختار چهاروجهی واپیچیده با تقارن  $D_{2d}$ ).

**نکته بسیار مهم:** هر چه لیگاندهای کمپلکس حجیم تر باشند و دافعه الکترواستاتیک بین آنها بیشتر باشد، برای کاهش ممانعت فضایی و پایداری سیستم تمایل به ساختار **چهاروجهی** بیشتر می شود. برای مثال: یون  $\text{Ni}^{2+}$  با  $\text{CN}^-$  کمپلکس مربع مسطح  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  و با لیگاندهای  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{Br}^-$  و  $\text{I}^-$  که حجیم هستند کمپلکس چهاروجهی تشکیل می دهد. البته فلزات سنگین تر و بزرگتر بدلیل ممانعت فضایی کمتر با هالیدها نیز کمپلکسهای مسطح مربعی تشکیل می دهند مانند  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  که مربع مسطح است.

❖ با افزایش قدرت بازی لیگاند و بار موثر هسته اتم مرکزی، تمایل به ساختار **سطح مربعی** بیشتر می شود. برای مثال لیگاند ضعیف  $\text{Cl}^-$  با  $\text{Pt}^{2+}$  (که بار موثر زیادی دارد) **کمپلکس سطح مربعی** و با  $\text{Co}^{2+}$  (که بار موثر هسته کمتری دارد) **کمپلکس چهاروجهی** تشکیل می دهد.

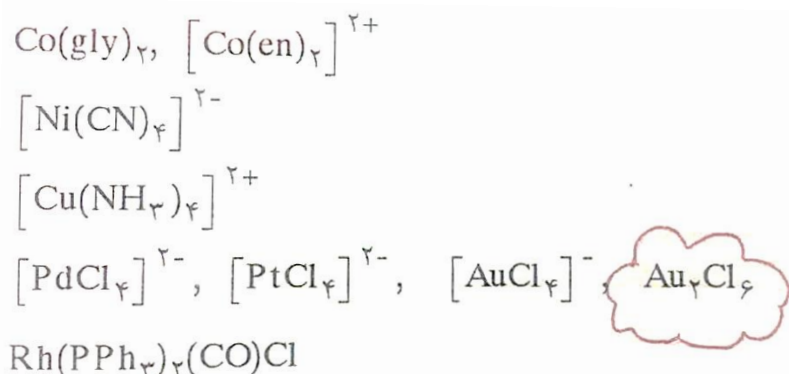
❖ لیگاندهای بزرگی مانند  $\text{Br}^-$ ،  $\text{I}^-$  و ... با کاتیونهای کوچک  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{B}^{3+}$ ،  $\text{Be}^{2+}$  و ... که آرایش الکترونی گاز بی اثر دارند و با کاتیونهای  $\text{Hg}^{2+}$ ،  $\text{Ga}^{3+}$ ،  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  که آرایش الکترونی شبه گاز بی اثر دارند کمپلکسهای چهاروجهی تشکیل می دهند. علاوه بر این یونهای فلزات واسطه که پایداری میدان بلور آنها مناسب ساختارهای دیگر نیست تمایل به تشکیل کمپلکسهای چهاروجهی دارند.

### کمپلکسهای مسطح مربعی

✓ این ساختار بیشتر در کمپلکسهای کاتیونهای  $d^8$  دوره پنجم و ششم مانند:  $\text{Au}^{3+}$ ،  $\text{Pd}^{2+}$ ،  $\text{Pt}^{2+}$ ،  $\text{Rh}^+$  و  $\text{Ir}^+$  دیده می شود. در بعضی موارد کاتیونهای  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ )،  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) و  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) نیز این ساختار را نشان می دهند.



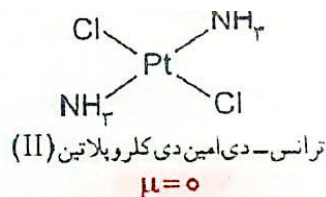
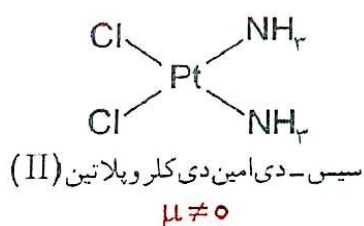
نمونه هایی از این کمپلکسها عبارتند از:



✓ در کمپلکس های **مسطح مربعی** هیبریداسیون اتم مرکزی  $dsp^2$  است و اوربیتالهای شرکت کننده در هیبریداسیون  $s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$  هستند که روی محورهای مختصات  $x$  و  $y$  قرار گرفته اند. در این کمپلکس ها میدان قوی است، الکترونها جفت شده و کمپلکس دیامغناطیس می باشد.

**نکته مهم:** برخی از کمپلکس های **مسطح مربعی** کاتیونهای  $d^6$  و  $d^7$  کم اسپین پارامغناطیس می باشند.

✓ کمپلکس های **مربع مسطحی** بصورت  $MA_2B_2$  ایزومرهای هندسی سیس و ترانس دارند و با استفاده از ممان دو قطبی می توان آنها را از یکدیگر تشخیص داد. برای مثال: ایزومر ترانس کمپلکس  $\text{Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2$  بدون ممان دو قطبی و ایزومر سیس آن دارای ممان دو قطبی است.

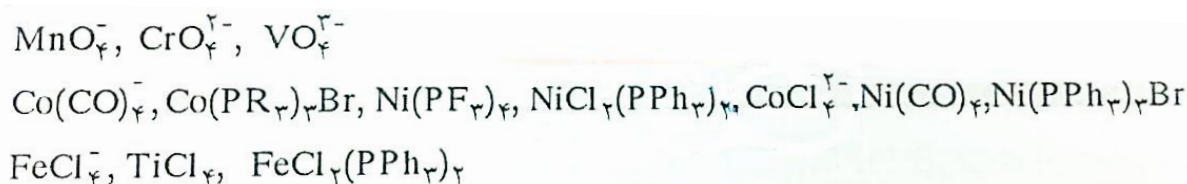


**نکته مهم:** کمپلکس های **مربع مسطح** فاقد فعالیت نوری هستند.

### کمپلکسهای چهاروجهی

این ساختار در کمپلکسهای مربوط به کاتیونهای  $d^0$  تا  $d^{10}$  (به استثنای  $d^3$  و  $d^4$ ) دیده شده است.

**نکته مهم:** تمام تتراکسوآنیونها ساختار چهاروجهی دارند مانند:



- در این کمپلکسها هیبریداسیون  $sp^3$  یا  $d^3s$  است. برای آرایش الکترونی  $d^0$ ، چون تراز s به تراز d نزدیکتر است تا به تراز p، هیبریداسیون مخلوطی از  $sp^3$  و  $sd^3$  می باشد مانند:  $\text{TiCl}_4$ ،  $\text{CrO}_4^{2-}$ ،  $\text{MnO}_4^-$  و  $\text{VO}_4^{3-}$ . اما در مورد کاتیونهای  $d^5$  به بعد هیبرید  $sp^3$  است.

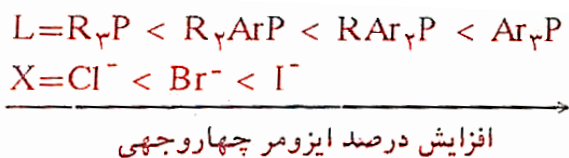
**نکته بسیار مهم:** کمپلکسهای چهاروجهی ایزومر هندسی ندارند، برای آنها میدان ضعیف است و پارامغناطیس می باشند.

**نکته بسیار مهم:** اگر میزان پایداری میدان بلور برای دو آرایش چهاروجهی و مسطح مربع تفاوت زیادی داشته باشد، ساختار مسطح مربعی را ترجیح می دهد. اما اگر این تفاوت ناچیز باشد ساختار چهاروجهی ارجح است. به همین دلیل در گونه های  $d^0$  و  $d^{10}$  که انرژی پایداری میدان بلور آنها در هر دو آرایش چهاروجهی و مسطح مربع صفر است، ساختار چهاروجهی بدلیل اثرات فضایی و دافعه کمتر ترجیح داده می شود.

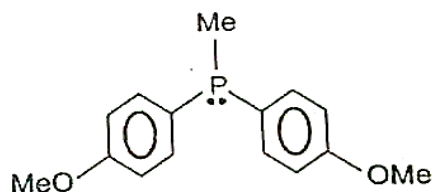
- در برخی موارد هر دو ساختار چهاروجهی و مسطح مربع مشاهده می شوند مانند کمپلکس  $\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2$  که هر دو ساختار چهاروجهی و مسطح مربع دارد و در ساختار مسطح مربع خود درای دو ایزومر سیس و ترانس است، بنابراین در مجموع این کمپلکس ۳ ایزومر دارد.



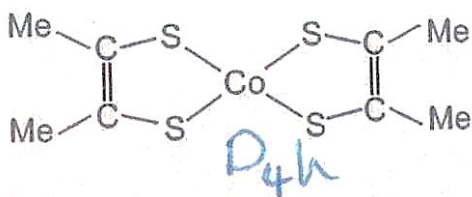
- در کمپلکسهایی از نوع  $L_2NiX_2$  درصد ایزومر چهاروجهی بصورت زیر زیاد می شود:



- قدرت پیوند فلز و لیگاند در انتخاب ساختار چهاروجهی و مسطح مربعی موثر است. برای مثال در لیگاند زیر اگر گونه OMe با گروه الکترونکاتیوتر  $CF_3$  جایگزین شود، درصد ایزومر چهاروجهی با یک فلز مشخص در حدود ۷ برابر کاهش می یابد. علت این است که با افزایش الکترونکاتیویته استخلافهای متصل به فسفر، سطح انرژی اوربیتالی d خالی فسفر، پایین تر آمده و فسفر بهتر می تواند با اوربیتالهایی از فلز که تقارن  $\pi$  دارند (مانند  $d_{xy}$ ) پیوند برگشتی  $\pi$  تشکیل دهد و چون تشکیل این پیوند در ساختار مسطح مربعی امکان پذیر است، تعادل به سمت این ایزومر پیش می رود.



کمپلکس مقابل نیز بدلیل تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی ساختار مسطح مربعی دارد:



- گونه هایی که با  $Co^{2+}$  کمپلکس مسطح مربعی تشکیل می دهند قطعا با کاتیون  $Ni^{2+}$  نیز ساختار مسطح مربعی را ترجیح می دهند (عکس این موضوع صادق نیست) و گونه هایی که با  $Ni^{2+}$  کمپلکس چهاروجهی تشکیل می دهند قطعا با  $Co^{2+}$  نیز ساختار چهاروجهی را ترجیح می دهند.
- در کمپلکسهایی که عدد کوئوردیناسیون چهار دارند نقش حلال بسیار مهم است. برای مثال اگر دو گونه  $PEtPh_2$  و  $NiBr_2$  در حلال بوتانول با هم ترکیب شوند، کمپلکس سبز رنگ بدست می آید که ممان مغناطیس

- آن ۳/۲ بوهر مگنتون است و اگر این واکنش در حلال بنزن یا CS<sub>2</sub> انجام شود کمپلکس قرمز رنگ دیامغناطیس بدست می آید که با گرم کردن به رنگ سبز تغییر می کند. علت این امر وجود دو ایزومر:
- ۱- قرمز رنگ و دیامغناطیس با ساختار مسطح مربعی
  - ۲- سبز-آبی پارامغناطیس با ساختار چهاروجهی برای ترکیب NiBr<sub>2</sub>(PEtPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> و یا بطور کلی برای ترکیبهایی با فرمول NiX<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> است.

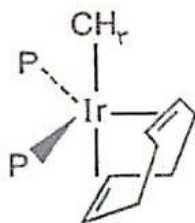
## عدد کوئوردیناسیون ۵

- این عدد کوئوردیناسیون بسیار کمیاب تر از عددهای کوئوردیناسیون ۴ و ۶ است.
- بسیاری از ترکیبهایی که در ظاهر عدد کوئوردیناسیون پنج را نشان می دهند، عدد کوئوردیناسیون دیگری دارند. برای مثال کمپلکس [CoCl<sub>2</sub>dien] یک کمپلکس ۵ کوئوردیناسی نیست بلکه نمکی با فرمول: [Co(dien)<sub>2</sub>] [CoCl<sub>4</sub>] است که دارای کاتیون هشت وجهی (CN=6) و آنیون چهاروجهی (CN=4) است.
- ترکیبهای ۵ کوئوردیناسی پایدار کمی دارند و عموماً به سادگی به ساختارهای دیگر تبدیل می شوند.
- این عدد کوئوردیناسیون بیشتر با فلزهای واسطه ردیف اول دیده شده است.
- با توجه به نظریه میدان بلور و شکافتگی اوربیتالهای d، کاتیونهای d<sup>5</sup>، d<sup>6</sup>، d<sup>7</sup> کم اسپین، d<sup>8</sup> و d<sup>9</sup> ساختار هرم با قاعده مربعی و کاتیونهای d<sup>0</sup>، d<sup>1</sup>، d<sup>2</sup>، d<sup>3</sup>، d<sup>4</sup>، d<sup>5</sup> پراسپین و d<sup>10</sup> ساختار دو هرمی مثلثی دارند.
- عدد کوئوردیناسیون ۵ دارای پنج ساختار زیر است:
  - ۱- دو هرمی مثلثی منتظم (TBP): در این آرایش هر پنج لیگاند یکسان هستند. اگر اتم مرکزی آرایش الکترونی متقارن داشته باشد (مانند Cd<sup>2+</sup>) طول پیوندهای محوری و استوایی یکسان است. در کمپلکس [CdCl<sub>5</sub>] [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] یون [CdCl<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> ساختار دو هرمی مثلثی دارد و طول پیوندهای محوری و استوایی در آن برابر است.

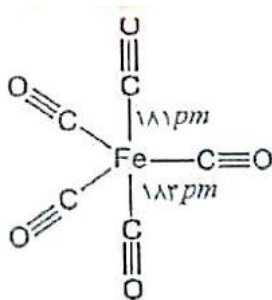
برای مولکولهای  $\text{VCl}_5$ ،  $\text{VF}_5$ ،  $\text{TaCl}_5$ ،  $\text{NbF}_5$  و  $\text{TaBr}_5$  که اتم مرکزی در آنها آرایش الکترونی  $d^0$  دارد، بدلیل خالی بودن همه اوربیتالهای  $d$ ، طول پیوندهای استوایی کوتاهتر از طول پیوندهای محوری است. آنیون  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  نیز ساختار دو هرمی مثلثی دارد و طول پیوندهای استوایی در آن بلندتر از پیوندهای محوری است.

در آرایش TBP اگر اتم مرکزی غیر فلز باشد و لیگاندهای متفاوتی به آن متصل باشند قاعده بنت رعایت می شود. در این آرایش ها طول پیوندهای محوری بلندتر از پیوندهای استوایی است چون اوربیتالهای هیبریدی محور ( $pd$ ) کشیدگی بیشتری از اوربیتالهای هیبریدی استوایی ( $sp^2$ ) دارند.

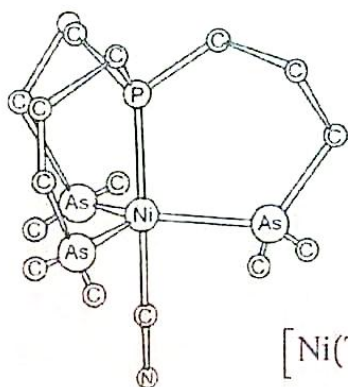
در ساختار دو هرمی مثلثی چنانچه اتم مرکزی آرایش الکترونی  $d^8$  داشته باشد عکس قاعده بنت در مورد آن صادق است. بدین معنی که گونه های الکتروپوزیتیوتر در موقعیت های محوری و گونه های الکترونگاتیوتر در موقعیت های استوایی قرار می گیرند. برای مثال: در کمپلکس  $\text{Ir(I)}$  با آرایش  $d^8$ ، گروه متیل در موقعیت محوری و فسفر (گروههای پذیرنده  $\pi$ ) در موقعیت های استوایی قرار دارند.



همچنین در کمپلکس  $\text{Fe(CO)}_5$  با آرایش  $d^8$ ، طول پیوندهای محوری کوتاهتر از استوایی است.

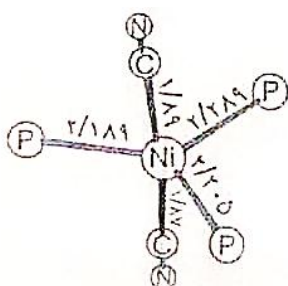


۲- دوهرمی مثلثی با انحراف کم: این ساختار بطور معمول در کمپلکسهایی که لیگاند چهار دندانه دارند و جهت گیری در آنها به نحوی است که یک لیگاند در راس و ۳ لیگاند دیگر روی صفحه مثلثی قرار گرفته اند.



ساختار مولکولی یون کمپلکس  $[Ni(TAP)(CN)]^+$

۳- دوهرمی با انحراف زیاد: کمپلکس  $Ni(CN)_2(Ph(OEt)_2)_3$  ساختار دوهرمی مثلثی نامنتظم و با انحراف زیاد دارد. انحراف زیاد از حالت ایده آل در هر دو مورد ساختار دوهرمی مثلثی و هرم با قاعده مربعی دیده می شود.



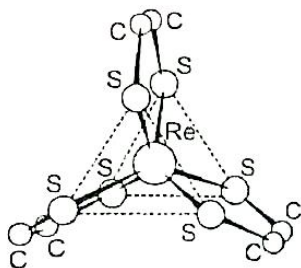
۴- هرم مربعی منتظم: این آرایش بسیار کمیاب است و در عناصر واسطه مشاهده نشده است. در این ساختار اتم مرکزی در صفحه مربعی لیگاندها قرار گرفته است.

۵- هرم مربعی منحرف شده: در این آرایش اتم فلز بالای صفحه چهار لیگاند با قاعده مربعی قرار دارد. گونه های آنتیموان (III) معمولاً این ساختار را نشان می دهند. در آنیونهای  $[SbF_5]^{2-}$  و  $[SbCl_5]^{2-}$  بدلیل ممانعت جفت الکترون ناپیوندی، اتم Sb قدری پایینتر از صفحه مربعی قرار می گیرد (در صورتیکه بطور معمول در کمپلکسهای فلزی، فلز واسطه بالاتر از قاعده هرم قرار دارد).

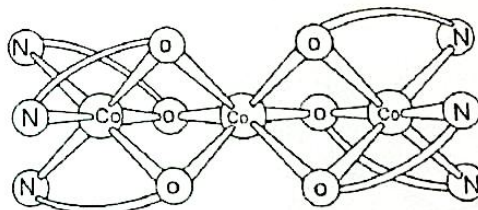
- ✓ ترکیبهایی که ساختار هرم مربع القاعده دارند می توانند به دو هرمی مثلثی تبدیل شوند، مکانیسم این تبدیل شبه چرخش بری نام دارد.
- ✓ برای یونهای فلزی که آرایشهای  $d^0, d^1, d^2, d^3$  و  $d^4$  دارند ساختار دو هرمی مثلثی نسبت به هرم با قاعده مربع ارجحیت دارد.
- ✓ هیبریداسیون برای ساختارهای دو هرمی مثلثی و هرم با قاعده مربعی  $sp^3d$  یا  $dsp^3$  است. اوربیتال  $d$  شرکت کننده در هیبریداسیون ساختار دو هرمی مثلثی  $d_{z^2}$  و در ساختار هرم مربعی  $d_{x^2-y^2}$  است.

### عدد کوئوردیناسیون ۶

- این عدد کوئوردیناسیون متداول تر از عدد کوئوردیناسیون ۴ است.
- کمپلکسهایی که عدد کوئوردیناسیون ۶ دارند به صورتهای هشت وجهی منتظم ( $O_h$ ) و منشور مثلثی ( $D_{3h}$ ) دیده شده اند.
- ساختار هشت وجهی منتظم ( $O_h$ ) در آرایش های الکترونی متقارن اتم مرکزی مانند:  $d^0, d^3, d^5$  پراسپین،  $d^6$  کم اسپین،  $d^8$  و  $d^{10}$  مشاهده شده است. برای سایر آرایش های الکترونی، کمپلکس دستخوش واپیچش شده و تقارن کمپلکس به  $D_{3d}, D_{4h}$  و... کاهش می یابد.
- ساختار منشور مثلثی بسیار نادر است و معمولاً این ساختار باید توسط لیگاند به کمپلکس تحمیل شود. یکی از این لیگاندها، آنیون دی فنیل دی تیول  $(SH)PhC=CPh(SH)$  است که با برخی از فلزهای واسطه کمپلکسهایی از نوع  $M(S_2C_2R_2)_3$  با ساختار منشور مثلثی تشکیل می دهد.

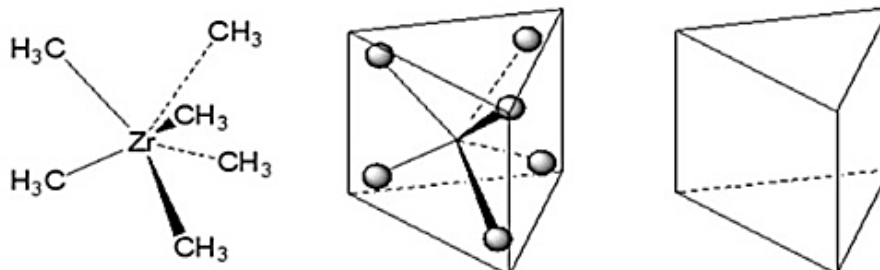


ساختار مولکولی  $[Re(S_2C_2Ph)_3]$  حلقه های  
فنیل جهت واضح شدن شکل حذف شده اند



ساختار مولکولی کاتیون بیس [تریس (آمیدواتوکسیدو)  
کبالت (III)] کبالت (II)  
 $[Co(Co(OCH_2CH_2NH_2)_3)_2]^{2+}$

▪ در نمونه های  $Zr(CH_3)_6^{2-}$ ،  $Hf(CH_3)_6^{2-}$  و گونه های جامد  $MoS_2$  و  $WS_2$  که عدد کوئوردیناسیون ۶ دارند، ساختار منشور مثلثی دیده می شود.



### عدد کوئوردیناسیون ۷

❖ کمپلکسهایی با عدد کوئوردیناسیون ۷ کمیاب می باشند و می توانند ساختارهای:

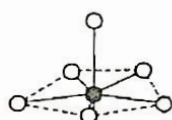
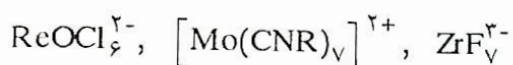
✓ دو هرمی با قاعده پنج ضلعی

✓ هشت وجهی یک کلاهکی

✓ منشور سه ضلعی یک کلاهکی

داشته باشند.

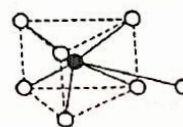
مثالهایی از این عدد کوئوردیناسیون عبارتند از:



دوهرمی با قاعده پنج ضلعی  
Pentagonal bipyramid



هشت وجهی یک کلاهکی  
Capped Octahedron



منشور سه ضلعی یک کلاهکی  
Capped trigonal prism

### عدد کوئوردیناسیون ۸

➤ این عدد کوئوردیناسیون بعد از اعداد ۶ و ۴ متداول ترین است. ساختارهای ممکن عبارتند از:



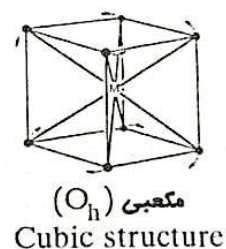
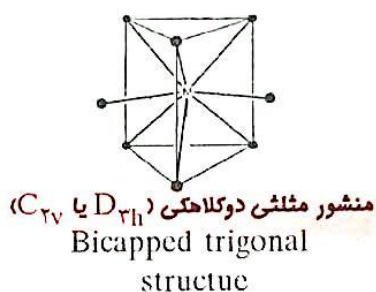
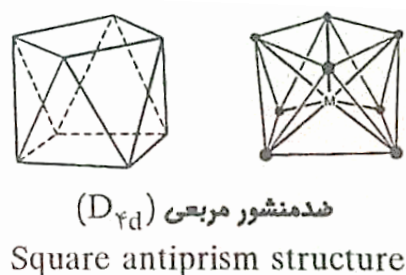
✓ مکعبی  $O_h$

✓ ضدمنشور مربعی  $D_{4d}$

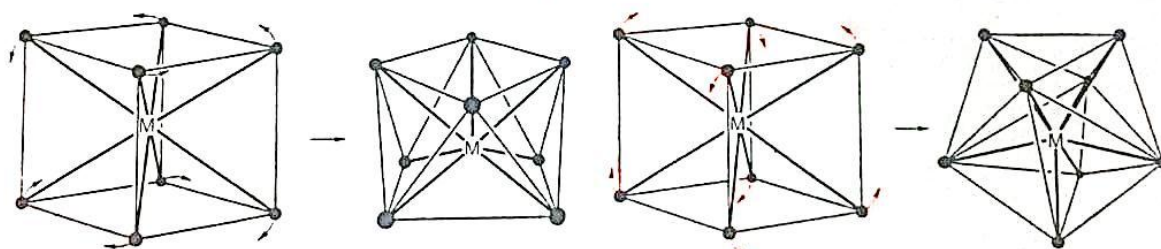
✓ دوازده وجهی با وجوه مثلثی  $D_{2d}$

✓ منشور مثلثی دو کلاهکی  $D_{3h}$  و  $C_{2v}$

✓ دو هرمی با قاعده شش ضلعی  $D_{6h}$



چندوجهی‌ها برای عدد کوئوردیناسیون هشت



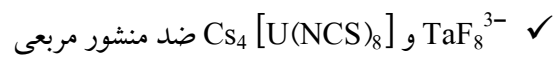
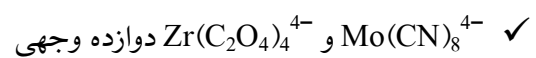
واریانت ساختار مکعبی به ساختارهای دوازده وجهی ( $D_{2d}$ ) و ضدمنشور مربعی ( $D_{4d}$ )

➤ ساختار مکعبی اگرچه از صفات مشخص بلورهای یونی مانند: NaCl، CsCl و ... است اما بدلیل دافعه های

لیگاند- لیگاند بسیار کمیاب است.

➤ ساختار دو هرمی با قاعده شش ضلعی که موقعیت های نا هم ارز محوری و استوایی دارد به اورانیل ( $UO_2^{2+}$ ) و کمپلکسهای آن مانند  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  و  $[UO_2(NO_3)_3]^-$  محدود می شود (گروه خطی O-M-O در موقعیت محوری قرار دارد).

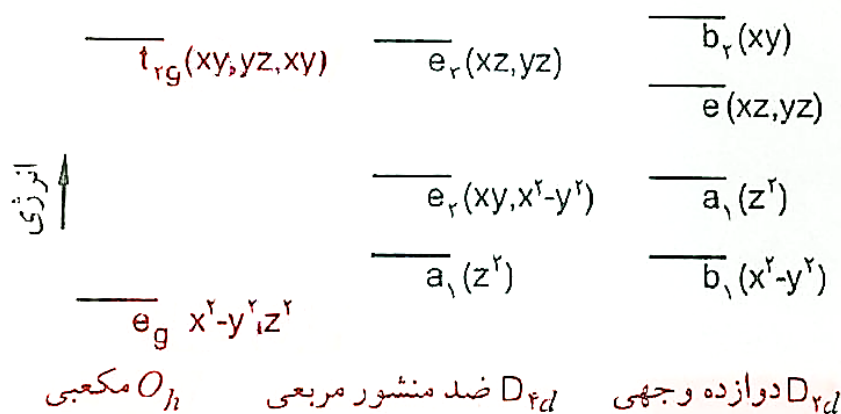
➤ ساختارهای ضدمنشور مربعی و دوازده وجهی از واپیچش ساختار مکعبی بدست می آیند و مناسب ترین ساختارها برای عدد کوئوردیناسیون ۸ هستند. به عنوان مثال:



لازم به ذکر است که یون  $U(NCS)_8^{4-}$  دو ساختار مکعبی و ضدمنشور مربعی دارد. کاتیونهای  $Et_4N^+$  در

کمپلکس  $[U(NCS)_8]$   $(Et_4N)_4$  وجوه مکعب را اشغال می کنند در حالیکه یونهای  $Cs^+$  در کمپلکس

$Cs_4[U(NCS)_8]$  بالای وجوه مثلثی ضدمنشور مربعی قرار می گیرند.



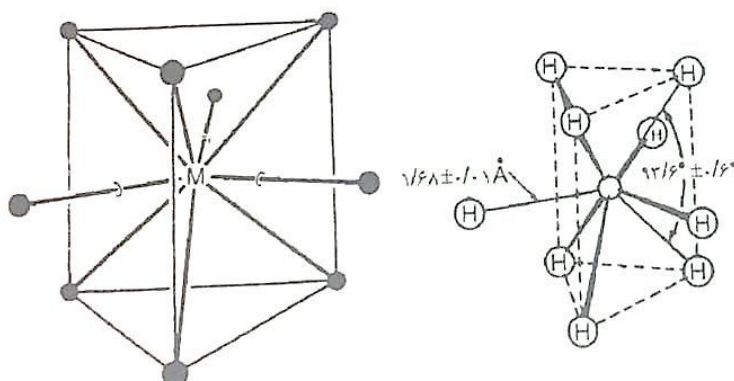
نمودار تراز انرژی برای کوئوردیناسیون ۸

## عدد کوئوردیناسیون ۹

➤ این عدد کوئوردیناسیون در کمپلکسهای فلزهای واسطه بلوک f مهم است. زیرا در این دسته، یونهای بزرگی

یافت می شوند که می توانند لیگاندهای زیادی را در اطراف خود بپذیرند.

نکته مهم: کمپلکس های  $\text{ReH}_9^{2-}$  و  $\text{TcH}_9^{2-}$  ساختار منشور مثلثی سه کلاهیکی ( $D_{3h}$ ) دارند.



### عدد کوئوردیناسیون ۱۰

➤ ساختارهای ممکن برای این عدد کوئوردیناسیون عبارتند از:

✓ ضد منشور مربعی دو کلاهیکی

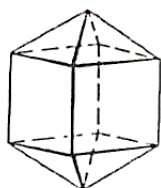
✓ منشور مثلثی چهار کلاهیکی

✓ چهارده وجهی

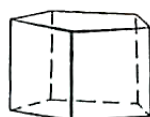
✓ ضد منشور پنج ضلعی

✓ منشور پنج ضلعی

✓ منشور مربعی دو کلاهیکی



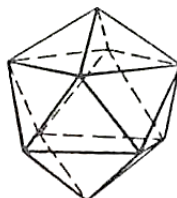
۳ - منشور مربعی دو کلاهیکی



۲ - منشور پنج ضلعی



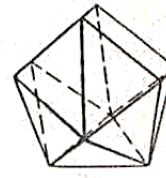
۱ - ضد منشور پنج ضلعی



۶ - ضد منشور مربعی دو کلاهیکی



۵ - منشور مثلثی چهار کلاهیکی



۴ - چهارده وجهی

شش چندوجهی ممکن برای عدد کوئوردیناسیون ۱۰

❖ عددهای کوئوردیناسیون ۱۱ و ۱۲ کمیاب و غیر متداول هستند:

✓ کمپلکس  $[La(DFBPSC)(NO_3)_2(H_2O)]^+$  عدد کوئوردیناسیون ۱۱

✓ کمپلکس های  $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$  و  $[Th(NO_3)_6]^{2-}$  عدد کوئوردیناسیون ۱۲

**نکته:** لازم به ذکر است که لیگاند نیترات بصورت دو دندانه و لیگاند DFBSB بصورت ۶ دندانه عمل می کند.

**تست ۱:** کدام گونه پایین ترین انرژی نوار کششی CO را دارد؟



**تست ۲:** با استفاده از قاعده ۱۸ الکترون بار کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟

Mn=25, Fe=26, Co=27, Ru=44



**تست ۳:** نام کمپلکس مقابل چیست؟  $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$



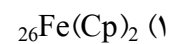
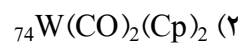
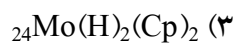
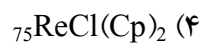
**تست ۴:** کدام گونه شیمیایی از قاعده عدد اتمی موثر (قاعده EAN) تبعیت نمی کند؟



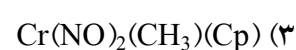
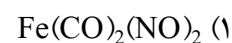
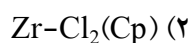
**تست ۵:** با توجه به اصل هم لپی کدام گونه شیمیایی با CH هم لپ نیست؟



**تست ۶:** در کدام ترکیب بر اساس قاعده ۱۸ الکترونی حلقه های سیکلوپنتا دی انیل بصورت  $\eta^3$  و  $\eta^5$  هستند؟



**تست ۷:** کدام گونه شیمیایی زیر از قاعده عدد اتمی موثر (قاعده EAN) پیروی نمی کند؟



**تست ۸:** فرکانس کششی CO برای کدام گونه شیمیایی زیر بیشتر است؟



تست ۹: طول پیوند C-O در کدام گونه شیمیایی بلندتر است؟

- CO (۱)      CO\* (۲) (برانگیخته یکتایی)      CO<sup>+</sup> (۳)      CO\* (۴) (برانگیخته سه تایی)

تست ۱۰: کدام گونه شیمیایی از قاعده عدد اتمی موثر پیروی نمی کند؟

- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> (۱)      <sub>26</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (۲)  
[<sub>25</sub>Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (۳)      Fe(CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (۴)

تست ۱۱: کدام چندوجهی با عدد کوئوردیناسیون داده شده، مطابقت دارد؟

- (۱) منشور مثلثی دو کلاهیکی، ۸      (۲) ضدمنشور مربعی سه کلاهیکی، ۱۰  
(۳) ضدمنشور مربعی، ۱۲      (۴) هشت وجهی یک کلاهیکی، ۸

تست ۱۲: کدام نامگذاری نادرست است؟

- (۱) [RuCl<sub>4</sub>] NH<sub>4</sub> آمونیوم تتراکلروروتات (-۱)  
(۲) K [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] پتاسیم دی آمین تترابرومو کبالتات (III)  
(۳) K<sub>2</sub> [Pt(ox)<sub>2</sub>] پتاسیم بیس (اکسالاتو) پلاتین (II)  
(۴) [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] تری آمین تری کلرو کروم (III)

# شیمی معدنی

کلید تست های فصل هفتم

ترکیب های کوئوردیناسیون

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

سوال	جواب
۲۶	۱
۲۷	۲
۲۸	۲
۲۹	۱
۳۰	۱
۳۱	۱
۳۲	۳
۳۳	۳
۳۴	۲
۳۵	۳
۳۶	۳
۳۷	۳
۳۸	۴
۳۹	۳
۴۰	۱
۴۱	۳
۴۲	۳
۴۳	۲
۴۴	۱
۴۵	۲
۴۶	۲

سوال	جواب
۱	۳
۲	۱
۳	۴
۴	۱
۵	۲
۶	۴
۷	۲
۸	۲
۹	۱
۱۰	۴
۱۱	۳
۱۲	۳
۱۳	۱
۱۴	۱
۱۵	۲
۱۶	۳
۱۷	۱
۱۸	۴
۱۹	۲
۲۰	۲
۲۱	۴
۲۲	۲
۲۳	۳
۲۴	۱
۲۵	۲



# شیمی معدنی

## تست های فصل هفتم

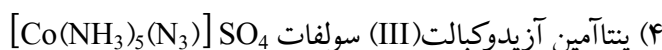
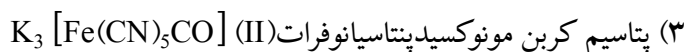
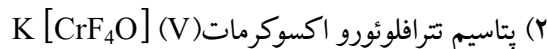
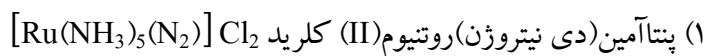
### ترکیب های کوئوردیناسیون

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

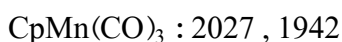
گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- نام آیوپاک کدام کمپلکس نادرست است؟



۲- علت تغییرات فرکانس کششی در ترکیبات زیر چیست؟



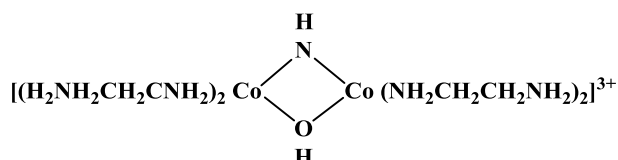
(۱) عدد اکسایش بزرگتر در منگنز

(۲) عدد اکسایش بزرگتر در کروم

(۳) عدد کوئوردیناسیون بزرگتر در منگنز

(۴) تفاوت در تعداد لیگاندها

۳- نام درست کمپلکس زیر عبارتست از: یون بیس(اتیلن دی آمین) کبالت(III)- $\mu$  - :



(۱) ایمیدو- $\mu$ -هیدروکسو بیس(اتیلن دی آمین) کبالت(III)

(۲) هیدروکسو- $\mu$ -آمیدو بیس(اتیلن دی آمین) کبالت (II)

(۳) آمیدو- $\mu$ -هیدروکسو بیس(اتیلن دی آمین) کبالت(II)

(۴) هیدروکسو- $\mu$ -ایمیدو بیس(اتیلن دی آمین) کبالت(III)

۴- فرکانس کششی CO برای کدام گونه شیمیایی زیر بیشتر است؟



۵- لیگاند  $\text{NO}_3^-$  در گونه های شیمیایی  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ ،  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$  و  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  به ترتیب از راست به

چپ بصورت چند دندان عمل می کند؟

- (۱) در هر سه دو دندانه  
 (۲) دو دندان، یک دندان و دو دندان  
 (۳) در هر سه یک دندان  
 (۴) یک دندان، یک دندان و دو دندان

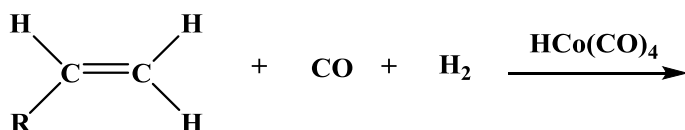
۶- نام کدام کمپلکس نادرست است؟

- (۱)  $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]^{6+}$  تریس(تتراآمین- $\mu$ -دی هیدروکسو کبالت) کبالت(۶+)  
 (۲)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$  آمین برمواکلرومتیل آمین پلاتین(II)  
 (۳)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$  دی کلرو بیس(اتیلن دی آمین) کبالت(III)  
 (۴)  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$   $\mu$ - $\mu$ -هیدروکسو- $\mu$ -آمیدو بیس(تتراآمین کبالت) (۴+)

۷- حالت اکسایش فلز مرکزی در کدام گونه شیمیایی (IV) است؟

- (۱)  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$   
 (۲)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{S}_2)(\text{CO})$   
 (۳)  $[\text{OsCl}_5\text{N}]^{2-}$   
 (۴)  $\text{W}(\text{CH}_3)_6$

۸- محصول واکنش زیر کدام است؟



- (۱)  $\text{RCOCH}_2\text{CH}_3$  (۲)  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COH}$  (۳)  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (۴)  $\text{RCH}_2\text{CH}_3$

۹- با توجه به اصل هم لپی کدام گونه با  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  هم لپ نیست؟

- (۱)  $_{27}\text{Co}(\text{CO})_3$  (۲)  $_{26}\text{Fe}(\text{CO})_4$  (۳)  $\text{CH}_2$  (۴) S

۱۰- چه تعداد از لیگاندهای زیر چهار دندانه هستند؟

- الف) تری اتیلن تتراآمین  
ب) تریس (۲-آمینواتیل) آمین  
ج) نیتریلو تری استاتو  
د) تریس (۲-دی فنیل آرسینو فنیل آمین)  
۱) الف  
۲) الف و ب  
۳) الف و ب و ج  
۴) الف و ب و ج و د

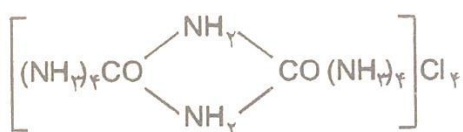
۱۱- برای ترکیب  $[_{27}\text{Co}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}(\text{SMe})]^+$  حالت اکسایش کبالت، عدد کوئوردیناسیون کبالت، آرایش هندسی لیگاندها پیرامون اتم کبالت و آرایش الکترونی کبالت به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- ۱)  $\text{Co}^I$ ، چهار، دو هرمی با قاعده مثلث،  $3d^8$   
۲)  $\text{Co}^{II}$ ، چهار، هرم با قاعده مربع،  $3d^7$   
۳)  $\text{Co}^{II}$ ، پنج، دو هرمی با قاعده مثلث،  $3d^7$   
۴)  $\text{Co}^I$ ، پنج، هرم با قاعده مربع،  $3d^8$

۱۲- کدام گونه شیمیایی از قاعده EAN پیروی نمی کند؟

- ۱)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   
۲)  $_{26}\text{Fe}_2(\text{CO})_9$   
۳)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   
۴)  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$

۱۳- نام کمپلکس زیر به روش استوک و با توجه به قاعده آیوپاک کدام است؟



- ۱) دی- $\mu$ -آمیدو بیس [تتراآمین کبالت (III)] نترات  
۲) دی- $\mu$ -ایمیدو بیس [تتراآمین کبالت (III)] نترات  
۳) دی- $\mu$ -آمیدو بیس [تتراآمین کبالتات (III)] نترات  
۴) دی- $\mu$ -ایمیدو بیس [تتراآمین کبالتات (IV+)] نترات

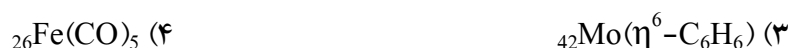
۱۴- فرکانس کششی CO در کدام موارد از همه کمتر است؟

- ۱)  $\mu_3\text{-CO}$   
۲)  $\mu\text{-CO}$  (انتهاپی)  
۳)  $\mu_2\text{-CO}$   
۴) CO آزاد

۱۵- در کدام یون گروه سوپرواکسو ( $O_2^-$ ) به عنوان لیگاند وجود دارد؟



۱۶- کدام گونه شیمیایی زیر از قاعده ۱۸ الکترونی پیروی نمی کند؟



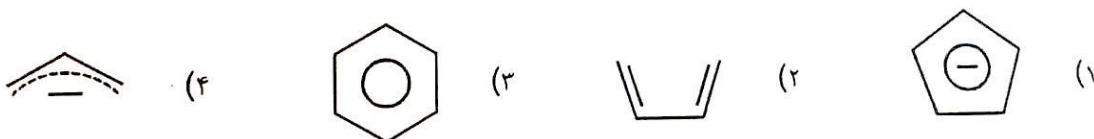
۱۷- بیشترین فرکانس ارتعاش کششی گروه CO مربوط به کدام گونه است؟



۱۸- در کدام گونه شیمیایی فرکانس کششی CO از همه بیشتر است؟

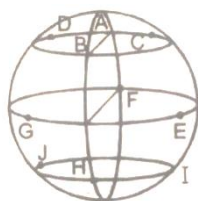


۱۹- فعالیت کدام لیگاند  $\pi$  دهنده در واکنشهای افزایشی هسته دوستی بیشتر است؟



۲۰- چندوجهی ممکن برای عدد کوئوردیناسیون ۱۰ در زیر نشان داده شده است. اتمهایی دهنده الکترون بصورت

نقاطی در سطح یک کره نشان داده شده اند. این چندوجهی کدام است؟



- (۱) چهارده وجهی  
(۲) منشور مثلثی چهارکلاهیکی  
(۳) منشور مربعی دو کلاهیکی  
(۴) ضدمنشور مربعی دو کلاهیکی

۲۱- ارتعاش کششی CO در کمپلکس  $\text{Mo(CO)}_6$  برابر  $2004 \text{ cm}^{-1}$  است. ارتعاش کششی CO در کمپلکسهای

$\text{L}_3\text{Mo(CO)}_3$  در زیر داده شده است. کدام موارد درست است؟ (فنیل = Ph، پیریدین = py)

$(\text{PF}_3)_3\text{Mo(CO)}_3$  : 2055, 2090  $\text{cm}^{-1}$

$(\text{PPh}_3)_3\text{Mo(CO)}_3$  : 1835, 1934  $\text{cm}^{-1}$

$(\text{py})_3\text{Mo(CO)}_3$  : 1746, 1888  $\text{cm}^{-1}$

- (۱) لیگاند CO، پذیرنده  $\pi$  ضعیف است  
 (۲) لیگاند py، پذیرنده  $\pi$  قوی است  
 (۳) لیگاند PPh<sub>3</sub>، پذیرنده  $\pi$  قوی است  
 (۴) لیگاند CO، پذیرنده  $\pi$  قوی است

۲۲- کدام کمپلکس از قاعده EAN پیروی نمی کند؟

$_{45}\text{Rh(C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  (۲)  $_{27}\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (۱)

$_{25}\text{Mn(CO)}_4(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$  (۴)  $_{25}\text{Mn(CO)}_5\text{CH}_3$  (۳)

۲۳- با توجه به اینکه کمپلکس  $[\text{MoCp(CO)}_2]_2$  از قاعده عدد اتمی موثر پیروی می کند، پیوند بین دو اتم

مولیبدن چگونه است؟

- (۱) یگانه (۲) دوگانه (۳) سه گانه (۴) چهارگانه

۲۴- دو آرایش سیس و ترانس برای ترکیب  $\text{PtBrCl(PR}_3)_2$  در  $^{31}\text{P-NMR}$  بیکهایی بصورت مقابل در طیف داده

شده اند. ساختارهای a و b کدام هستند؟



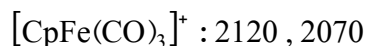
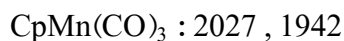
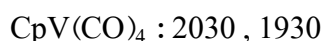
(۱) a: ترانس - b: سیس (۲) a: سیس - b: ترانس

(۳) a: ترانس - b: قابل تشخیص نیست (۴) قابل تشخیص نیست

۲۵- کدامیک از ترکیب های زیر غیر کوئوردیناسیون است؟

$\text{CuCl}_3^-$  (۴)  $\text{MnO}_4^-$  (۳)  $\text{SF}_6$  (۲)  $\text{CrO}_4^{2-}$  (۱)

۲۶- علت تغییرات فرکانس کششی در ترکیبات زیر چیست؟



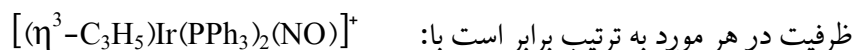
(۱) عدد اکسایش بزرگتر در آهن

(۲) عدد اکسایش بزرگتر در منگنز

(۳) عدد کوئوردیناسیون بزرگتر در وانادیوم

(۴) تفاوت در بار کمپلکسها

۲۷- در یون کمپلکس زیر مولکول NO بصورت خطی و یا خمیده می تواند وجود داشته باشد. تعداد الکترونها



(۱) ۱۸ و ۱۶ (۲) ۱۸ و ۱۶ (۳) ۱۶ و ۱۶ (۴) ۱۸ و ۱۸

۲۸- بالاترین فرکانس کششی CO برای کدامیک از ترکیبات زیر است؟



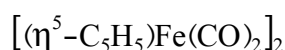
(۱) C (۲) A (۳) B (۴) قابل مقایسه نیستند

۲۹- بین CH در  $\text{a}=\text{Co}_3(\text{CH})(\text{CO})_9$  و  $\text{CH}_3$  در  $\text{b}=\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)$  با چه گونه هایی شباهت هم لپی وجود دارد؟

(۱) CH با  $\text{Co}(\text{CO})_3$  در a و  $\text{CH}_3$  با  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  در b (۲) CH و  $\text{CH}_3$  هر دو با CO هم لپ اند

(۳) CH با  $\text{Co}(\text{CO})_4$  در a و  $\text{CH}_3$  با  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  در b (۴) CH و  $\text{CH}_3$  هر دو با  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  هم لپ اند

۳۰- برای ترکیب زیر مرتبه پیوند فلز-فلز باید چند باشد تا با قاعده عدد اتمی انطباق داشته باشد؟



(۱) یگانه (۲) دوگانه (۳) سه گانه (۴) چهارگانه

۳۱- در کمپلکسهای آلی- فلزی کدام لیگاند، دهندهگی و پذیرندگی الکترون هر دو موجب کاهش فرکانس ارتعاش کششی مربوط به لیگاند می شود؟

CS (۴)                      CO (۳)                      NO (۲)                      N<sub>2</sub> (۱)

۳۲- هر یک از شکل‌های زیر بخشی از یک ترکیب ساندویچی از فلز مربوط را نشان می دهد. در کدام مورد با یک حلقه سیکلوتادی ان یک ترکیب ساندویچی ۱۸ الکترون خواهیم داشت؟

Cr=۲۴ و Mn=۲۵ و Co=۲۷

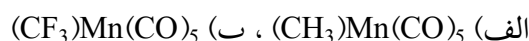


۳۳- برای ترکیب زیر محتملترین فلز واسطه از ردیف دوم را مشخص کنید؟



Rb (۴)                      Ru (۳)                      Re (۲)                      Rh (۱)

۳۴- فرکانس ارتعاشی کششی کربونیل در کدام گزینه بیشتر است؟



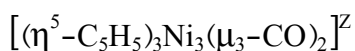
الف (۱)                      ب (۲)                      هر دو برابر (۳)                      قابل قیاس نیستند (۴)

۳۵- کمترین و بیشترین فرکانس ارتعاشی کششی کربونیل به ترتیب مربوط به کدام ترکیب است؟



E و D (۴)                      C و D (۳)                      A و E (۲)                      D و C (۱)

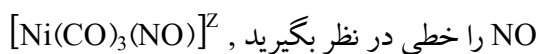
۳۶- بر اساس قاعده EAN مقدار Z را بدست آورید؟



+۵ (۴)                      -۵ (۳)                      +۳ (۲)                      -۳ (۱)

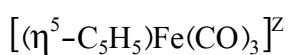


۳۷- بر اساس قاعده EAN مقدار Z را بدست آوردید؟



(۱) -۳      (۲) +۳      (۳) +۱      (۴) -۱

۳۸- بر اساس قاعده EAN مقدار Z را بدست آوردید؟



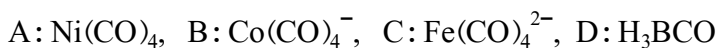
(۱) -۳      (۲) +۳      (۳) -۱      (۴) +۱

۳۹- بر اساس قاعده EAN مقدار Z را بدست آوردید؟



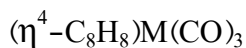
(۱) ۴      (۲) ۳      (۳) ۲      (۴) ۱

۴۰- بیشترین فرکانس ارتعاشی مربوط به کدام ترکیب است؟



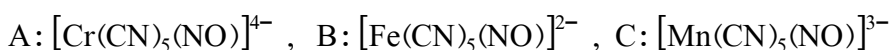
(۱) D      (۲) B      (۳) A      (۴) C

۴۱- برای ترکیب زیر محتملترین فلز واسطه از ردیف دوم را مشخص کنید؟



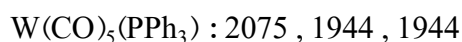
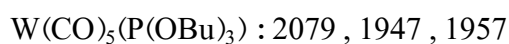
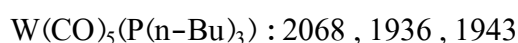
(۱) Rh      (۲) Re      (۳) Ru      (۴) Rb

۴۲- کدام ترکیب دارای بیشترین فرکانس NO است؟



(۱) C      (۲) A      (۳) B      (۴) قابل قیاس نیستند

۴۳- علت تغییرات فرکانس کششی در ترکیبات زیر چیست؟



- (۱) عدد اکسایش مختلف تنگستن در کمپلکسها  
(۲) قدرت بازی لیگاندهای فسفین  
(۳) عدد کوئوردیناسیون متفاوت  
(۴) ممانعت فضایی مختلف لیگاندها

۴۴- بالاترین فرکانس کششی CO برای کدامیک از ترکیبات زیر است؟



- (۱) A (۲) C (۳) B (۴) قابل مقایسه نیستند

۴۵- برای ترکیب زیر مرتبه پیوند فلز-فلز باید چند باشد تا با قاعده عدد اتمی موثر انطباق داشته باشد؟



- (۱) یگانه (۲) دوگانه (۳) سه گانه (۴) چهارگانه

۴۶- برای ترکیب زیر محتملترین فلز واسطه از ردیف دوم را مشخص کنید؟



- (۱) Rh (۲) Mo (۳) Ru (۴) Ag

# شیمی معدنی

## پاسخ تست های فصل هفتم

### ترکیب های کوئوردیناسیون

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

1)  $CO$  به تنهایی لیگاند با نام کوئوردینیشن 1 دارد می شود.

2)  $Cr(O)$  بزرگترین پس اکسیدها را بیشه به سطح قدری کند

و دانسته الکترونی کمتری را در پیوند  $\pi$ -برگشتی وارد اوربیتال  $\pi^*$  کند.  $CO$  می کند.

در پیوند  $CO$  در کمپلکس فیلترتکس آرو و فرانس کسبی  $1/2$  بیشه است.

3) در تا طذاری لیگاند هیدروکسو ( $OH^-$ ) بر انیمید ( $imido$ ) (ارجیت دارد.

4) هر دو بار اکتری روی فلز مرکزی بیشه با  $2$  و پیوند  $\pi$ -برگشتی قوی تر ضاوه بود و

هر دو بار اکتری کمتری روی فلز مرکزی  $2$  پیوند  $CO$  قوی تر و فرانس ارجاسی  $1/2$  بیشه است.

در گذر  $2$  و  $4$  جو/ فلز مرکزی  $2$  و  $4$  و  $1$  - هتند سی باست

تیکل پیوند  $\pi$ -برگشتی متکس می شود. در گذر  $1$  جو/  $CO$  فقط در نقش  $\sigma$ -دهنده.

است و از اکثر  $CO$  موجود در اوربیتال ضد پیوندی این کار انجام می شود و پس باست

انزالی فرانس ارجاسی در  $CO$  می شود:



5)  $NO_3^-$  در  $Co(NO_3)_3$  بصورت  $2$  رزانه عمل می کند تا عدد کوئوردیناسیون  $6$  را برسد

ایجاد کند. در  $[Au(NO_3)_4]^-$   $Au^{3+}$  دارای  $4$  دار و ویکل زاری  $4$  با قدر

مربع سطحی دارد پس در این کمپلکس بصورت  $2$  رزانه عمل می کند. در  $Ce^{3+}$  چون اندازه این  $CO$  بزرگ

است پس می تواند بصورت دوزده اندامی عمل کند و عدد کوئوردیناسیون 12 را به اتم فلز تحویل کند.

6) 4 گ - 11 - 11 - 11 - هیدروکسیس (تترا آمین کبالت) (4+)

17) 2 گ با دو نقطه کوئوردیناسیون لیگاند های  $C_5Me_5^-$  و  $S_2^{2-}$  حالت اکسی زیر کوئوردیناسیون 4+ است.

18) 1 گ فرایند اکسویا هیدروزیل دار در 1 اکسی ها.

19) 1 گ  $Si(CH_3)_2$  یک گونه شش الکترونی است و با گونه های  $Fe(CO)_4$  (16 الکترونی)

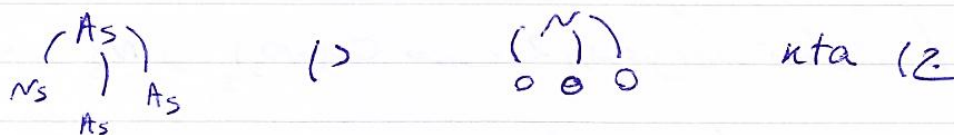
$CH_2$  (6 الکترونی) و  $6$  (6 الکترونی) هم لپ است و این چهار گونه به یک الکترون

برای پایدار شدن نیاز دارند.

گونه  $Co(CO)_3$  یک گونه 15 الکترونی است و با  $CH$  هم لپ هسته.  
 ↓  
 (5 الکترونی است)

\*\* پس هم لپ بودن یعنی به مقدار الکترون یکسانی در برابری برای کامل کردن خود (تأمین الکت)

نیاز دارند.



11) 3 گ لیگاند ترین (2-بی فنیل فسفینو اتیل) آمین که با TPN مشخص می شود، لیگاند 4 دوز اندامی است



13)  $(N(CH_2CH_2PPh_3)_3)_3$  . این لیگاند بصورت 3 پایه ای عمل می کند و کمپلکس های دوسمی

مفلقی (TBP) تشکیل می دهد. در حضور  $Sme^-$  عدد اکتیو بصورت  $Ce^{II}$  است.

1)  $6(Ce^{3+}) + 6 \times 2(NH_3) = 18$  (12) 3

2)  $8(Fe) + 2 \times 3(CO) + 3 \times 1(CO) + 1(Fe-Fe) = 18$   
انتخابی د

3)  $5(Mn^{2+}) + 6 \times 2(H_2O) = 17$

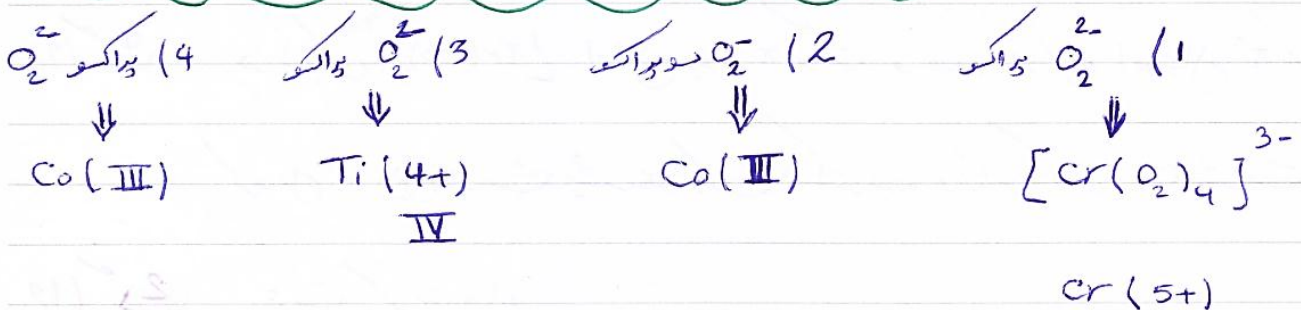
4)  $6(Fe^{2+}) + 2 \times 2(CO) + 6(\eta^5-C_5H_5^-) + 2(\eta^1-C_5H_5) = 18$  بزرگترین عدد اکتیو است

13) گف نام لیگاند  $NH_2^-$  می باشد و در کمپلکس های کاتیونی در اشکال نام ندر لفظ «ات» آورده نمی شود.

14) گف وجود سه مرکز فلزی اتصال پیوند  $\pi$ -بررسی با  $CO$  پیوسته می کند، در نتیجه پیوند  $CO$

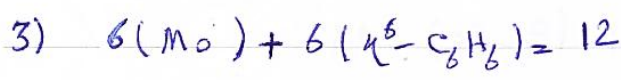
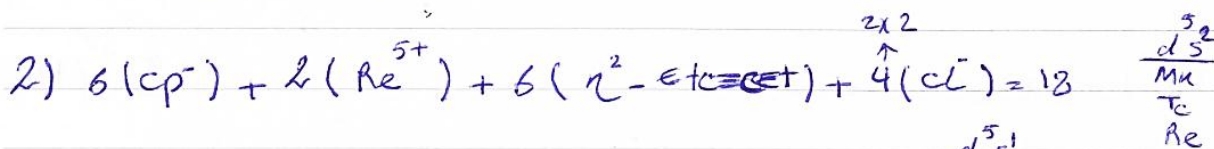
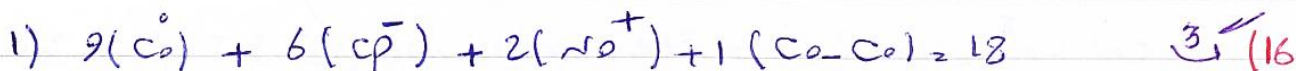
در مقایسه با حالت های دیگر ضعیف تر شده و فرکانس کششی آن کاهش می یابد.

15) گف سوپراکسو:  $O_2^-$     پراکسو:  $O_2^{2-}$     اکسو:  $O^{2-}$



در نتیجه 2 ج/ب/ با کمپلکس  $5+$  است پس  $O_2$  باید بار فرد داشته باشد مثلاً  $1-$  تا با 5 ج/ب/ همخوانی داشته باشد

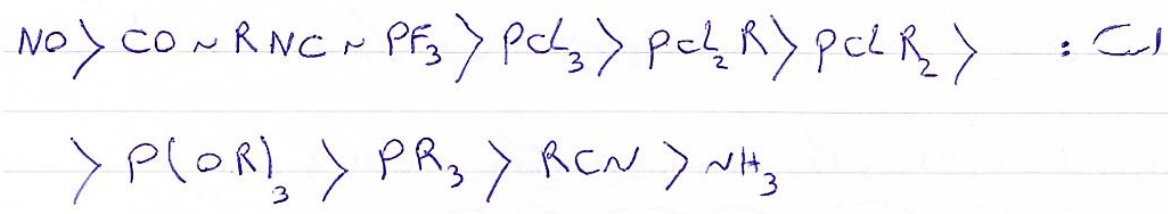
بر 2 سیستم 2 (2 تا بابت داریم) عدد صغیری بدست بیاید (نه اعدادی یا کسری).



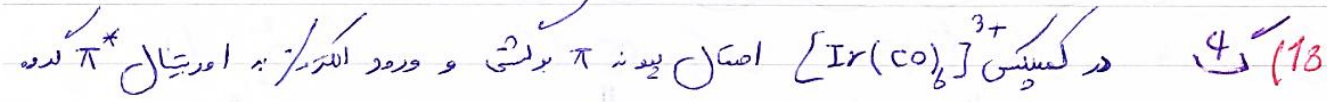
17) هر چه قدرت پذیرش  $\pi$  کمتری که در صورت ترانس نسبت به CO قرار گرفته،

انرژی یابد، رتاب با آنده CO برای شکل پیوند  $\pi$  بیشتر شده و ارتقایی کمتری

CO انرژی می یابد. ترتیب قدرت  $\pi$ -برگشتی برای کمترین مقدار مختلف جدول زیر

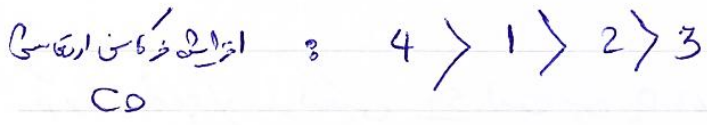


می در بین گونه ها بیشترین فرکانس ارتقایی CO مربوط است به:  $1 > 3 > 2 > 4$



گردید به دلیل بار مثبت بیشتر فلز مرکزی کمتر پیوند و فرکانس ارتقایی CO بیشتر است.

ترتیب انرژی ها:



19)  $\frac{2}{3}$  جزی ندانه حلقه پایدار بانزو شکل برسد

20)  $\frac{2}{3}$

21)  $\frac{4}{3}$  جزی فرکانس ارتعاشی CO کاهش یافته پس  $\frac{1}{\lambda}$  رهنده این است که CO  $\pi$ -بندیده.

تکس اثری است و با نشان اندرو/از فلز به  $\pi^*$  برود. CO با بون کاهش فرکانس کشی

$\frac{1}{\lambda}$  رهنده است.

22)  $\frac{2}{3}$  1)  $9(CO) + 3 \times 2(CO) + 2 \times 1(CO) + 1(CO-CO) = 18$   
اشغلی د

2)  $8(Rh^+) + 2(C_2H_4) + 2 \times 2(PR_3) + 2(Cl) = 16$

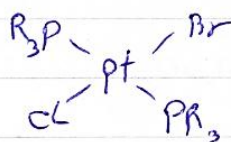
3)  $6(Mn^+) + 5 \times 2(CO) + 2(CH_3) = 18$

4)  $7(Mn) + 4 \times 2(CO) + 3(\eta^3-C_3H_5) = 18$

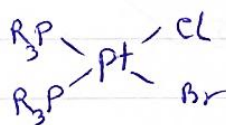
23)  $\frac{3}{3}$   $5(Mo^+) + 6(CP^-) + 2 \times 2(CO) + x(Mo-Mo) = 18$

$\Rightarrow x = 3 \quad Mo \equiv Mo$

24)  $\frac{1}{3}$  در این دو سه تراتی یک نوع اتم ضفر وجود دارد و a متعلق به ایزر تراتی است:



در این دو سه تراتی دو نوع اتم ضفر وجود دارد و b متعلق به ایزر دو سه تراتی است:



5



25) ترکیب  $SF_6$  یک ترکیب نه کوئوردیناسیون است زیرا پیوند های بین کوئورد و فلورین در

این از نوع کووالانسی ساده است. اما پیوند های  $CrO_4^{2-}$ ،  $MnO_4^-$  و  $CuCl_3^-$  که

اتم مرکزی آنها یک فلز واسطه است و پیوند ها از نوع دایویند هستند، ترکیب های کسلس هستند.

26) الف

27)  $NO$  خنثی می تواند بصورت  $NO^+$  و دهنده 2 الکترون یا  $NO^-$  خنثی و دهنده سه

الکترون در تقارن گرفت.  $NO$  خنثی را بیشتر می تواند بصورت  $NO^-$  و دهنده دو الکترون یا

$NO$  خنثی و دهنده یک الکترون در تقارن گرفت. در هر دو صورت نیترو (با در تقارن در خنثی

کمی فلز واسطه است):

$$8(Ir^{+1}) + 4(\eta^3-C_3H_5^-) + 2 \times 2(PPh_3) + 2(NO^+) = 18$$

$$6(Ir^{+3}) + 4(\eta^3-C_3H_5^-) + 2 \times 2(PPh_3) + 2(NO^-) = 16$$

28)  $A > B > C$  : زمان کسبی  $CO$

29) در دو گونه هم لپ، مقدار الکترون لازم برای پذیرش یک است.

در عناصر اصلی جدول تناوبی، رسیدن به اکت (حتی) در کمپلکس ها رسیدن به 18

الکترون.  $CH$  یک گونه 5 الکترون است و به 3 الکترون نیاز دارد پس با  $Co(CO)_3$

که 15 الکترون دارد هم لپ است. زیرا این کمپلکس هم به 3 الکترون نیاز دارد.

$CH_3$  یک کوئوردیناتور 1 الکترون است و  $17$  الکترون است  $Mn(CO)_5$  نیاز دارد

هم پ است.

$$8(Fe) + 5(4^5 - C_5H_5) + 2 \times 2(CO) + x(Fe - Fe) = 18 \quad (30) \text{ ن}$$

$$\Rightarrow x = 1 \quad \text{روسی ضعیف}$$

$$7(Fe^+) + 6(4^5 - C_5H_5) + 2 \times 2(CO) + x(Fe - Fe) = 18$$

$$\Rightarrow x = 1 \quad \text{روسی یونی}$$

(31) ن دهنده سیلنا از اوربیتال مولکولی پیوندی و پذیرنده  $\pi$  به اوربیتال حاکمی ضد پیوندی

هر دو در سطح تقصیف پیوند لیگاند و گاهتی فرکانس استی / می دور بر لیگاند  $N_2$

اوربیتال HOMO اوربیتال کاملاً پیوندی و اوربیتال LUMO اوربیتال ضد پیوندی

است و دهنده و پذیرنده است / هر دو در سطح گاهتی فرکانس ارتعاشی پیوند  $N_2$  می دور.

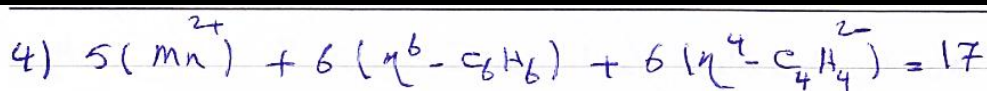
برای لیگاند های  $CO$ ،  $CS$  و  $NO$  دهنده سیلنا فرکانس ارتعاشی لیگاند را افزایش می دهد.

(32) ن سیلنا برآسی این دهنده  $6$  الکترون است  $4^4 - C_4H_4^{2-}$

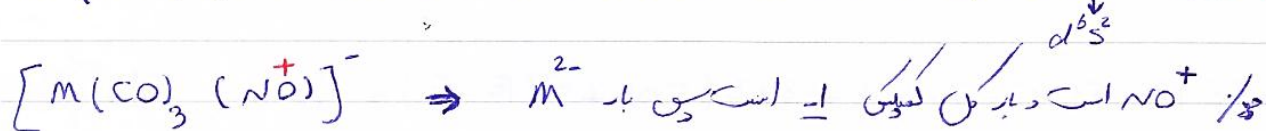
$$1) 4(Cr^{2+}) + 6(4^6 - C_6H_6) + 6(4^4 - C_4H_4^{2-}) = 16$$

$$2) 3(Cr^{3+}) + 6(4^5 - C_5H_5^-) + 6(4^4 - C_4H_4^{2-}) = 15$$

$$3) 6(Co^{3+}) + 6(4^5 - C_5H_5^-) + 6(4^4 - C_4H_4^{2-}) = 18$$

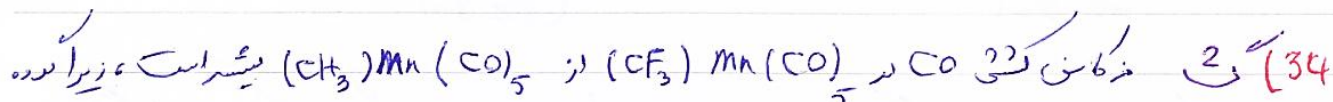
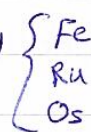


$$x(M^{2-}) + 3 \times 2(CO) + 2(NO^+) = 18 \Rightarrow x = 1. \Rightarrow M = Ru \quad (33) \text{ گ}$$



است. پس  $M^{2-}$  دارای ۱۸ الکترون است و  $M$  دارای ۸ الکترون است پس از جدول

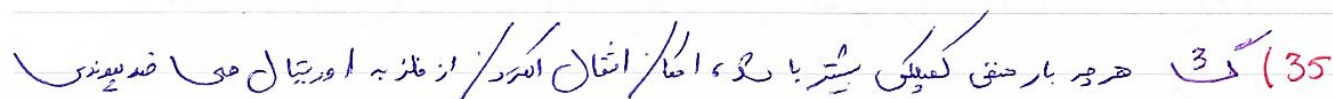
است. جزء از جدول هم عناصر واسطه خواسته  $Ru$  جواب درست است.



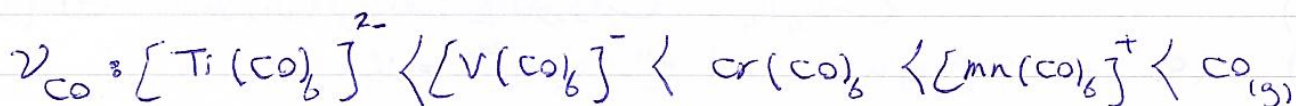
$CF_3$  کشنده الکترون است و باعث کاهش پیوند  $\pi$ -براشی بین فلز و کربونیل می شود. اما

گروه  $CH_3$  دهنده الکترون است و اثر اشباعی مثبت دارد و با افزایش الکترون  $\pi$ -براشی

بسیار کاهش فرکانس ارتعاش کتی CO می شود.



کربونیل زیادتر شود، در نتیجه پیوند CO ضعیف تر و فرکانس کتی آن کمتر خواهد بود:



$$3(x) + 3 \times 6(CP) + 2 \times 2(CO) = 54 \Rightarrow 3(x) = 32 \quad (36) \text{ گ}$$

پس یعنی مجموع الکترون های فراغت سه اتم نیکل باید برابر 32 شود. جزء هر  $NI$  دارای ۱۰ الکترون

است. پس در بار صاف باید بررسی کنیم که با در نظر گرفتن سه بار صاف مربوط

به  $(\eta^5-C_5H_5)_2$  بار کل کمپلکس  $Z = -5$  می شود.

37 گ  $x + 3 \times 2(CO) + 2(NO^+) = 18 \Rightarrow x = 10 \Rightarrow Ni^0, Z = +1$

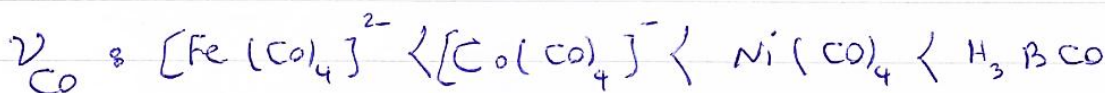
38 گ  $x + 6(Cp^-) + 3 \times 2(CO) = 18 \Rightarrow x = 6 \Rightarrow Fe(II) \Rightarrow Z = +1$

39 گ  $6(Mn^+) + 6(Cp^-) + x \times 2(CO) + 2(Mn = Mn) = 18$

$\Rightarrow x = 2$

40 گ فرکانس کششی در گونه  $H_3BCO$  از  $CO$  آزاد هم بیشتر است. زیرا بوراتی است که

کمبود الکترونی دارد و قادر به پس دادن  $\pi$ -برگشتی با کمپلکس نیست.



41 گ  $x(M) + 4(\eta^4-C_8H_8) + 3 \times 2(CO) = 18 \Rightarrow x = 8 \Rightarrow M = Ru$

42 گ افزایش عدد اکسایش فلز مرکزی باعث کاهش سینت/پونده  $\pi$ -برگشتی به اوربیتال

$\pi^*$  لیگاند  $NO$  و افزایش فرکانس کششی  $NO$  می شود. اعداد اکسایش فلزهای مرکزی

بصورت  $A = Cr(0)$   $B = Fe(II)$   $C = Mn(II)$  است.

43 گ قدرت بازی لیگاندهای ضعیف به ترتیب  $P(u-Bu)_3 < PPh_3 < P(OBu)_3$

افزایش می یابد. دانسته الکترونی بر روی  $w$  نیز با افزایش قدرت بازی لیگاند، زیادتر شده

و میزان پیوند  $\pi$  برکتی بیشتری شود پس ترکیب  $CO$  با رزونانس دو گانه می یابد.

(44) 1

$$6(M_0) + 6(x^5 - C_5H_5) + 2x_2(CO) + x(M_0 - M_0) = 18$$

(45) 2

$$\Rightarrow x = 2 \quad \Rightarrow M_0 = M_0$$

$$x(M^+) + 6(x^5 - C_5H_5) + 3x_2(CO) + 1(M - m) = 18$$

(46) 2

$$\Rightarrow (M^+ \text{ در حالت اکسید}) \quad x = 5 \Rightarrow M = M_0$$

# شیمی معدنی

## فصل هشتم:

### ایزومری و خواص مغناطیسی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

## ترکیب های کوئوردیناسیون (ایزومری)

❖ ایزومرها ترکیب هایی هستند که اتم های تشکیل دهنده یکسان و ساختار، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوتی دارند. ایزومرها از تغییر موقعیت یا آرایش اتم ها در اطراف اتم مرکزی بدست می آیند. ایزومری در ترکیب های کوئوردیناسیون بسیار گسترده بوده و تنوع بیشتری نسبت به ترکیب های آلی دارد.

❖ در کمپلکس های معدنی، ایزومری به دو دسته (۱) ایزومری ساختاری و (۲) ایزومری فضایی تقسیم می شود:

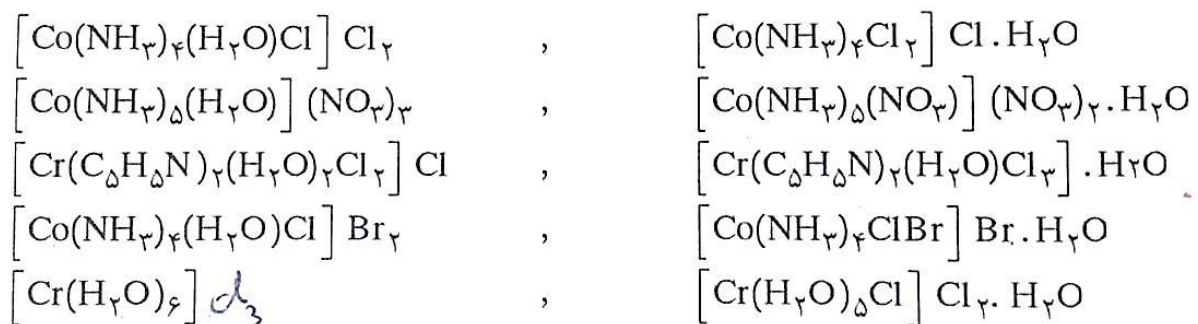
### ۱- ایزومری ساختاری

انواع این ایزومری به ترتیب مورد بررسی قرار می گیرند:

**الف) ایزومری هیدراتاسیون:** در این ایزومری، مولکول آب می تواند به عنوان لیگاند با اتم مرکزی پیوند داتیو داشته و در کره کوئوردیناسیون داخلی قرار بگیرد و یا با اتم مرکزی پیوند مستقیم نداشته و به عنوان یک بخش اضافه شده به ساختار بلور در کره کوئوردیناسیون خارجی قرار بگیرد.

مثال استاندارد این نوع ایزومری  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  است که سه ترکیب بلوری متفاوت بصورت  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$  بنفش،  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  آبی-سبز و  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  سبز تیره دارد.

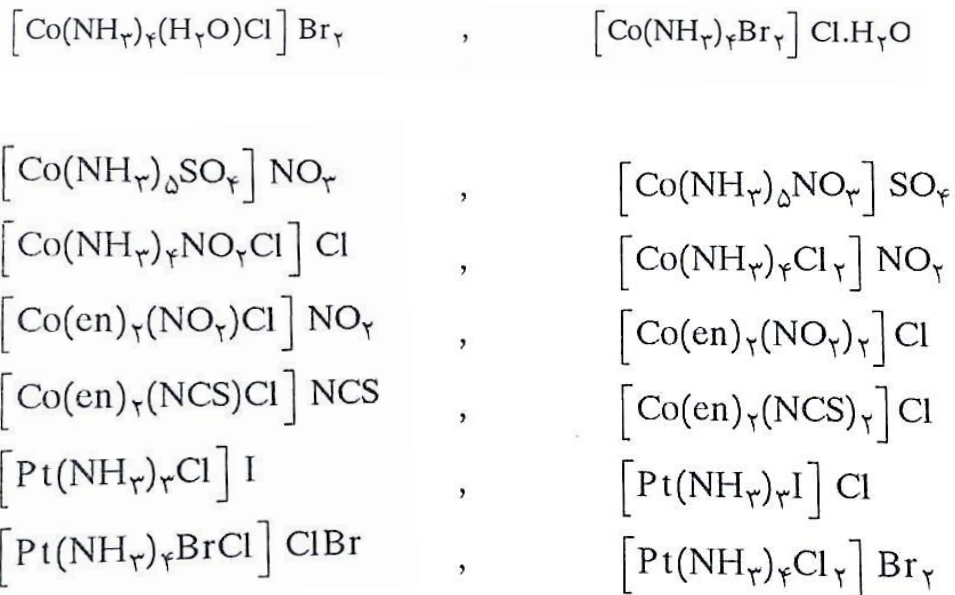
مثال های دیگر عبارتند از:



✓ رنگ، رسانایی الکتریکی، آب تبلور و تعداد یونهای کلریدی که با نقره نیترات رسوب می‌دهند و سایر خواص فیزیکی و شیمیایی این ایزومرها با هم متفاوت است.

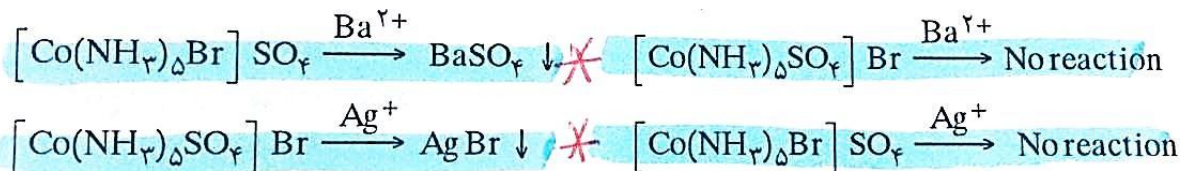
(ب) ایزومری یونش: ترکیب‌هایی با فرمول یکسان که یون‌های متفاوتی در محلول آزاد می‌کنند (و یا ترکیب‌هایی که هم در کره کوئوردیناسیون داخلی و هم در کره کوئوردیناسیون خارجی آنیون دارند) ایزومری یونش را نشان می‌دهند.

مثال‌هایی از این نوع ایزومری عبارتند از:



ایزومرهای  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} \text{SO}_4^{2-}$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+ \text{Br}^-$  در محلول آبی، واکنش‌های متفاوتی با

واکنشگرهای مختلف می‌دهند:

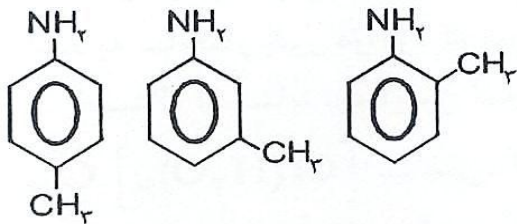




ج) ایزومری لیگاند: این نوع ایزومری در کمپلکس‌هایی دیده می‌شود که لیگاند آلی داشته باشند و این لیگاند آبی

خود دارای ایزومری باشد. برای مثال کمپلکس  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3]$  دارای سه ایزومر لیگاند است

زیرا لیگاند تولوئیدین خود سه ایزومر اورتو، متا و پارا دارد:



د) ایزومری کوئوردیناسیون: نمک‌هایی که کاتیون و آنیون آنها کمپلکس باشد، ممکن است از طریق تعویض

اتم‌های مرکزی و یا لیگاندها در کاتیون و آنیون ایزومری نشان دهند. برای مثال ترکیب هگزاآمین کبالت(III)

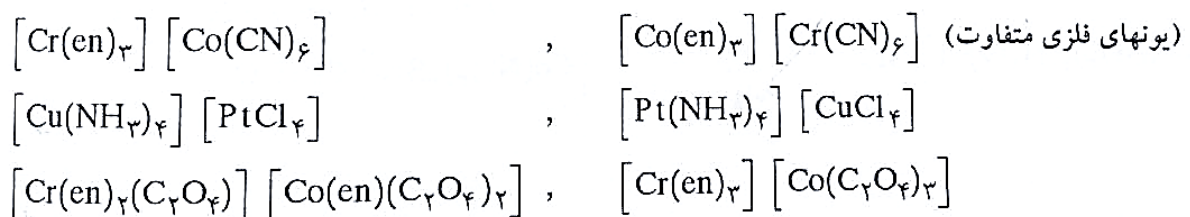
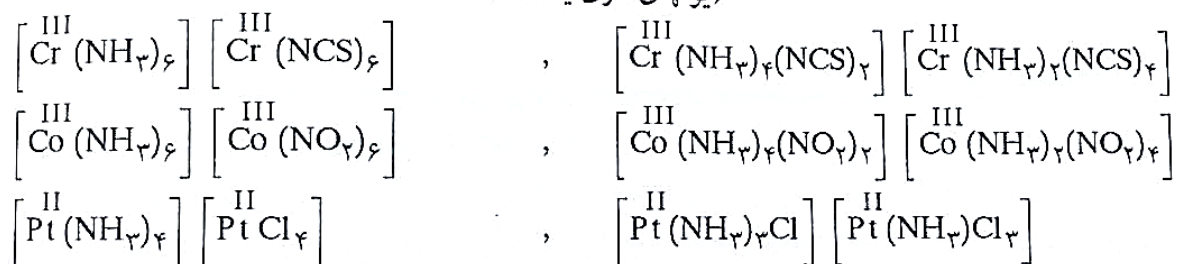
هگزاآمینوکرومات(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$   $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  و ایزومر کوئوردیناسیون آن بصورت:

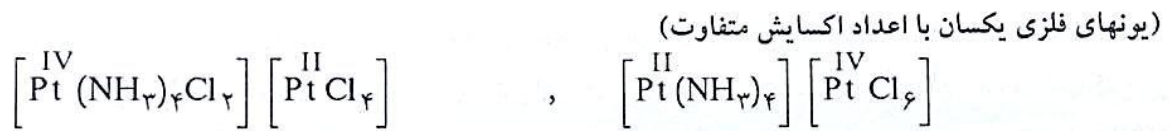
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$   $[\text{Co}(\text{CN})_6]$  هر دو شناخته شده‌اند.

در این نوع ایزومری، یون‌های فلزی می‌توانند یکسان، متفاوت و یا یکسان با عددهای اکسایش متفاوت باشند

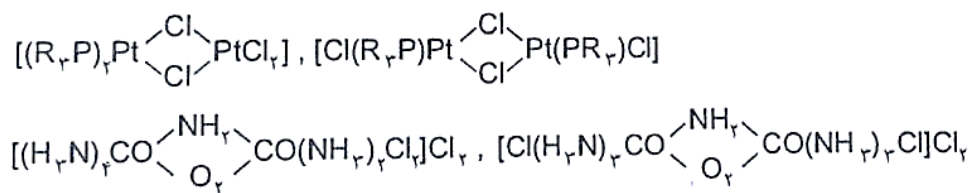
مثال‌هایی از این ایزومری عبارتند از:

(یونهای فلزی یکسان)



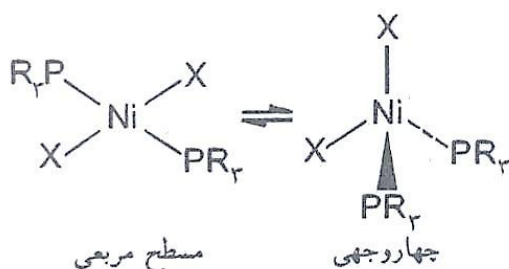


ه) ایزومری محل کوئوردیناسیون: این نوع ایزومری در کمپلکس‌های چند هسته‌ای دیده می‌شود و در نتیجه توزیع متفاوت لیگاندها بین یونهای فلزی حاصل می‌شود.



و) ایزومری کنفورماسیون: در این نوع ایزومری که به ندرت دیده می‌شود، آرایش هندسی لیگاندها در اطراف فلز مرکزی تغییر می‌کند. یک نمونه جالب این نوع ایزومری مربوط به کمپلکس‌های نیکل (II) است. این کمپلکس‌ها می‌توانند بصورت پراسپین چهاروجهی و یا کم اسپین مسطح مربعی وجود داشته باشند. چنانچه لیگاندها قدرت میدان مناسب و شرایط فضایی مساعدی داشته باشند، وجود سیستمی که در آن گونه‌های چهاروجهی و مسطح مربعی دارای انرژی‌های قابل مقایسه‌ای بوده و با هم در حال تعادل باشند امکان‌پذیر خواهد بود.

برای مثال چندین کمپلکس نیکل (II) از نوع  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  وجود دارند که به دو صورت بلوری شکل می‌گیرند:



- ❖ قرمز و دیامغناطیس (مسطح مربعی)
- ❖ آبی یا سبز و پارامغناطیس (چهاروجهی).

✓ روش های مناسبی برای تعیین موقعیت تعادل در این سیستم ها وجود دارد مانند:

۱- اندازه گیری ممان مغناطیسی (مسطح مربعی  $S=0$  و چهار وجهی  $S=1$ )

۲- طیفهای ابتیکی (گونه های مسطح مربعی و چهار وجهی طیف های مشخصی دارند که می توان برای تعیین

غلظت، آنها را مورد استفاده قرار داد)

۳- جابجایی همسانگرد NMR

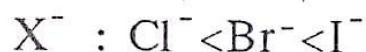
**نکته:** برحسب اثرهای فضایی و الکترونی استخلاف ها، موقعیت تعادل در این سیستم ها قابل تفسیر است.

برای مثال: گروه های حجیم به دلیل کاهش ممانعت فضایی ساختار **چهار وجهی** را ترجیح می دهند و گروه هایی که

قادر به تشکیل پیوند  $\pi$  هستند با آرایش **مسطح مربعی** پایدار می شوند. این امکان وجود دارد که با برقراری توازن بین

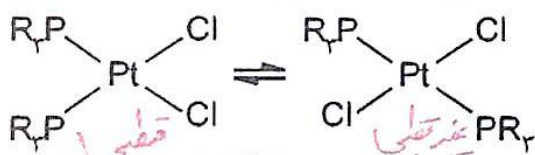
این اثرها، کمپلکس های چهار وجهی و مسطح مربعی با پایداری یکسان بدست آورد.

➤ در کمپلکس هایی از نوع  $L_2Ni_2X_2$  درصد ایزومر چهار وجهی بصورت زیر زیاد می شود:



افزایش درصد ایزومر چهار وجهی با حجیم تر شدن گروه ها

تعادل سیس - ترانس زیر را در کمپلکس مسطح مربعی Pt(II) در نظر بگیرید:



با تعقیب تعادل نتایج زیر بدست آمده است:

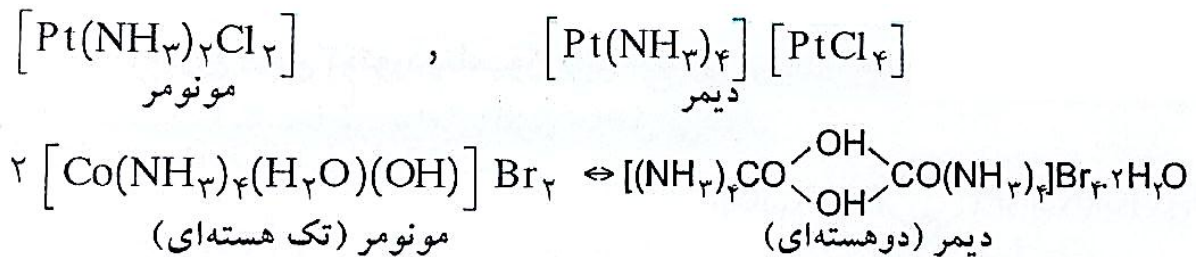
۱- غلظت ایزومر ترانس در تعادل از غلظت ایزومر سیس بیشتر است. این امر در نتیجه افزایش آنتروپی ناشی از رها

شدن مولکول های حلال، ضمن تبدیل ایزومر قطبی به ایزومر غیرقطبی ترانس حاصل می شود.

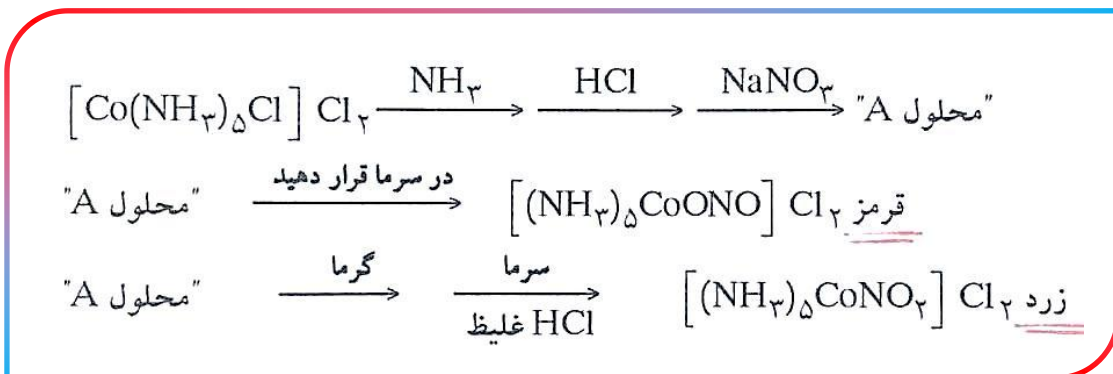
۲- افزایش ممانعت فضایی در اثر حجیم شدن گروههای آلکیل روی فسفر و یا تغییر یون  $Cl^-$  به  $I^-$ ، وضع ایزومر ترانس را مطلوبتر می سازد.

۳- انرژی پیوند، وضع ایزومر سیس را مطلوبتر می کند (در ایزومر ترانس رقابت دو گروه فسفین برای تشکیل پیوند  $\pi$  با اوربیتال d فسفر، موجب تضعیف این پیوند می شود).

ح) ایزومری پلیمریزاسیون: چنانچه تعداد اتم های یک کمپلکس دو یا چند برابر دیگری باشد، دو کمپلکس ایزومر پلیمریزاسیون یکدیگرند مانند:



ط) ایزومری اتصال: این نوع ایزومری به لیگاندهایی مربوط می شود که در یک کمپلکس از طریق یک نوع اتم دهنده و در کمپلکس دیگر از طریق اتم متفاوتی تشکیل پیوند می دهند (لیگاند دو سر دندانه).  
اولین نمونه این نوع ایزومری توسط یورگنسن و به ترتیب زیر ارائه شد:



❖ یورگنسن و ورنر توافق کردند که تفاوت بین دو ایزومر به نحوه اتصال گروه  $\text{NO}_2$  به کبالت مربوط است.

براساس رنگ ترکیبات مشابه، ساختار  $\text{N-اتصالی}$  (یا نیترو) به ایزومر زرد و ساختار  $\text{O-اتصالی}$  (یا نیتريتو) به

ایزومر قرمز نسبت داده شد.

برای مثال، هر دو کمپلکس هگزآمین و تریس (اتیلن دی آمین) کبالت (که یقیناً  $\text{N-اتصالی}$  هستند) زرد رنگ اند و

کمپلکس های اکوآپنتا آمین که شامل يك اتم اکسیژن و پنج اتم نیتروژن در فضای کوئوردیناسیون هستند قرمزند.

بنابراین پیش از توضیح الکترونی طیف ها، انتساب صحیح ساختار براساس رنگ انجام پذیرفت.

**نکته مهم:** سینتیک واکنش های ایزومری شدن نیترو و نیتريتو به وسیله طیف بینی IR قابل بررسی است زیرا این

گروهها دارای نوارهای جذبی ویژه ای هستند که می توان به حضور و یا عدم حضور آنها پی برد.

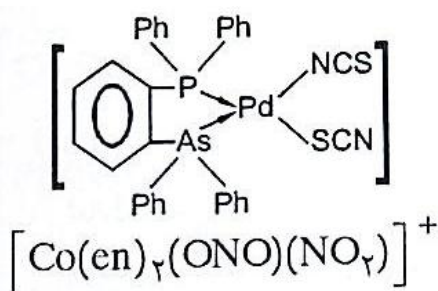
✓ ایزومر قرمز رنگ  $\text{M-ONO}$  دارای فرکانس کششی  $1060 \text{ cm}^{-1}$  و ایزومر زرد رنگ  $\text{M-NO}_2$  دارای فرکانس

کششی  $820 \text{ cm}^{-1}$  است.

مناسبت ترین لیگاندها برای تشکیل ایزومری اتصال گونه های  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SeCN}^-$  می باشند.

سلنوسیاناتو $\text{SeCN}^-$	سیانو $\text{CN}^-$	تیوسیاناتو $\text{SCN}^-$	نیترو $\text{NO}_2^-$
ایزوسلنوسیاناتو $\text{NCSe}^-$	ایزو سیانو $\text{NC}^-$	ایزو تیوسیاناتو $\text{NCS}^-$	نیتريتو $\text{ONO}^-$

در برخی از ترکیب ها، مانند دو کمپلکس زیر، هر دو نوع اتصال ممکن دیده شده است:



❖ عوامل مؤثر در ایزومری اتصال عبارتند از:

۱- اسیدها و بازهای سخت و نرم (HSAB)

۲- اثرهای الکترونی و فضایی

۳- اثرهای سینتیکی

که شرح هر کدام در زیر آمده است.

۱- **اسیدها و بازهای سخت و نرم:** کاتیونهای فلزهای قلیایی، قلیایی خاکی و فلزهای سبک عناصر واسطه با

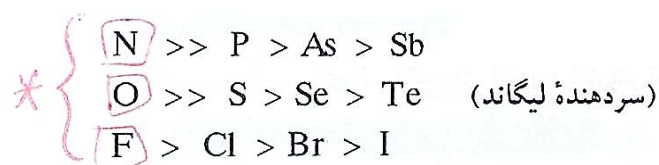
عدد اکسایش بالا مانند  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  و یون  $\text{H}^+$ ، اسیدهای سخت و کاتیونهای فلزهای سنگین عناصر

واسطه و کاتیونهایی با عدد اکسایش پائین مانند  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  اسیدهای نرم هستند.

لیگاندهایی که تمایل به تشکیل با اسیدهای سخت دارند به بازهای سخت و لیگاندهایی که تمایل به تشکیل

کمپلکس با اسیدهای نرم دارند به بازهای نرم موسومند.

ترتیب خصلت سختی چند باز به صورت زیر است:



✓ همانطور که اشاره شد  $\text{Co}^{3+}$  اسیدی سخت است، اما در یون کمپلکس  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{3-}$  از آنجا که یون

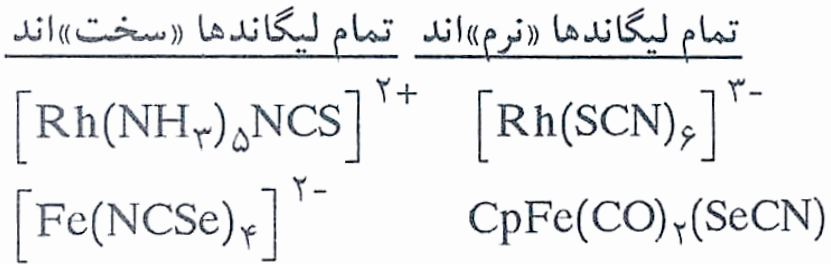
$\text{CN}^-$  از سر نرم خود یعنی کربن به فلز کوئوردینه شده است، موجب نرم شدن یون  $\text{Co}^{3+}$  شده و در نتیجه کل

مجموعه  $(\text{CN})_5\text{Co}$  به عنوان نرم تلقی می شود و تمایل دارد با سر نرم لیگاند  $\text{SCN}^-$  یعنی S اتصال برقرار کند.

✓ اما در گونه  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{NCS})]^{2+}$  چون  $\text{NH}_3$  باز سختی است، مجموعه  $(\text{NH}_3)_5\text{Co}$  سختی زیادی دارد و

با سر سخت لیگاند  $\text{SCN}^-$  یعنی N اتصال برقرار می کند.

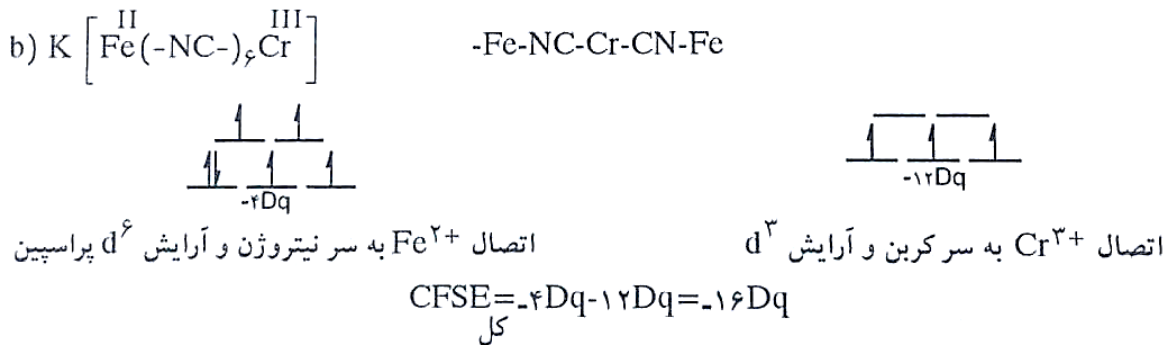
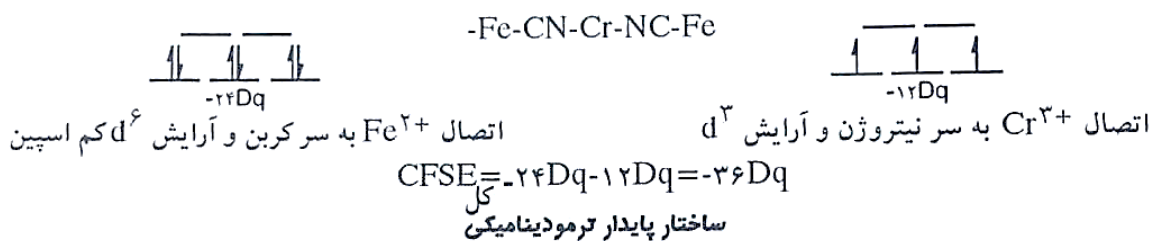
نمونه‌های دیگری از این کمپلکس‌ها عبارتند از:



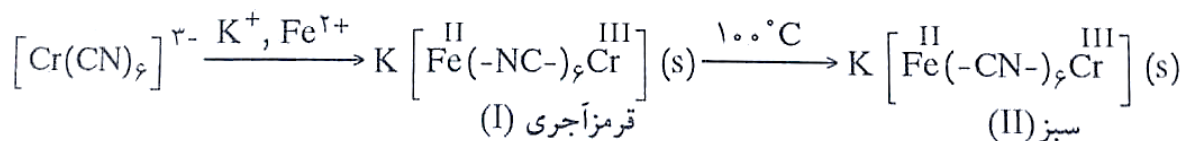
Fe(II) اتم سخت نیتروژن را ترجیح می‌دهد، مگر اینکه بر اثر وجود گروه‌های کربونیل نرم شود.

✓ در کمپلکس‌های چند هسته‌ای که در آنها گروه  $\text{CN}^-$  نقش پل را دارد، پایداری ترکیب‌ها را می‌توان با استفاده از شکافتگی اوربیتال‌های d و محاسبه انرژی پایداری میدان بلور پیش‌بینی کرد. البته باید توجه داشت که اتصال از سر N (پائین سری اسپکتروشیمیایی) آرایش پراسپین و اتصال از سر C (بالای سری اسپکتروشیمیایی) آرایش کم اسپین را موجب می‌شود. برای مثال در نتیجه این بررسی می‌توان فهمید که:

ساختار  $[\text{Fe}^{II}(-\text{CN}-)_6\text{Cr}^{III}]$  از ساختار  $[\text{Fe}^{II}(-\text{NC}-)_6\text{Cr}^{III}]$  به لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است.



امکان سنتز دو ایزومر طبق واکنشی زیر، امکان‌پذیر است:

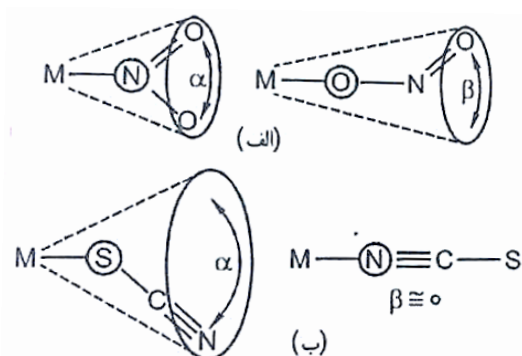


بنابراین به هنگام سنتز این ماده، ابتدا ایزومر (I) تشکیل می‌شود و سپس به ایزومر (II) تبدیل می‌گردد. به عبارت دیگر ترکیب (I)، ایزومر سینتیکی و ترکیب (II) ایزومر ترمودینامیکی است.

همین حالت برای کمپلکس‌های نیترو و نیتريتو نیز مشاهده می‌شود. در سنتز این ترکیب‌ها، ایزومر سینتیکی نیتريتو به ایزومر ترمودینامیکی نیترو تبدیل می‌شود.

## ۲- اثرهای الکترونی و فضایی: یکی دیگر از عوامل تعیین‌کننده پایداری نسبی ایزومرهای اتصال، اثرهای

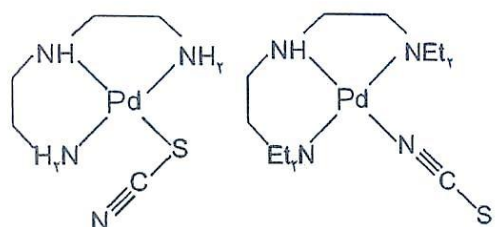
الکترونی و فضایی است. یون نیتريت  $\text{NO}_2^-$  در وضعیت نیترو  $\text{NO}_2^-$  حجم بیشتری را در مقایسه با وضعیت نیتريتو  $\text{ONO}$ - اشغال می‌کند و به همین ترتیب یون تیوسیاناتات  $\text{SCN}^-$  (خمیده) حجم بیشتری از ایزوتیوسیاناتات  $\text{NCS}^-$  (خطی) اشغال می‌کند. بنابراین ایزومرهای نیترو و تیوسیاناتات نسبت به نیتريتو و ایزوتیوسیاناتات ممانعت فضایی بیشتری دارند.



موقعیت فضایی لیگاندهای دو سر دندانهای

(توجه کنید که زاویه  $\alpha$  بزرگتر از  $\beta$  و شعاعهای اندروالی S و Se از N بزرگترند)

در کمپلکس  $[\text{Pd}(\text{dien})(\text{SCN})]^+$ ، گروه SCN از سر S خود به فلز مرکزی کوئوردینه شده است اما در کمپلکس



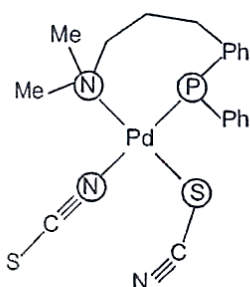


$[Pd(Et_4dien)(NCS)]^+$  ممانعت فضایی گروه‌های حجیم اتیل موجب کوئردینه شدن این گروه از سر N خود به فلز مرکزی می‌شود.

در گونه زیر، برخلاف مطالب ذکر شده، یک گروه تیوسیانات  $SCN^-$  دیده می‌شود. یکی از دلایل این امر، ممانعت فضایی زیاد حلقه‌های فنیل است و چنانچه گروه  $SCN^-$  از سر S خود به فلز کوئردینه شود، با ساختار خمیده‌ای که دارد از حلقه‌های فنیل فاصله می‌گیرد و کمپلکس وضعیت پایدارتری پیدا می‌کند.

اما دلیل مهمتر این مسئله، رقابت بر سر تشکیل پیوند  $\pi$  برگشتی است.

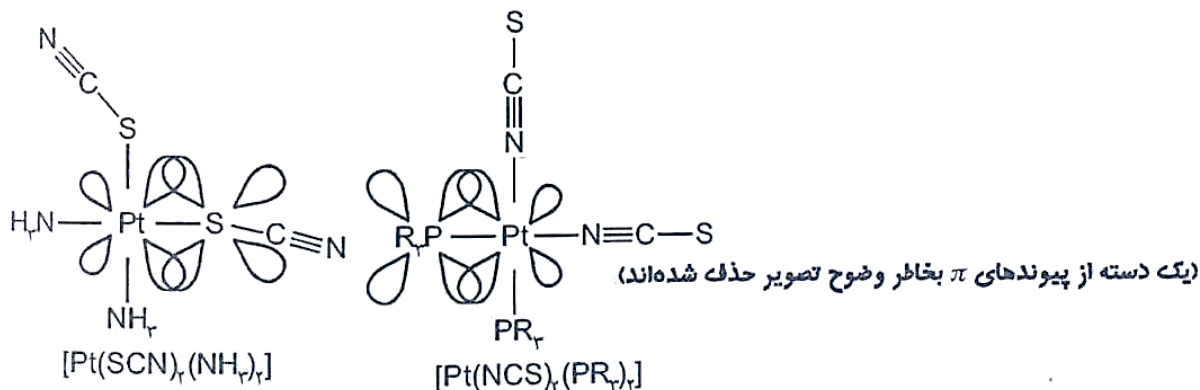
گروه فسفین بهترین پیوند  $\pi$  را تشکیل می‌دهد و تمایل دارد اوربیتال‌های d پالادیم را که سازنده پیوند  $\pi$  هستند در انحصار خود در آورد. بدین ترتیب امکان تشکیل پیوند  $\pi$  برای اوربیتال‌های d اتم گوگردی که در وضعیت ترانس نسبت به خود قرار دارد را از بین می‌برد، بنابراین لیگاند  $SCN^-$  از سر N خود (اتم نیتروژن تمایلی جهت تشکیل پیوند  $\pi$  ندارد) به فلز مرکزی متصل می‌شود. در غیاب رقابت برای اوربیتال‌های  $\pi$  (آمونیاک قادر به تشکیل پیوند  $\pi$  نیست)  $SCN^-$  ترجیحاً از سر S خود متصل می‌شود.



(ساختار مولکولی ایزو تیوسیاناتو تیوسیاناتو (I) دی فنیل فسفینو - ۳- دی متیل آمینو پروپان) پالادیم (II)

به آرایش ترانس پیوندهای  $N-Pd-S$ ,  $P-Pd-N$  و آرایش خطی و خمیده گروه  $SCN^-$  توجه کنید.

و به همین ترتیب رقابت برای تشکیل پیوند  $\pi$  عامل تعیین کننده نحوه اتصال گروه  $\text{SCN}^-$  در دو کمپلکس زیر است:



**۳- اثرهای حلال:** مطالعه سیستماتیک کمپلکس‌هایی از نوع  $[\text{ML}_2\text{X}_2]$  Pt(II) و  $\text{M}=\text{Pd}(\text{II})$ ، لیگاند خنثی  $\text{L} =$

و  $(\text{X} = -\text{SCN}^-, -\text{NCS}^-, -\text{SeCN}^-, -\text{NCO}^-)$  در حلال‌هایی با قطبیت متفاوت، نشان داده است که نحوه اتصال

لیگاند دو سر دندان به طبیعت حلال نیز بستگی دارد. در حلال‌هایی با ثابت دی‌الکتریک به نسبت بالا، پیوندهای

$\text{M-S}$  (یا  $\text{M-Se}$ ) و در حلال‌هایی با ثابت دی‌الکتریک پائین پیوندهای  $\text{M-N}$  مناسب‌ترند.

**۴- اثرهای سینتیکی:** با در اختیار گرفتن پارامترهای سینتیکی، ایزومری که از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است

می‌تواند ایزومرهایی با شکل پایدارتر تولید کند. از دید سینتیکی تکنیک‌هایی نظیر تغییر در حالت اکسایش، تغییر دما

و بکارگیری مشتقات سنتزی متفاوت در تهیه ایزومرهای اتصال بکار می‌روند.

## ۲- ایزومری فضایی

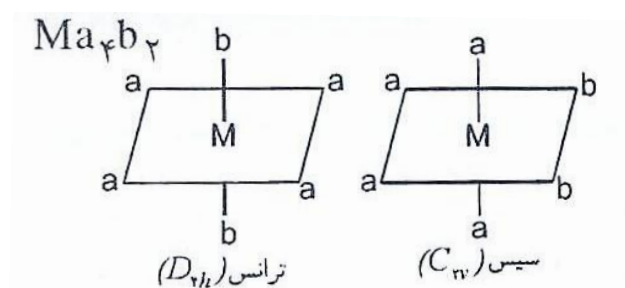
در این نوع ایزومری، تعداد پیوندها و نوع آنها در ایزومرها تفاوتی ندارد و فقط موقعیت لیگاندها در اطراف اتم

مرکزی متفاوت است. ایزومری فضایی شامل دو نوع هندسی و نوری می‌باشد.

**الف) ایزومری هندسی:** این نوع ایزومری که بیشتر در ساختارهای هشت وجهی و مسطح مربعی دیده می‌شود (و گاهی به آن ایزومری سیس و ترانس هم گفته می‌شود) بر اثر تغییر محل لیگاند در اطراف اتم مرکزی پدید می‌آید و برای تشخیص و شناسایی آن می‌توان از روشهای طیف بینی الکترونی، زیر قرمز، رامان و رزونانس مغناطیسی استفاده نمود.

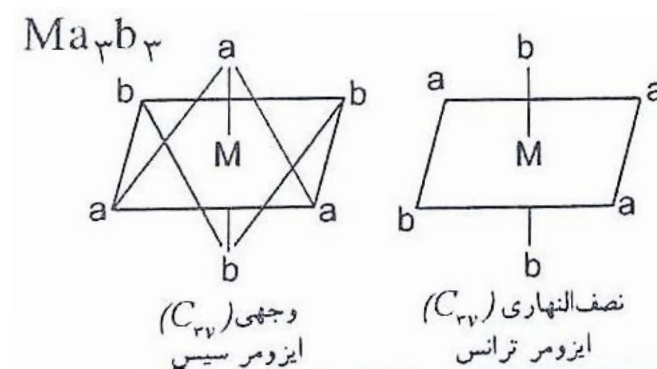
**نکته مهم:** ایزومری هندسی بطور معمول در ساختار چهاروجهی وجود ندارد مگر در مواعی که يك کی لیت نامتقارن، باعث بوجود آمدن این ایزومری شود.

- کمپلکس‌های هشت وجهی  $Ma_4b_2$  دارای دو ایزومر سیس و ترانس‌اند که بسیار متداول می‌باشند، کمپلکس  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  از این نمونه است.



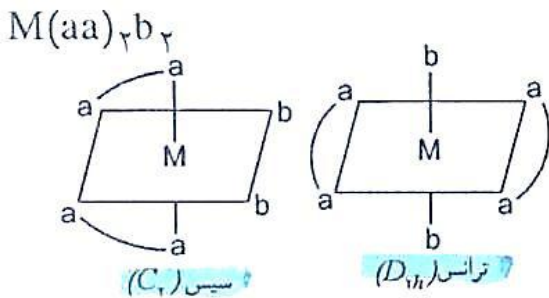
- کمپلکس‌های هشت وجهی  $Ma_3bcd$  و  $Ma_3b_3$  مانند  $Co(NH_3)_3Cl_3$  و  $[Co(H_2O)_3(py)(NH_3)Cl]^{2+}$  دارای ایزومرهای فاس (وجهی) و مر (نصف النهاری یا کمربندی) هستند. در ایزومر وجهی سه لیگاند مشابه در

رأس‌های مثلثی يك وجه هشت وجهی قرار می‌گیرند.

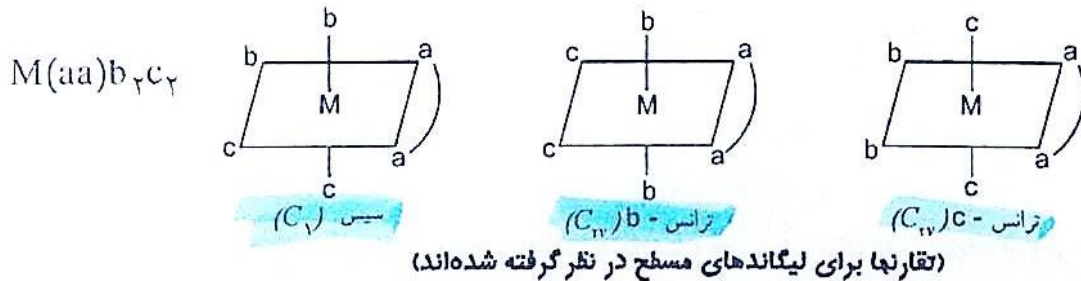


- با افزایش تعداد لیگاندهای متفاوت، تعداد ایزومرهای هندسی بیشتر می شود. برای مثال کمپلکس  $Ma_4bc$  در ایزومر هندسی،  $Ma_2b_2c_2$  پنج ایزومر هندسی و  $Mabcdef$  پانزده ایزومر هندسی، دارند.
- در کمپلکس های هشت وجهی با فرمول  $M(aa)_2b_2$  و  $M(aa)_2bc$  که لیگاند دو دندانه متقارن (aa) مانند اتیلن دی آمین (en) دارند، تعداد ایزومرهای هندسی کاهش می یابد زیرا لیگاند (aa) نمی تواند در موقعیت

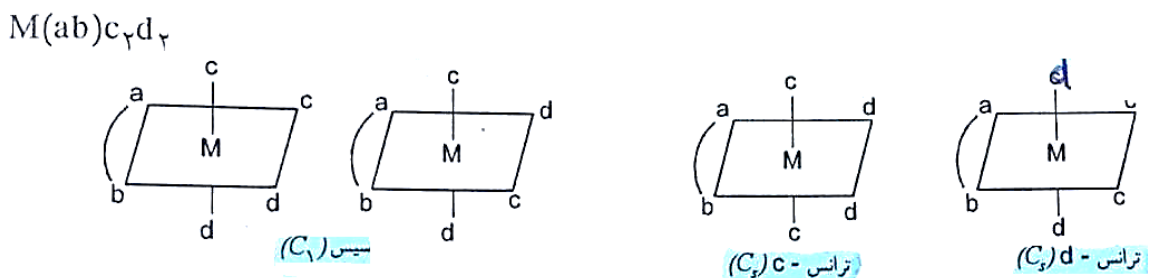
ترانس قرار گیرد.



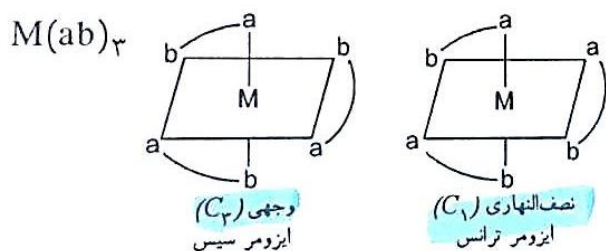
- کمپلکس  $M(aa)b_2c_2$  سه ایزومر هندسی دارد، مانند  $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]$



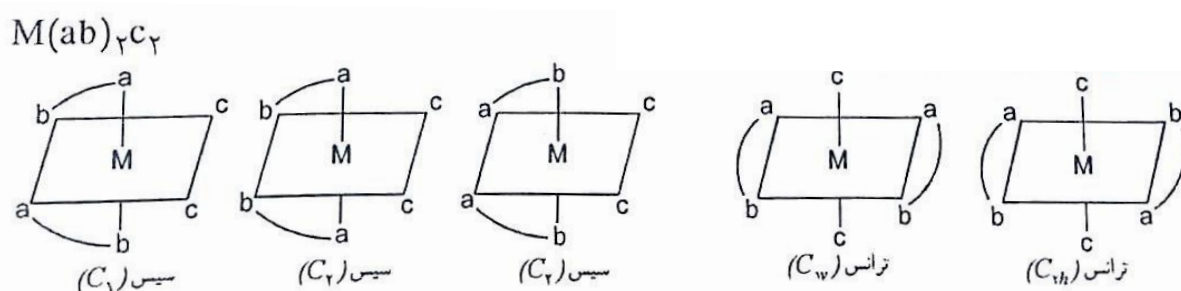
- کمپلکس  $M(aa)_3$  ایزومر هندسی ندارد و کمپلکس  $M(ab)c_2d_2$  که در آن (ab) یک لیگاند دو دندانه نامتقارن مانند گلايسين  $NH_2CH_2COO^-$  است، دارای چهار ایزومر هندسی می باشد.



- کمپلکس  $M(ab)_3$  دو ایزومر وجهی و کمربندی دارد.

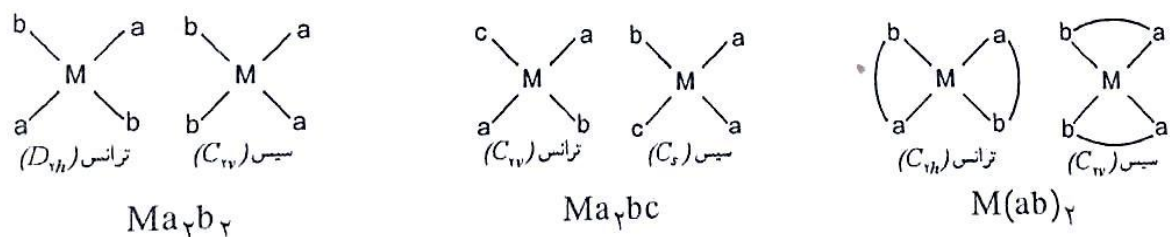


- ساختار  $M(ab)_2c_2$  دارای پنج ایزومر هندسی است.



- کمپلکس‌های مسطح مربعی با فرمول  $Ma_2b_2$  مانند  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  ،  $Ma_2bc$  مانند  $[Pt(NH_3)_2(py)Cl]^+$  و

$M(ab)_2$  مانند  $Pt(gly)_2$  دو ایزومر هندسی سیس و ترانس دارند.



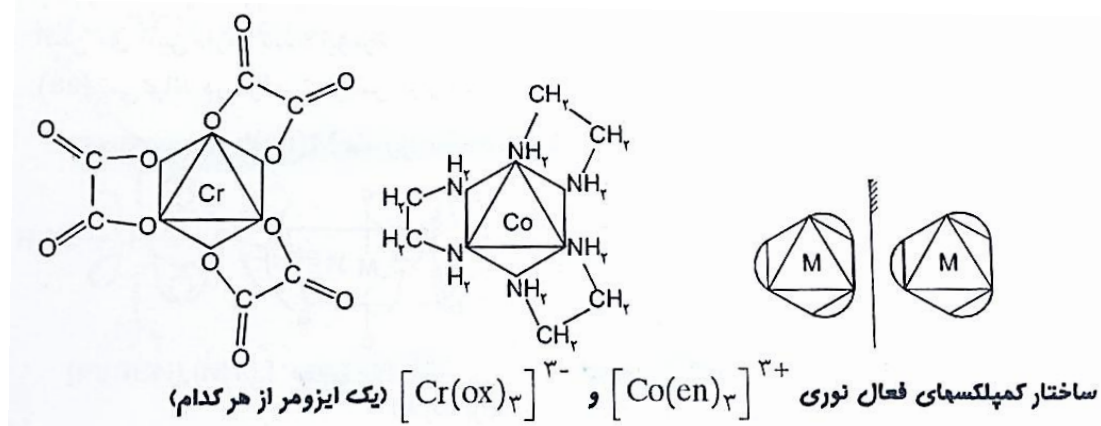
(ب) ایزومری نوری: گونه‌هایی که مرکز تقارن، صفحه تقارن و یا بطورکلی محور دوران مرکب  $S_n$  ندارند و به

عبارت دیگر گروه‌های چرخشی محض  $C_n$  ،  $D_n$  ،  $T$  و  $O$  تعلق دارند فعال نوری هستند و کایرال نامیده می‌شوند.

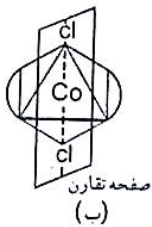
گونه‌های کایرال می‌توانند به صورت یکی از دو ایزومر فعال نوری خود (که تصویر آینه‌ای یکدیگرند و انانتیومر نام

دارند) و یا بصورت مخلوط راسمیک (مخلوط یکسان از دو ایزومر نوری) وجود داشته باشند.

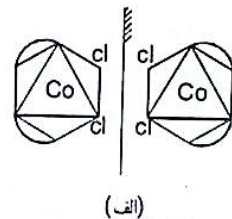
ساختار دو کمپلکس فعال نوری  $[Co(en)_3]^{3+}$  و  $[Cr(ox)_3]^{3-}$  در شکل نشان داده شده است. هر دو کمپلکس تقارن  $D_3$  دارند.



➤ یون کمپلکس دی کلروبیس (اتیلن دی آمین) کبالت (III) دو ایزومر هندسی سیس و ترانس دارد. ایزومر ترانس دارای سه صفحه تقارن عمود بر هم و غیرفعال نوری است. ایزومر سیس به گروه نقطه‌ای  $C_2$  تعلق دارد و فعال نوری است.



ب) یون  $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$  (نمک پراسیو) که یک صفحه تقارن آن نشان داده شده است (دو صفحه دیگر عمود بر این صفحه هستند).



الف) ایزومرهای نوری یون  $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$  (نمک ویولیو)

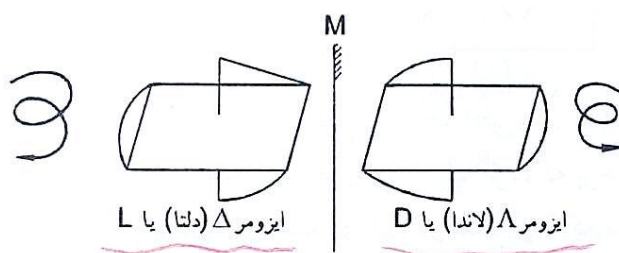
✓ ایزومرهای نوری بر نور قطبیده مسطح که از درونه آنها عبور کند اثر کرده و صفحه آن را در جهت و اندازه معینی می چرخانند. این توانایی مولکول‌های کایرال را فعالیت نوری می نامند.

**نکته مهم:** انانتیومرها خواص فیزیکی و شیمیایی یکسانی دارند و تنها تفاوت آنها در جهتی است که صفحه نور قطبیده را می چرخانند زیرا چرخش برای دو انانتیومر برابر و در جهت مخالف یکدیگر است.

✓ برای توصیف پیکربندی مطلق کمپلکس‌های نامتقارن از علائم پیشنهادی IUPAC یعنی علامت‌های  $\Delta$  یا D و  $\Lambda$  یا L استفاده می‌شود.

✓ تعیین پیکربندی مطلق کمپلکس‌های فعال نوری صرفاً براساس جهت چرخش صفحه نور قطبیده امکان‌پذیر نیست. برای مثال در یونهای کمپلکس  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  و  $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$  دو انانتیومری که نور D سدیم را در یک جهت می‌چرخانند پیکربندی مطلق مخالف یکدیگر دارند. به عبارت دیگر این دو انانتیومر (با صرف نظر کردن از تفاوت بین Co و Rh) تصویر آئینه‌ای یکدیگرند.

✓ یک راه برای تعیین پیکربندی مطلق یک کمپلکس تریس (کی لیت) که از متداول‌ترین کمپلکس‌های فعال نوری است این است که در امتداد محور دوران مرتبه سه ( $C_3$ ) به آن نظاره شود، چنانچه مارپیچی که بدین ترتیب مشاهده می‌شود راست دستی باشد، آن ایزومر، ایزومر  $\Delta$  است و تصویر آئینه‌ای آن ایزومر  $\Lambda$  است.



**نکته:** لازم به ذکر است هیچ ارتباطی بین آرایش‌های مطلق  $\Delta$  و  $\Lambda$  با چپ گردان (صفحه نور پلاریزه را به سمت چپ می‌چرخاند) و راست گردان (صفحه نور پلاریزه را به سمت راست می‌چرخاند) بودن کمپلکس‌ها وجود ندارد.

✓ روش دیگر جهت تعیین پیکربندی مطلق  $\Delta$  یا  $\Lambda$  در ایزومرهای فعال نوری کمپلکس‌های تریس (کی لیت) روشی است که شامل مراحل زیر است:

۱- یک لیگاند کی‌لیت‌دهنده را روی صفحه مربعی قرار می‌دهیم.

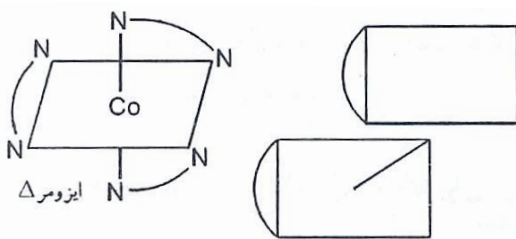
۲- اتصال کی لیتی را که در بالای صفحه مربعی قرار دارد روی صفحه تصویر می کنیم.

۳- تصویر حاصل را به گونه ای می چرخانیم که اتصال کی لیت واقع در صفحه مربعی در بالای صفحه کاغذ قرار گیرد.

۴- پس از انجام این مراحل چنانچه شیب (خط درون مربع) به سمت راست بود ایزومر  $\Delta$  و اگر به سمت چپ بود ایزومر  $\Lambda$  است.

برای مثال، جهت تعیین پیکربندی مطلق یکی از ایزومرهای یون کمپلکس  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  به صورت زیر عمل

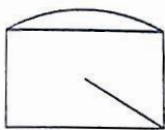
می شود:



۱- قرار دادن یک لیگاند کی لیت دهنده روی صفحه مربعی

۲- تصویر کردن اتصال کی لیت که در بالای صفحه مربعی قرار دارد.

۳- چرخاندن صفحه مربعی بطوریکه اتصال کی لیت در بالای صفحه قرار گیرد.

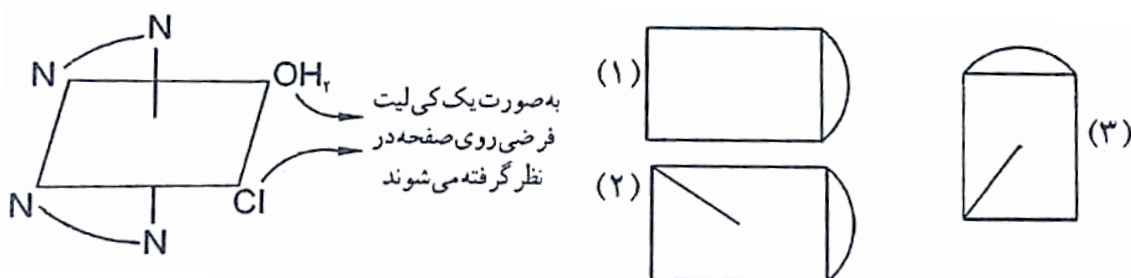


۴- از آنجا که شیب (خط درون مربع) به سمت راست است این ایزومر، ایزومر  $\Delta$  است و تصویر آینه ای آن، ایزومر

$\Lambda$  خواهد بود. در استفاده از این روش بایستی در نظر داشت که اگر دو لیگاند غیر کی لیت دهنده وجود داشته

باشند آنها به عنوان یک کی لیت فرضی در نظر گرفته می شوند. برای مثال جهت تعیین پیکربندی مطلق ایزومر زیر، به

این صورت عمل می شود:





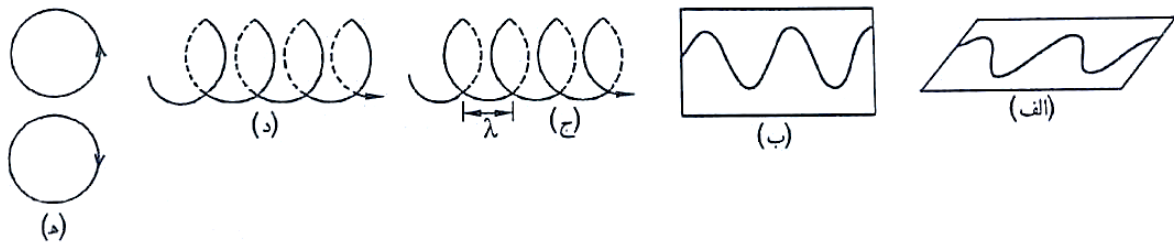
از آنجا که شیب به سمت چپ است این ایزومر، ایزومر  $\Lambda$  است و تصویر آینه‌ای آن ایزومر  $\Delta$  خواهد بود.

دو روش تجزیه و تحلیل مرتبط به هم، یعنی دو رنگ‌نمایی دورانی (CD) و پاشندگی نوری (ORD) بطور وسیع در تعیین پیکربندی‌های مطلق بکار برده می‌شوند.

### دو رنگ‌نمایی دورانی (طیف CD)

❖ نور قطبیده مسطح نوری است که بردار الکتریکی آن تنها در یک صفحه ارتعاش دارد و می‌توان آن را به دو جزء

قطبیده دورانی (d و l) دارای شدت برابر تفکیک کرد که در دو جهت مخالف و با فرکانس یکسان می‌چرخند.



الف) نور قطبیده مسطح، صفحه افقی

ب) نور قطبیده مسطح، صفحه عمودی

ج) نور قطبیده چپ دورانی (چپ‌گرد) که برخلاف جهت عقربه‌های ساعت می‌چرخد.

د) نور قطبیده راست دورانی (راست‌گرد) که در جهت عقربه‌های ساعت می‌چرخد.

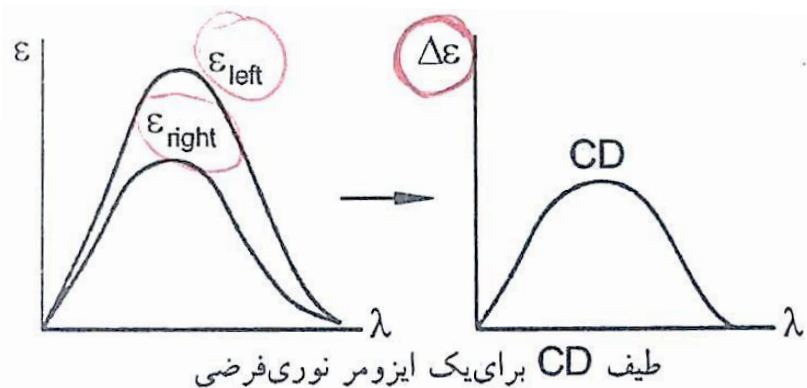
ه) نور قطبیده چپ (بالایی) و راست (پایین) دورانی که توسط یک مشاهده‌کننده دیده می‌شود.

❖ یک گونه کایرال دارای خاصیت دو رنگ‌نمایی دورانی است. بدین معنی که دارای ضریب‌های جذب متفاوتی

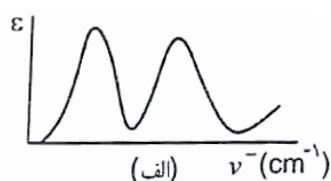
برای نور قطبیده راست و چپ دورانی، در هر طول موج معین است.

❖ یک طیف دو رنگ نمایی دورانی (طیف CD) عبارتست از منحنی تغییرات تفاوت ضرایب جذب مولار برای نور قطبیده راست و چپ دورانی برحسب طول موج.

❖ طیف‌های CD دو انانتیومر در جهت عکس یکدیگر است.

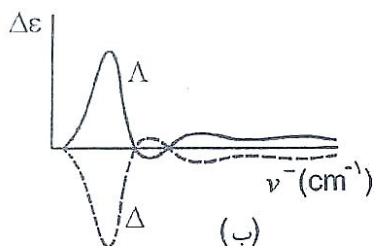


▪ یون کمپلکس  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  دارای دو ایزومر نوری است که طیف جذبی متعارف این دو ایزومر کاملاً یکسان است و درست مانند ترکیب هشت وجهی، دو نوار جذبی میدان لیگاند در آن دیده می‌شود. اما اختلاف دو انانتیومر در طیف‌های CD آنها که در جهت عکس یکدیگرند (و در هر کدام یک نوار اضافی در  $24000 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود) نمایان می‌شود.



الف) طیف جذبی  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  که برای دو ایزومر نوری یکسان است.

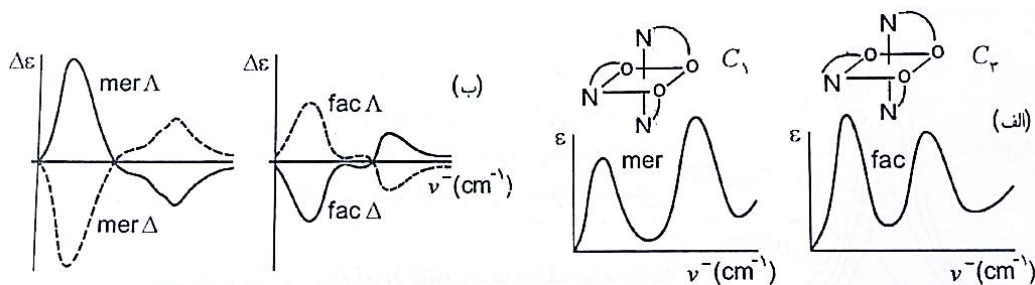
**نکته:** دو کمپلکس با آرایش الکترونی مشابه و پیکربندی مطلق یکسان دارای طیف‌های CD هم علامت هستند. بنابراین با استفاده از طیف CD می‌توان رابطه بین ساختار خانواده‌های بزرگی از کمپلکس‌های کایرال با تعداد اندکی از ساختارهای بنیادی مانند  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  که پیکربندی مطلق آن با استفاده از پراش پرتو X تعیین شده است مشخص نمود.



(ب) طیفهای CD دو ایزومر نوری  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$  که در جهت عکس یکدیگرند.

- آمینو اسید آلانین  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  با یون  $\text{Co(III)}$  دو کمپلکس تریس کی لیت  $\text{fac}$  و  $\text{mer}$  تشکیل می دهد. هر دو کمپلکس کایرال اند و می توانند دارای ایزومر  $\Delta$  و یا  $\Lambda$  باشند.
- ابتدا تعیین ایزومرهای  $\text{fac}$  و  $\text{mer}$  صورت گرفته و سپس ایزومرهای نوری  $\Delta$  و  $\Lambda$  هر یک مشخص می شوند.
- طیف جذبی دو ایزومر هندسی  $\text{fac}$  و  $\text{mer}$  متفاوت است زیرا این دو گونه تقارن یکسانی ندارند و به نظر می رسد تقارن بالاتر ایزومر  $\text{fac}$  موجب ظاهر شدن نوار جذبی تیزتری در طیف شود. بنابراین طیف سمت چپ قسمت (الف) را مربوط به ایزومر  $\text{mer}$  و طیف سمت راست را مربوط به ایزومر  $\text{fac}$  می توان در نظر گرفت.
- طیفهای CD هر دو ایزومر در قسمت (ب) نشان داده شده است. دو منحنی که علامت پیکهای آنها مخالف و تصویر آئینه ای یکدیگرند به خوبی نشان می دهند که کدام دو ایزومر، انانتیومرهای مربوط به یک ایزومر هندسی هستند.

- علاوه بر آن به کمک مقیاس این طیفها با طیفهای CD یون  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$  می توان پیکربندی مطلق  $\Delta$  و  $\Lambda$  هر منحنی را تعیین کرد.



(ب) طیفهای CD ایزومرها و تعیین پیکربندی آنها  
به کمک مقایسه با طیفهای CD کمپلکس  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$

(الف) طیف جذبی  $[\text{Co(ala)}_3]$  برای دو ایزومر هندسی  $\text{fac}$  و  $\text{mer}$

## پاشندگی چرخش نوری (طیف ORD)

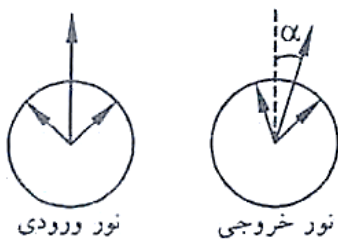
اگر یک نور قطبیده مسطح را از درون محلولی حاوی مولکولهای فعال نوری (یکی از دو انانتیومر) بگذرانیم، این نور به سمت راست و یا به سمت چپ چرخانده می شود. چرخش ویژه در طول موج  $\lambda$  به صورت رابطه زیر تعریف

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{\alpha}{lc} \quad \text{می شود:}$$

که در آن  $\alpha$  چرخش برحسب درجه،  $l$  طول مسیر نور (برحسب دسیمتر) در محیط فعال نوری و  $c$  غلظت برحسب  $g/ml$  محلول است.

**نکته:** چرخش ویژه به طول موج نور بکار رفته بستگی دارد و این طول موج باید ذکر شود.

❖ چرخش نور قطبیده مسطح از این واقعیت ناشی می شود که مولکولهای فعال نوری برای نور قطبیده چپ و راست دورانی ضریبهای شکست متفاوتی ( $n_d$  و  $n_l$ ) دارند. این دو جزء قطبیده با محیط برهم کنش متفاوتی دارند و به صورت ناهمفاز ظاهر می شوند و چنانچه مجدداً ترکیب شوند، صفحه قطبش چرخیده است.

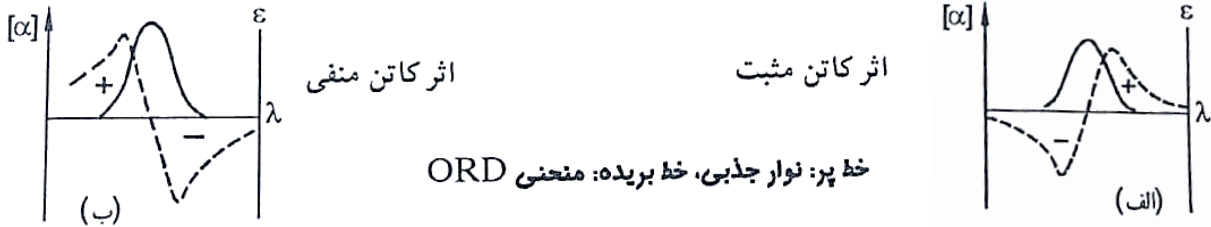


(چرخش نور قطبیده مسطح به سمت راست که از چرخش نابرابر نور قطبیده چپ و راست دورانی نتیجه می شود)

❖ طیفی که در آن بزرگی چرخش برای یک انانتیومتر خاص در برابر طول موج نور رسم شده است، طیف پاشندگی چرخش نوری (ORD) نامیده می شود.

❖ در طیف ORD، هر قدر که به یک نوار جذبی نزدیک تر می شویم، اختلاف در چرخش ویژه زیادتر می شود زیرا ضرایب شکست ( $n_d$  و  $n_l$ ) با تغییر طول موج درست مانند نور ناقطبیده سریعاً تغییر می کنند. در نتیجه،

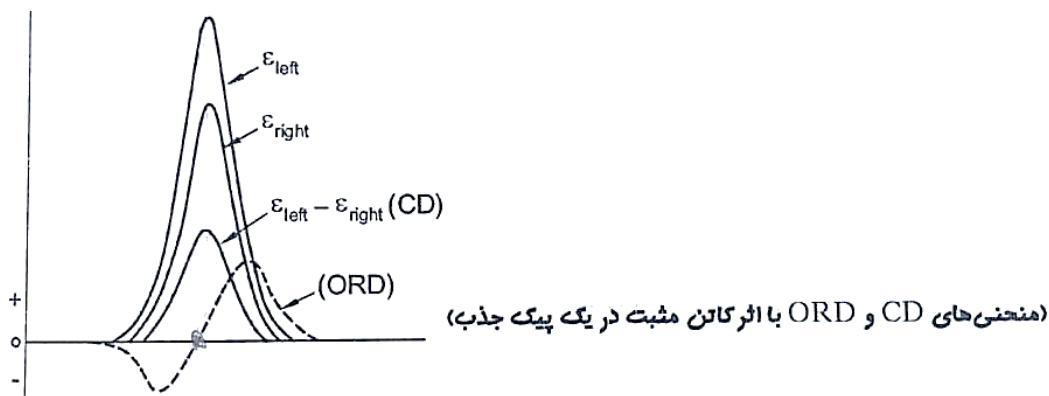
برای نمونه چرخش ویژه به یک می نیمم سقوط کرده، در  $\lambda_{max}$  از صفر می گذرد و به سرعت به یک ماکزیمم صعود می کند. معکوس شدن ناگهانی چرخش در نزدیکی های یک نوار جذبی اثر کاتن نام دارد.



❖ منحنی های ORD برای تعیین پیکربندی مطلق مفیدند و در این مورد مانند طیف های CD، به روش مقایسه با یک طیف ORD با پیکربندی معلوم عمل می شود.

❖ در واقع (برای طیف های ORD) می توان یک قاعده کلی بیان کرد: اگر در ترکیبات مشابه، جهش های الکترونی متناظر، اثر کاتن هم علامت از خود نشان دهد (یعنی جهت وارونگی ها یکسان باشد) آن ترکیبات پیکربندی های اپتیکی یکسانی خواهند داشت. بدین ترتیب، در غیاب داده های پرتو X، صرفاً براساس تشابه طیف های ORD با طیف یک پیکربندی معلوم می توان پیکربندی اپتیکی گونه را تعیین نمود.

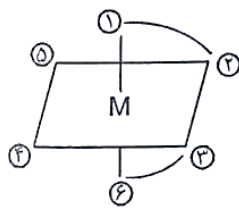
❖ تفسیر طیف های CD از آنجا که تنها در محدوده یک نوار جذبی رخ می دهند از تفسیر طیف های ORD ساده تر است زیرا پاشندگی چرخش نوری ممکن است به دلیل همپوشانی اثرهای ناشی از چندین نوار که تعدادی از آنها نسبتاً از ناحیه طیف مورد مطالعه دورند پیچیده شود. ضمن اینکه، شرط جهش های الکترونی متناظر یکی از مشکلات اصلی این روش است.



## روش بیلر

✓ در سال ۱۹۷۵ برای اولین بار بیلر روشی برای تعیین تعداد ایزومرهای یک گونه هشت وجهی با لیگاندهای متفاوت و رسم آنها ارائه کرد.

✓ مراحل این روش، بر پایه شماره گذاری لیگاندها در کمپلکس هشت وجهی، به صورت مقابل است:



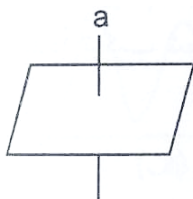
(نحوه شماره گذاری لیگاندها در کمپلکس هشت وجهی)

۱- ابتدا همه لیگاندها را با حروف انگلیسی a, b, c, d, e, f مشخص می کنیم. برای مثال کمپلکس:

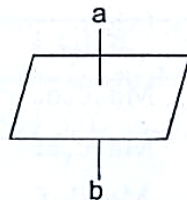
$[Pt(py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$  که دارای شش لیگاند متفاوت است بصورت Mabcdef و کمپلکس  $[Co(NH_3)_4(py)(Cl)]$  به صورت Ma<sub>4</sub>bc نشان داده می شود.

۲- لیگاندهای لیت دهنده که دو سر مشابه دارند (مانند اتیلن دی آمین) را با (AA) و لیگاندهایی با دو سر دهنده متفاوت (مانند گلايسين) را با (BC) مشخص می کنیم.

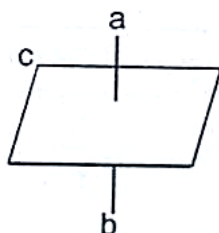
**نکته مهم:** باید توجه داشت لیگاندهای کی لیت دهنده می توانند نسبت به یکدیگر در موقعیت سیس قرار بگیرند.



۳- لیگاند a را در موقعیت ۱ قرار داده و تا انتهای کار آن را جابجا نمی کنیم.

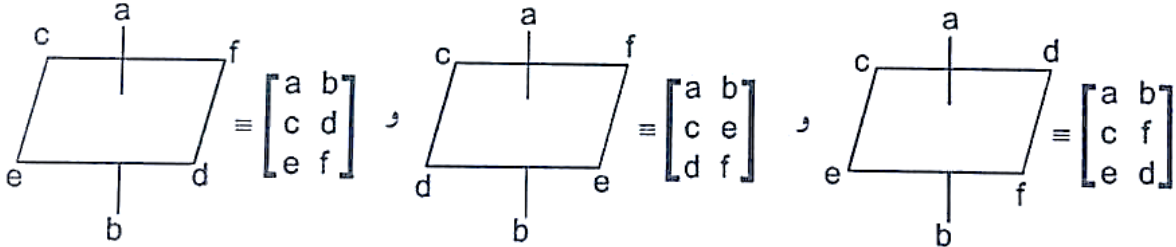


۴- لیگاند b را در موقعیت ۶ قرار می دهیم.



۵- لیگاند c را در موقعیت ۵ قرار می دهیم.

۶- روبروی لیگاند c (یعنی در موقعیت ۳) یکبار لیگاند d، یکبار e و یکبار f را قرار داده و سه ایزومر حاصل را می‌نویسیم.

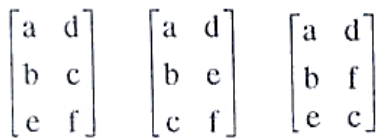


۷- اکنون لیگاند c (یعنی در موقعیت ۶) لیگاند b را در موقعیت ۵ می‌گذاریم و مرحله ۶ را برای آن تکرار می‌کنیم.

سه ایزومر به صورت زیر بدست می‌آید:



۸- سپس لیگاند d را در موقعیت ۶ می‌گذاریم و بقیه مراحل تکرار مرحله ۷ می‌باشد.



۹- مشابه مرحله ۸ برای لیگاندهای e و f نیز تکرار می‌شود.



تا این مرحله، تمامی دیاسترئومورهای غیرتکراری کمپلکس Mabcdef (با شش لیگند متفاوت) را رسم نمودیم.

۱۰- ایومر نوری یا انانتیومتر هر دیاسترئومر را در صورت وجود رسم می‌کنیم.

بدین ترتیب برای کمپلکس Mabcdef، ۱۵ دیاسترئومر وجود دارد که همگی فعال نوری هستند و هر کدام یک

انانتیومر دارند، در نتیجه مجموعاً ۳۰ ایزومر فضایی بدست می‌آید.

ایزومرهای کمپلکسهای هشت وجهی

فرمول کلی	تعداد ایزومرهای فضایی	تعداد جفت انانتیومر
$Ma_6$	۱	۰
$Ma_5f$	۱	۰
$Ma_4e_2$	۲	۰
$Ma_3d_3$	۲	۰
$Ma_4ef$	۲	۰
$Ma_3def$	۵	۱
$Ma_2cdef$	۱۵	۶
$Mabcdef$	۳۰	۱۵
$Ma_2c_2e_2$	۶	۱
$Ma_2c_2ef$	۸	۲
$Ma_3d_2f$	۳	۰
$M(AA)(BC)ef$	۱۰	۵
$M(AB)(AB)ef$	۱۱	۵
$M(AB)(CD)ef$	۲۰	۱۰
$M(AB)(AB)(AB)$	۴	۲
$M(ABA)def$	۹	۳
$M(ABC)(ABC)$	۱۱	۵
$M(ABBA)ef$	۷	۳
$M(ABCBA)f$	۷	۳

خواص مغناطیسی کمپلکسهای فلزی

➤ مطالعه و بررسی طیف‌های الکترونی کمپلکسهای فلزهای واسطه که به جهش‌های  $d-d$  و انتقال‌های بار از لیگاند به فلز  $L \rightarrow M$ ، از فلز به لیگاند  $M \rightarrow L$  و از لیگاند به لیگاند  $L \rightarrow L$  مربوط می‌شوند، اطلاعات بسیار مهمی برای تشخیص این کمپلکس‌ها در اختیار ما قرار می‌دهند. علاوه بر آنها از روی داده‌های مغناطیسی نیز می‌توان اطلاعات مفیدی مانند آرایش الکترونی حالت پایه، حالت اکسایش فلز و همچنین ساختار کمپلکس‌ها بدست آورد.



## مغناطیس پذیری

✓ اگر جسمی در یک میدان مغناطیسی با قدرت  $H_0$  قرار گیرد، القاء مغناطیسی  $B$  (یا شار مغناطیسی) در این

$$\vec{B} = \vec{H}_0 + \mu_0 \vec{M}$$

جسم از رابطه مقابل بدست می آید:

در این رابطه  $H_0$  قدرت میدان مغناطیسی خارجی و  $M$  شدت مغناطیس شدن در واحد حجم است.

نسبت  $\frac{B}{H_0}$  نفوذپذیری مغناطیسی نامیده می شود و با رابطه مقابل بیان می گردد:

$$\frac{B}{H_0} = 1 + \mu_0 \frac{M}{H_0} = 1 + \mu_0 \chi_v$$

$$\chi_v = \frac{M}{H_0} \text{ (dimensionless)}$$

✓ که با نماد  $\chi_v$  نشان داده شده است تأثیرپذیری مغناطیسی حجمی (در واحد حجم) نامیده می شود.

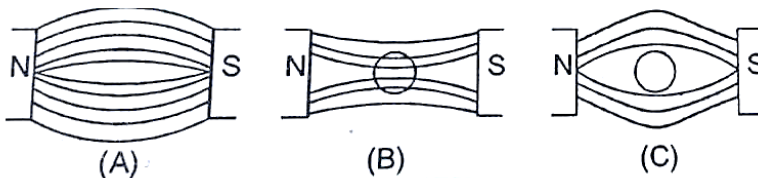
✓ نفوذپذیری مغناطیسی،  $\frac{B}{H_0}$ ، نسبت دانسیته خطوط نیرو در درون جسم به دانسیته خطوط نیرو در همان فضا و

در غیاب نمونه است و مقدار آن در خلاء برابر یک است. بنابراین تأثیرپذیری حجمی،  $\chi_v$  در خلاء مطابق

تعریف صفر است.

✓ برای یک جسم دیامغناطیس مقدار  $\frac{B}{H_0}$  کوچکتر از یک و  $\chi_v$  منفی است و برای یک جسم پارامغناطیس مقدار

$\frac{B}{H_0}$  بزرگتر از یک و  $\chi_v$  مثبت است.



نمایش خطوط شار مغناطیسی در (A) خلاء (B)

یک ماده پارامغناطیس (C) یک ماده دیامغناطیس (در حضور میدان مغناطیسی خارجی)

✓  $\chi_g$  تأثیرپذیری مغناطیسی براساس وزن است و رابطه آن با  $\chi_v$  تأثیرپذیری مغناطیسی براساس حجم، به صورت

زیر تعریف می شود:

$$\frac{\chi_v}{d} = \chi_g \text{ (cm}^3\text{/g)} \text{ و } \chi_g \times MW = \chi \text{ (cm}^3\text{/mole)}$$

در این روابط،  $d$  دانسیته ماده برحسب  $\text{g/cm}^3$ ،  $\chi_g$  تأثیرپذیری به ازای گرم،  $MW$  جرم مولی ماده و  $\chi$  (کای)  $\chi$  تأثیرپذیری مولی است.

**نکته مهم:** مقدار  $\chi$  برای یک ماده دیامغناطیس منفی و برای یک ماده پارامغناطیس مثبت است.

#### انواع متفاوت رفتار مغناطیسی

نوع	علامت $\chi$	اندازه $\chi$	وابستگی $\chi$ به $H$	منشأ	وابستگی $\chi$ به دما	برهم کنش با میدان خارجی
دیامگنتیسم	-	$10^{-6}$ emu units	مستقل	دوران الکترونهاي جفت تحت القاء میدان مغناطیسی خارجی	مستقل	ضعیف - دافعه
پارامگنتیسم	+	$10^{-4}$ - $10^{-5}$ emu units	مستقل	ممانهای زاویه ای اسپینی و اوربیتالی الکترونهاي منفرد	$\frac{1}{T}$	متوسط - جاذبه
فرومگنتیسم	+	$10^{-2}$ - $10^{-4}$ emu units	وابسته	جهت گیری موازی ممانهای مغناطیسی مجاور $\uparrow \uparrow$	پیچیده	بسیار قوی - جاذبه
آنتی فرومگنتیسم	+	$10^{-4}$ - $10^{-5}$ emu units	وابسته	جهت گیری غیر موازی ممانهای مغناطیسی $\uparrow \downarrow$	پیچیده	ضعیف - جاذبه

✓ برای یک سیستم پارامغناطیس ساده کروی با یک الکترون منفرد و عدد کوانتومی اسپین  $S = \frac{1}{2}$  که در آن از میان

زاویه ای اوربیتالی الکترون صرف نظر شده است، مقدار تأثیرپذیری مولی از رابطه مقابل بدست می آید:

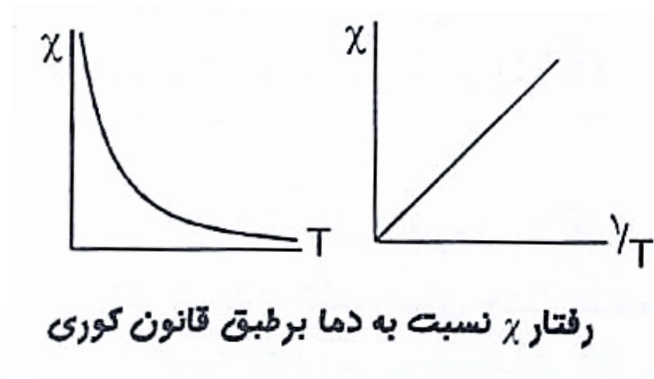
$$\chi = \frac{N_g \beta^2}{4KT} \quad (I)$$

N عدد آووگادرو، g نسبت ژیرومغناطیس الکترون (که معمولاً به عنوان «فاکتور g» نیز خوانده می شود و مقدار آن برای الکترون 2/0023 است که برای بیشتر منظورها می توان آن را 2/00 اختیار کرد) و  $\beta$  بورمگنتون الکترون است و مقدار آن  $\beta = 0.93 \times 10^{-20} \text{ erg.gauss}^{-1}$  می باشد.

✓ معادله (I) به قانون کوری موسوم است و وجود رفتار خطی بین تأثیرپذیری مولی ( $\chi$ ) و عکس دما ( $\frac{1}{T}$ ) با عرض از مبدأ صفر ( $T \rightarrow \infty$  وقتی  $\chi \rightarrow 0$ ) پیش بینی می کند.

✓ قانون کوری را می توان به صورت  $\chi = \frac{C}{T}$  نشان داد که در این رابطه C ثابت کوری نامیده می شود و مقدار آن برابر است با:

$$C = \frac{N_g \beta^2}{4K}$$



✓ در قانون کوری، دوقطبی ها در یون ها، اتم ها یا مولکول ها مستقل از یکدیگر در نظر گرفته شده اند اما در بسیاری از سیستم ها مانند مواد پارامغناطیس جامد خالص، این دوقطبی ها بطور کامل مستقل از یکدیگر نیستند و برهم کنش های بین یونی یا بین مولکولی در این سیستم ها سبب جهت گیری ممان های مغناطیسی کنار هم و غیرصفر شدن عرض از مبدأ در منحنی  $\chi$  برحسب  $\frac{1}{T}$  می شود. برای چنین سیستم هایی قانون کوری به قانون کوری - وایس تغییر یافته است.

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \text{ (قانون کوری - وایس)}$$

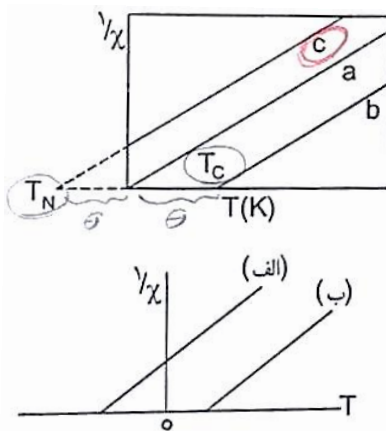
✓ در این رابطه  $C = \frac{Ng^2\beta^2}{4K}$  و  $\Theta$  تصحیح کننده دما برای عرض از مبدأ غیر صفر است و ثابت وایس نامیده

می شود. ثابت وایس اثرات متقابل بین یونی یا بین مولکولی را به حساب می آورد.

✓ براساس پیش بینی قانون کوری - وایس منحنی تغییرات  $\frac{1}{\chi}$  بر حسب T تا حدودی شبیه به یکی از دو خطی است

که در شکل زیر نشان داده شده است و محور T را (الف) در دمای پایین تر یا (ب) بالاتر از صفر کلونین قطع

می شود.



نمودار  $\frac{1}{\chi}$  بر حسب T برای سه رفتار مغناطیسی (a) قانون کوری (b) قانون کوری - وایس برای یک ماده فرومغناطیس با دمای کوری،  $T_c$  و (c) قانون کوری - وایس برای یک ماده آنتی فرومغناطیس با دمای نیل،  $T_N$

منحنی تغییرات  $\frac{1}{\chi}$  بر حسب T برای ترکیبات پارامغناطیسی که از قانون کوری - وایس پیروی می کنند

❖ برای یک سیستم پارامغناطیس با عدد کوانتومی اسپین کل S و بدون در نظر گرفتن ممان زاویه ای اوربیتالی،

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3KT} S(S+1)$$

تأثیر پذیری مولی از رابطه زیر بدست می آید:

با قرار دادن  $\mu_{eff}^2$  به جای  $g^2S(S+1)$  در معادله بالا و حل کردن آن برای  $\mu_{eff}$  داریم:

$$\mu_{eff} = \left[ \frac{3K}{N\beta^2} \right]^{\frac{1}{2}} (\chi T)^{\frac{1}{2}} = 2.828 (\chi T)^{\frac{1}{2}} \quad (BM)$$

معادله بالا رابطه میان ممان مغناطیسی مؤثر  $\mu_{eff}$  و تأثیر پذیر مولی  $\chi$  را برای یک سیستم پارامغناطیسی که در آن از

سهم ممان زاویه ای اوربیتالی صرف نظر شده است نشان می دهد. همانگونه که اشاره شد:

$$\mu_{eff}^2 = g^2 S(S+1)$$

بنابراین داریم:

$$\mu_{\text{eff}} = g [S(S+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{BM})$$

$$\xrightarrow[\text{بدون ممان زاویه‌ای اوربیتالی}]{g=2 \text{ برای الکترون}} \mu_{\text{eff}} (\text{اسپین - تنها}) = \sqrt{4S(S+1)} \quad (\text{BM})$$

❖ ممان مغناطیسی اسپین - تنها ( $\mu_{s.o}$ ) برای یک سیستم پارامغناطیس از رابطه بالا محاسبه می‌شود. در این رابطه S عدد کوانتومی اسپین کل و (BM) بورمگنتون واحد پایه ممان مغناطیسی است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$(\text{BM}) = \frac{eh}{4\pi mc}$$

در این رابطه e بار الکترون، h ثابت پلانک، m جرم الکترون و c سرعت نور است.

اگر n تعداد الکترون‌های جفت نشده باشد،  $S = \frac{n}{2}$  خواهد بود و ممان مغناطیسی اسپین تنها را می‌توان به صورت زیر

نیز تعریف کرد:

$$\mu_{s.o} = \sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)} \quad (\text{BM})$$

ممان مغناطیسی اسپین تنها برای الکترون‌های منفرد

$\mu_{s.o}(\text{BM})$	S	تعداد الکترون‌های منفرد
1/√3	1/2	1
2/√3	1	2
3/√2	3/2	3

ادامه جدول

$\mu_{S.O}(BM)$	S	تعداد الکترونیهای منفرد
۴/۹۰	۲	۴
۵/۹۲	$\frac{۵}{۲}$	۵
۶/۹۳	۳	۶
۷/۹۴	$\frac{۷}{۲}$	۷

**نکته مهم:** ترکیب پارامغناطیس، ترکیبی است که الکترون جفت نشده دارد. خواص مغناطیسی ماده به دو طریق به وسیله الکترونها تعیین می گردد:

**اول:** حرکت اسپینی الکترون (گردش به دور محور خود) که ممان زاویه‌ای اسپینی را ایجاد می کند.

**دوم:** حرکت اوربیتالی الکترون که منجر به ایجاد ممان زاویه‌ای اوربیتالی می شود.

✓ در یک ترکیب پارامغناطیس، سهم پارامغناطیسی در تأثیرپذیری از برهم کنش ممان‌های زاویه‌ای اسپینی و اوربیتالی الکترون‌ها با میدان مغناطیسی خارجی ناشی می شود.

✓ یک الکترون هنگامی دارای حرکت اوربیتالی و ممان زاویه‌ای اوربیتالی است که بتواند با چرخش حول یک محور، اوربیتالی همتراز و هم انرژی با اوربیتال خود را اشغال کند به شرط آن که الکترونی با اسپین مشابه در اوربیتال دوم وجود نداشته باشد. برای مثال در یک یون ازاد هر پنج اوربیتال d همترازند و با چرخش حول محور z، اوربیتال‌های  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  همچنین اوربیتال‌های  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  به یکدیگر تبدیل می شوند و ممان زاویه‌ای اوربیتالی را بوجود می آورند.

✓ ممان مغناطیسی مؤثر برای یک سیستم پارامغناطیس با در نظر گرفتن سهم ممان‌های زاویه‌ای اسپینی و اوربیتالی الکترون‌ها از رابطه زیر بدست می آید:

$$\mu_{S.L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

در این رابطه S عدد کوانتومی اسپین کل و L عدد کوانتومی اوربیتالی کل است.

**نکته مهم:** در کمپلکس‌های هشت وجهی و چهار وجهی همترازی اوربیتال‌های  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  به وسیله میدان لیگاند از بین رفته و ممان زاویه‌ای اوربیتالی آنها خاموش (quench) می‌شود اما اوربیتال‌های  $d_{yz}$  و  $d_{zx}$  در میدان لیگاند هشت وجهی یا چهار وجهی هم‌انرژی هستند و ممان زاویه‌ای اوربیتالی آنها (با رعایت شرط اسپین الکترون‌ها) خاموش نمی‌شود. در کمپلکس‌های زیر همه سهم اوربیتالی در ممان مغناطیسی بطور مؤثری خاموش می‌شود:

$$\begin{aligned} \text{High-spin}(O_h) &: t_{2g}^3, t_{2g}^3 e_g^1, t_{2g}^2 e_g^2, t_{2g}^1 e_g^3, t_{2g}^0 e_g^4 \\ \text{Low-spin}(O_h) &: t_{2g}^6, t_{2g}^6 e_g^0 \\ (T_d) &: e^1, e^2, e^2 t_{2g}^3, e^3 t_{2g}^2, e^4 t_{2g}^1 \end{aligned}$$

بنا به دلایل طرح شده، در بسیاری از کمپلکس‌های فلزهای واسطه سری 3d تطابق خوبی بین ممان مغناطیسی اندازه‌گیری شده ( $\mu_{exp}$ ) و ممان مغناطیسی اسپین - تنها ( $\mu_{s.o}$ ) مشاهده می‌شود.

ممانهای مغناطیسی مشاهده شده و محاسبه شده برای کمپلکسهای یونهای 3d

Ion	Config	Term	$g [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$	$2 [S(S+1)]^{\frac{1}{2}}$	$\mu_{eff}(exp)$
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	3d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	1/55	1/73	1/7 - 1/8
V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1/63	2/83	2/6 - 2/8
Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	3d <sup>3</sup>	<sup>4</sup> F <sub>2/3</sub>	0/77	3/87	~ 3/8
Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	3d <sup>4</sup>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	0	4/90	~ 4/9
Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> S <sub>5/2</sub>	5.92	5/92	~ 5/9
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	6/70	4/90	5/1 - 5/5
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	6/63	3/87	4/1 - 5/2
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5/59	2/83	2/8 - 4/0
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	3/55	1/73	1/7 - 2/2

❖ در یک یون آزاد پارامغناطیس، جفت شدن اسپین - اوربیت سبب شکافتگی حالت پایه می شود. در این حالت

ممان مغناطیسی موثر از رابطه زیر بدست می آید:

$$\mu_{\text{eff}} = g \left[ J(J+1) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

J مانند S و L عد کوانتومی است و کلیه مقادیر مثبت متوالی از L+S تا |L-S| را در بر می گیرد. وقتی L=0 باشد، J=S خواهد شد و به ازای g=2.00 معادله بالا به معادله اسپین تنها تبدیل می شود.

➤ معادله بالا برای محاسبه ممان مغناطیسی کمپلکس های یون های خاک های نادر بکار می رود.

➤ در این کمپلکس ها جفت شدن اسپین - اوربیت نقش مهمی ایفا می کند و میدان لیگاند، ممان زاویه ای اوربیتالی

الکترون ها در اوربیتال های داخلی 4f را خاموش نمی کند. بنابراین سهم جفت شدن اسپین - اوربیت، ممان

زاویه ای اسپینی و ممان زاویه ای اوربیتالی الکترون ها در ممان مغناطیسی موثر در نظر گرفته می شود.

همانطور که در جدول زیر مشاهده می شود برای کمپلکس های یون های خاک های نادر تطابق بسیار خوبی بین ممان

مغناطیسی اندازه گیری شده و ممان مغناطیسی محاسبه شده از معادله بالا وجود دارد.

ممانهای مغناطیسی اندازه گیری شده و محاسبه شده برای برخی از یونهای سه ظرفیتی خاکهای نادر

Ion	Config	Term	$\mu_{\text{eff}}(\text{calc}) \frac{1}{2} g [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$	$\mu_{\text{eff}}(\text{exp})$
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	2/54	2/4
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	3/58	3/5
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3/62	3/5
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	2/68	
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	0/84	1/5



ادامه جدول

Ion	Config	Term	$\mu_{\text{eff}}(\text{calc}) \frac{1}{g} [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$	$\mu_{\text{eff}}(\text{exp})$
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0	3/4
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7/94	8/0
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	9/72	9/5
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	10/63	
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	10/60	10/4
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9/59	9/5
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7/57	7/3
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4/54	4/5

**نکته:** جهت اندازه گیری مقدار تأثیرپذیری و ممان مغناطیسی  $\mu_{\text{exp}}$  یک کمپلکس روش های متعددی وجود دارد که معروف ترین آنها روش گوی است.

- ✓ با اندازه گیری ممان مغناطیسی بلوک d ، تعداد الکترون های جفت نشده و کم اسپین یا پراسپین بودن کمپلکس مشخص می شود. برای مثال در یک کمپلکس هشت وجهی با آرایش الکترونی d<sup>6</sup> ، با اندازه گیری های مغناطیسی می توان آرایش کم اسپین t<sub>2g</sub><sup>6</sup> (S=0) را از آرایش پراسپین e<sub>g</sub><sup>2</sup> t<sub>2g</sub><sup>4</sup> (S=2) تشخیص داد.
- ✓ در بیشتر کمپلکس های 3d و تعدادی از کمپلکس های 4d ، مقادیر ممان های مغناطیسی تجربی ( $\mu_{\text{exp}}$ ) و محاسبه شده اسپین تنها ( $\mu_{\text{s.o(cal)}}$ ) تفاوت چندانی ندارند و می توان با استفاده از محاسبه ها، تعداد الکترون های جفت نشده و آرایش الکترونی حالت پایه کمپلکس را بدست آورد. برای مثال کمپلکس [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> برابر 5/3 BM است. از آنجا که این مقدار به مقدار محاسبه شده اسپین تنها برای 5 الکترون منفرد نزدیک است پیش بینی می شود این کمپلکس آرایش پراسپین e<sub>g</sub><sup>2</sup> t<sub>2g</sub><sup>3</sup> داشته باشد.

همه مواد با میدان مغناطیسی برهم کنش دارند و براساس نوع برهم کنش با میدان به چند دسته زیر تقسیم می شوند:

۱- **دیامغناطیس:** خاصیت دیامغناطیسی در همه انواع ماده دیده می شود و ناشی از حرکت دورانی الکترون های

جفت شده مولکول در اثر القاء میدان مغناطیسی خارجی است. این چرخش منجر به ایجاد یک میدان مغناطیسی

کوچک مخالف میدان اعمال شده می شود و به همین دلیل مواد دیامغناطیس از میدان مغناطیس خارجی رانده

می شوند. برای یک ماده دیامغناطیس  $\chi < 0$  است.

۲- **پارامغناطیس:** خاصیت پارامغناطیس از برهم کنش ممان های زاویه ای اسپینی و اوربیتالی الکترون های منفرد با

میدان مغناطیسی خارجی ناشی می شود. این دسته از مواد به داخل میدان کشیده می شوند و برخلاف اجسام

فرومغناطیس با از بین رفتن میدان خارجی، خاصیت مغناطیسی خود را از دست می دهند. برای یک ماده

پارامغناطیس  $\chi > 0$  است و مقدار آن با افزایش دما کاهش می یابد زیرا در دماهای بالاتر، نظم پذیری ممان های

مغناطیسی کاهش می یابد.

**نکته:** در بررسی خواص پارامغناطیسی فرض بر این است که ممان مغناطیسی تک تک یونها با یکدیگر برهم کنش

نداشته و فقط با میدان مغناطیسی خارجی برهم کنش دارند.

✓ در بسیاری از سیستم هایی که الکترون جفت نشده دارند و در تعدادی از سیستم ها مانند  $\text{CrO}_4^{2-}$  که الکترون

جفت نشده ندارند، پارامغناطیس ضعیفی از طریق کوپلاژ حالت پایه سیستم با حالت های برانگیخته پارانرژی،

تحت تأثیر میدان مغناطیسی بوجود می آید که مستقل از درجه حرارت است و پارامغناطیس مستقل از دما نامیده

می شود (TIP).

✓ این خاصیت پارامغناطیسی از نظر مستقل بودن از دما، اندازه و منشأ شباهت به دیامگنتیسم دارد (منشأ آن به هیچ

دوقطبی مغناطیسی که در خود مولکول وجود داشته باشد مربوط نیست و فقط وقتی جسم در میدان مغناطیسی

قرار می‌گیرد در آن القاء می‌شود). از این خاصیت غالباً در تعبیر رفتار مغناطیسی یون‌هایی با الکترون‌های جفت نشده صرف‌نظر می‌شود اما در کارهای دقیق باید آن را مدنظر داشت.

### ۳- فرومغناطیسی: این دسته از مواد در میدان مغناطیسی به شدت جذب می‌شوند و برای آنها مقدار $\chi \gg 0$

است. در یک ماده فرومغناطیس، ممان‌های مغناطیسی ذرات مجاور با کمک میدان مغناطیسی خارجی بطور موازی جهت‌گیری کرده و یک خاصیت مغناطیسی ماکروسکوپی را نشان می‌دهند (موادی که خاصیت مغناطیسی میکروسکوپی ندارند نمی‌توانند خاصیت فرومغناطیس را ایجاد کنند).

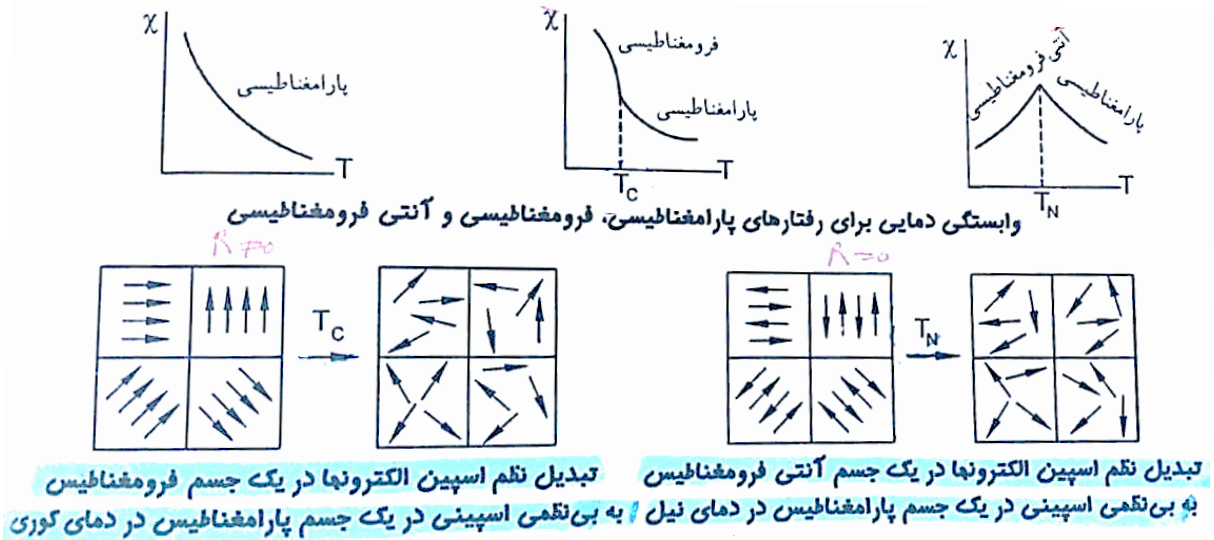
❖ در واقع در یک ماده فرومغناطیس، پیش از اعمال میدان مغناطیسی خارجی، حوزه‌های اسپینی جهت‌گیری متفاوتی نسبت به یکدیگر دارند و میدان مغناطیسی خارجی جهت‌گیری همه حوزه‌ها را به صورت موازی در می‌آورد. چنانچه دما از مقدار معینی بالاتر رود، انرژی گرمایی جهت‌گیری حوزه‌ها را به صورت تصادفی تغییر داده و ماده فرومغناطیس، پارامغناطیس خواهد شد. این دما به دمای کوری،  $T_C$ ، موسوم است.

۴- آنتی فرومغناطیس: اگر در حوزه‌های مغناطیسی، اسپین‌ها بطور غیرموازی جهت‌گیری کرده باشند، ممان مغناطیسی حوزه‌ها یکدیگر را خنثی نموده و خاصیت آنتی فرومغناطیس مشاهده می‌شود که در نتیجه آن در دماهای بسیار کم برآیند ممان مغناطیسی صفر می‌شود. افزایش دما، موجب برهم‌زدن جهت‌گیری‌های غیرموازی در حوزه‌ها و افزایش خاصیت مغناطیسی می‌شود و بالاتر از یک دمای معین که به دمای نیل،  $T_N$ ، موسوم است جسم به صورت پارامغناطیس عمل می‌کند.

**نکته مهم:** یک ماده آنتی فرومغناطیس در دمای  $T_N$  بیشترین خاصیت مغناطیسی را از خود نشان می‌دهد.

**نکته مهم:** دیامغناطیس و پارامغناطیس از ویژگی‌های اتم‌ها و مولکول‌های منفرد است در صورتی که فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس از رفتار جمعی ذرات دارای ممان مغناطیسی ناشی می‌شوند.

❖ برای سیستم‌های فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس اگر انرژی گرمایی بر انرژی جفت شدن که اسپین‌ها را در این دو سیستم به صورت منظم در آورده است غلبه کند، این اسپین‌ها از حالت منظم خارج شده و جهت‌گیری‌های تصادفی نسبت به یکدیگر پیدا می‌کنند. در این حالت ماده رفتار پارامغناطیسی از خود نشان داده و از قانون کوری پیروی می‌کنند.



جسم پارامغناطیس (بی‌نظمی در جهت‌گیری ممانهای مغناطیسی مجزا)



جسم فرومغناطیس (جهت‌گیری موازی همه ممانهای مغناطیسی)



جسم آنتی فرومغناطیس (جهت‌گیری نیمی از ممانهای مغناطیسی برخلاف نیم دیگر)

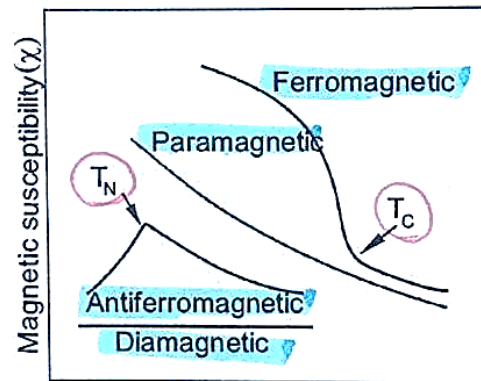


(جهت‌گیری تعدادی از ممانهای جسم فری مغناطیس مخالف ممانهای دیگر) در جسم فری مغناطیس اختلاف در تعداد نسبی یا اندازه ممانهای مخالف منجر به یک ممان مغناطیسی کل ناچیز می‌شود.

نمایش انواع متفاوت مگنتیسم

✓ انتقال به رفتار پارامغناطیسی برای مواد فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس به ترتیب در دمای کوری  $T_C$  و نیل  $T_N$

انجام می‌گیرد.



تغییرات  $\chi$  بر حسب  $T$  برای مواد دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرامغناطیس و آنتی فرامغناطیس.

# شیمی معدنی

## تست های فصل هشتم ایزومری و خواص مغناطیسی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- کدام یون تعداد الکترونهای جفت نشده بیشتری دارد؟



۲- کدام مطلب در مورد ترکیبی با فرمول  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$  نادرست است؟

- (۱) از قاعده عدد اتمی موثر پیروی می کند  
(۲) دارای ایزومرهای وجهی و کمربندی است  
(۳) دارای ایزومرهای کوئوردیناسیون است  
(۴) گروه نقطه ای یکی از ایزومرهای آن  $C_{3v}$  است

۳- کدامیک از کمپلکسهای زیر از نظر ترمودینامیکی پایدارترند؟



۴- تعداد ایزومرهای فضایی را برای کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  تعیین کنید؟



۵- تعداد ایزومرهای فضایی را برای کمپلکس  $[\text{Co}(\text{en})\text{ClBr}(\text{gly})]$  تعیین کنید؟



۶- تعداد ایزومرهای فضایی را برای کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\text{Cl}]^{2+}$  تعیین کنید؟

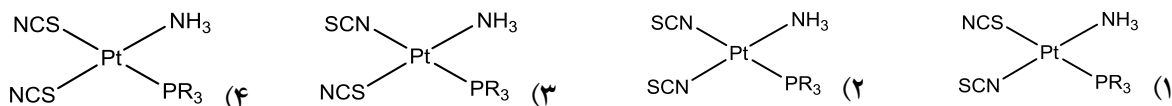


۷- تعداد الکترونهای جفت نشده، ممان مغناطیسی اسپین تنها و خاصیت مغناطیسی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  را

تعیین کنید؟

- (۱) ۱، ۱/۷، پارا مغناطیس      (۲) ۱، ۳/۸۸، پارا مغناطیس  
(۳) ۳، ۱/۷، پارا مغناطیس      (۴) ۳، ۳/۸۸، پارا مغناطیس

۸- نحوه اتصال صحیح دو لیگاند SCN به پلاتین در کمپلکس  $cis-[Pt(SCN)_2(PR_3)(NH_3)]$  با توجه به پایداری ترمودینامیکی کدام است؟



۹- تعداد الکترونهاي جفت نشده، ممان مغناطیسی اسپین تنها و خاصیت مغناطیسی کمپلکس  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  را تعیین کنید؟

- (۱) ۴، ۴/۹، پارامغناطیس      (۲) ۴، ۴/۹، دیامغناطیس  
 (۳) صفر، صفر، پارامغناطیس      (۴) صفر، صفر، دیامغناطیس

۱۰- ممان مغناطیسی کمپلکس هشت وجهی  $Co(II)$  برابر ۴ BM است. آرایش الکترونی کمپلکس کدام است؟

- (۱)  $e_g^5 t_{2g}^2$       (۲)  $t_{2g}^6 e_g^1$       (۳)  $e_g^4 t_{2g}^3$       (۴)  $t_{2g}^5 e_g^2$

۱۱- تعداد الکترونهاي جفت نشده، ممان مغناطیسی اسپین تنها و خاصیت مغناطیسی کمپلکس  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  را تعیین کنید؟

- (۱) ۳، ۱/۷، پارامغناطیس      (۲) ۱، ۱/۷، دیامغناطیس  
 (۳) ۱، ۳/۸۸، دیامغناطیس      (۴) ۳، ۳/۸۸، پارامغناطیس

۱۲- برای کدام یون ممان مغناطیسی بطور دقیق از رابطه  $\mu_s = \sqrt{4S(S+1)}$  بدست می آید؟

- (۱)  $Co^{2+}$       (۲)  $Mn^{2+}$       (۳)  $Cu^{2+}$       (۴)  $Fe^{2+}$



۱۳- تعداد الکترونهاى جفت نشده، ممان مغناطیسی اسپین تنها و خاصیت مغناطیسی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  را تعیین کنید؟

(۱) ۴، ۴/۹، پارامغناطیس

(۲) صفر، ۴/۹، دیامغناطیس

(۳) صفر، صفر، دیامغناطیس

(۴) صفر، پارامغناطیس

۱۴- ممان مغناطیسی کمپلکس های  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  و  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  به ترتیب برابر BM  $1/8$  و  $2/4$  است. آرایش الکترونی آنها به ترتیب از راست به چپ به چه صورت است؟

(۱)  $t_{2g}^6 e_g^1$  و  $t_{2g}^5 e_g^2$

(۲)  $t_{2g}^3 e_g^2$  و  $t_{2g}^5 e_g^2$

(۳)  $t_{2g}^5 e_g^0$  و  $t_{2g}^6 e_g^1$

(۴)  $t_{2g}^5 e_g^2$  و  $t_{2g}^3 e_g^2$

۱۵- تعداد الکترونهاى جفت نشده، ممان مغناطیسی اسپین تنها و خاصیت مغناطیسی کمپلکس  $[\text{RhF}_6]^{3-}$  را تعیین کنید؟

(۱) ۴، ۴/۹، پارامغناطیس

(۲) صفر، صفر، دیامغناطیس

(۳) صفر، پارامغناطیس

(۴) صفر، ۴/۹، دیامغناطیس

۱۶- ممان مغناطیسی کمپلکس  $\text{NiCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  برابر BM  $3/9$  است. ساختار آن به چه صورتی است؟

(۱) مربع مسطح

(۲) چهاروجهی

(۳) هرم مربع القاعده

(۴) دوهرمی مثلثی

۱۷- تعداد الکترونهاى جفت نشده، ممان مغناطیسی اسپین تنها و خاصیت مغناطیسی یون  $d^7$  چهاروجهی را تعیین کنید؟

(۱) ۳، ۳/۸۸، پارامغناطیس

(۲) ۱، ۳/۸۸، پارامغناطیس

(۳) ۳، ۱/۷، دیامغناطیس

(۴) ۱، ۱/۷، دیامغناطیس

۱۸- ترکیب  $[\text{Pt}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$  دو ایزومر پارامغناطیس آبی رنگ و دیامغناطیس زرد رنگ دارد. هیبریداسیون اتم

مرکزی و ساختار دو ایزومر را به ترتیب از راست به چپ پیش بینی کنید؟

(۱)  $dsp^2$  مربع مسطح،  $sp^3$  چهاروجهی

(۲)  $sp^3$  چهاروجهی،  $dsp^2$  مربع مسطح

(۳)  $sp^3$  مربع مسطح،  $dsp^2$  چهاروجهی

(۴)  $dsp^2$  چهاروجهی،  $sp^3$  مربع مسطح

۱۹- تعداد الکترونهاي جفت نشده، ممان مغناطیسی اسپین تنها و خاصیت مغناطیسی کمپلکس  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  را تعیین

کنید؟

(۱) صفر، ۴/۹، ۴

(۲) پارامغناطیس، ۴/۹، ۴

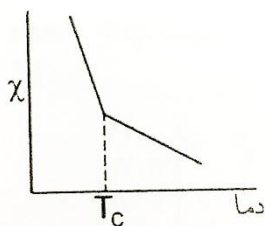
(۳) صفر، صفر، پارامغناطیس

(۴) صفر، ۴، دیامغناطیس

۲۰- کمپلکسی به فرمول  $\text{Ma}_3\text{b}_2\text{c}$  چند ایزومر فضایی دارد؟

(۱) ۲ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴) ۵

۲۱- منحنی زیر وابستگی دمایی را برای کدامیک از مواد نشان می دهد؟



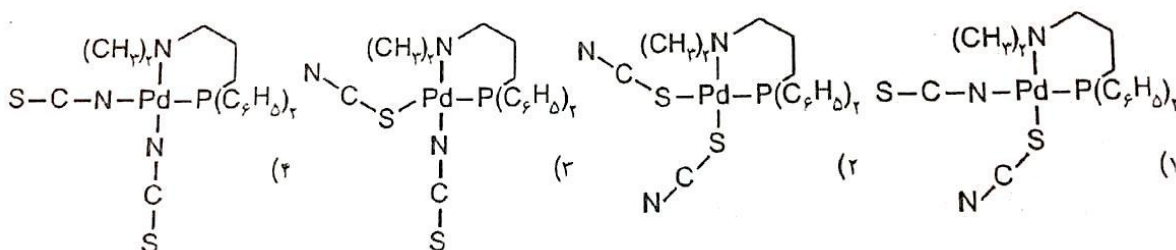
(۱) آتی فرومغناطیس

(۲) پارامغناطیس

(۳) دیامغناطیس

(۴) فرومغناطیس

۲۲- کدام ساختار با توجه به عوامل فضایی و الکترونی درست است؟



۲۳- کدام یون کمپلکس پارامغناطیس است؟



۲۴- گشتاور اسپین  $a =$  دی برمویس (تری فنیل فسفین) نیکل (II) و  $b =$  دی برمویس (تری فنیل فسفین)

پالادیم (II) به ترتیب  $\mu_s(a) = 2\sqrt{2}$  BM و  $\mu_s(b) = 0$  است. عبارت کدام گزینه صحیح است؟

(۱)  $a$  و  $b$  هر دو دارای ایزومر هندسی هستند      (۲)  $b$  فاقد ایزومر و  $a$  دارای ایزومر هندسی است

(۳)  $a$  فاقد ایزومر و  $b$  دارای ایزومر هندسی است      (۴)  $a$  و  $b$  هر دو دارای ایزومر نوری هستند

۲۵- کدام گزینه به ترتیب از راست به چپ حالت اکسایش اتم مرکزی، آرایش فضایی و خاصیت مغناطیسی ترکیب

$\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  را به درستی نشان می دهد؟

(۱) ۰، چهاروجهی، دیامغناطیس      (۲) +۴، مربع مسطح، دیامغناطیس

(۳) +۴، چهاروجهی، پارامغناطیس      (۴) ۰، مربع مسطح، پارامغناطیس

۲۶- کدام عبارت برای ترکیبی با فرمول  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$  نادرست است؟

(۱) ایزومر کوئوردیناسیون دارد      (۲) از قاعده عدد اتمی موثر پیروی می کند

(۳) گروه نقطه ای یکی از ایزومرهای آن  $C_{2v}$  است      (۴) گروه نقطه ای یکی از ایزومرهای آن  $C_{3v}$  است

۲۷- دو کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$  چه نوع ایزومری را نشان می دهد؟

(۱) اتصال      (۲) یونش      (۳) هیدراتاسیون      (۴) کوئوردیناسیون

۲۸- کمپلکس های  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  و  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$  در کدام دسته از ایزومرها هستند؟

(۱) یونش      (۲) کوئوردیناسیون      (۳) لیگاند      (۴) اتصال

۲۹- نمونه های مقابل از کدام دسته از ایزومرها هستند؟  $Pd(bpy)_2(-NCS)_2$  ,  $Pd(bpy)_2(-SCN)_2$

(۱) کوئوردیناسیون (۲) پلیمریزاسیون (۳) اتصال (۴) یونش

۳۰- کمپلکس های  $[PtCl_4][Cu(NH_3)_4]$  و  $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$  مربوط به کدام ایزومری هستند؟

(۱) یونش (۲) اتصال (۳) لیگاند (۴) کوئوردیناسیون

۳۱- کمپلکس قرمز آجری  $KFe [Cr(CN)_6]$  در  $100^\circ C$  به کمپلکس سبز تیره  $KCr [Fe(CN)_6]$  تبدیل می

شود. ساختار هر دو کمپلکس مانند ساختار مکعبی آبی پروس است. این تبدیل معرف کدام نوع ایزومری است؟

(۱) اتصال (۲) کوئوردیناسیون (۳) لیگاند (۴) یونش

۳۲- کدامیک از یون کمپلکسهای زیر پارامغناطیس است؟

(۱)  $45RhF_6^{3-}$  (۲)  $27CoF_6^{3-}$  (۳)  $28Ni(CN)_4^{2-}$  (۴)  $78PtCl_4^{2-}$

۳۳- برای کدام کمپلکس تنها یک ایزومر امکان پذیر است؟ (تریپیدیل tpy، بی پیریدیل bpy، پیریدین py)

(۱)  $Ru(tpy)Cl_3$  (۲)  $Ru(py)_3Cl_3$

(۳)  $[Ru(bpy)_2Cl_2]^+$  (۴)  $[Ru(bpy)_3]^{3+}$

۳۴- کمپلکس  $Pt(py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)$  با ساختار هشت وجهی چند ایزومر فضایی دارد؟

(۱) ۱۵ (۲) ۳۰ (۳) ۱۰ (۴) ۲۰

# شیمی معدنی

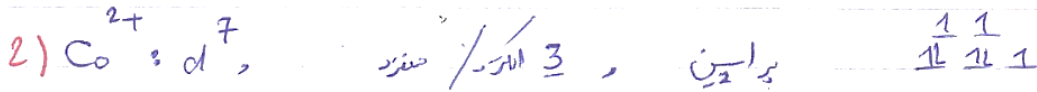
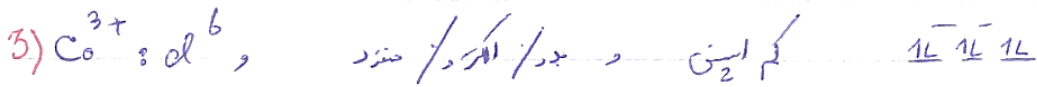
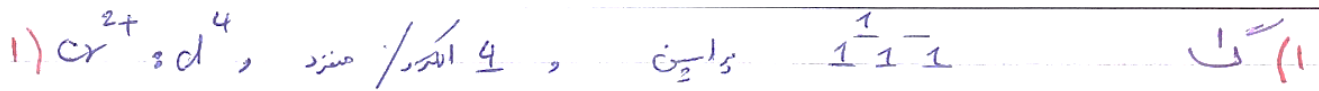
## پاسخ تست های فصل هشتم

### ایزومری و خواص مغناطیسی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)



هنگامی یون های بالا در میدان کربونیل قرار گرفته اند و با توجه به قدرت میدان / توزیع الکترونی

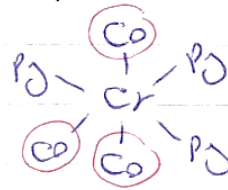
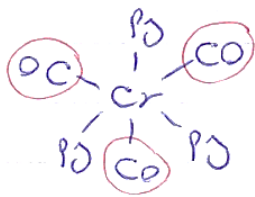
می تواند به قدرت برایین یا کم اسپین توزیع الکترون داشته باشند (به طور کامل در مغل 1)

توزیع داده می شود.



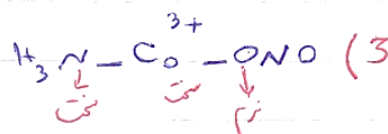
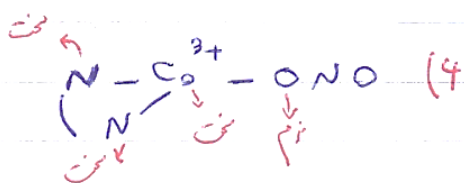
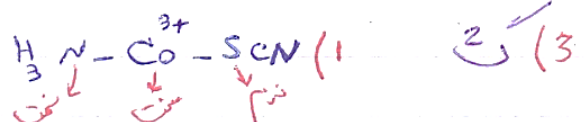
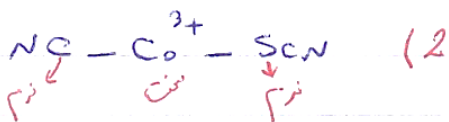
$6 + (2 \times 3) + (2 \times 3) = 18$

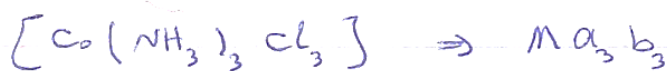
تعداد الکترون های کمپلکس



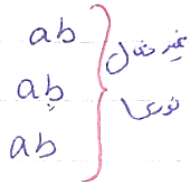
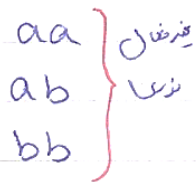
سه پی -  $C_{3v}$

کربندی -  $C_{2v}$



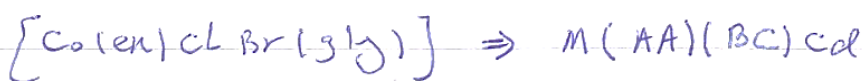


3 (4)

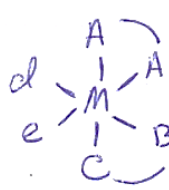
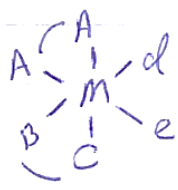
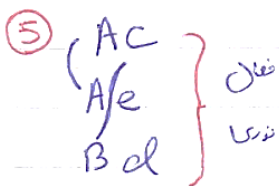
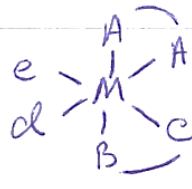
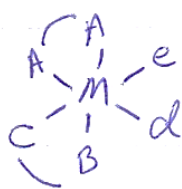
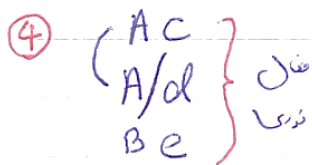
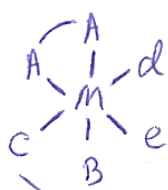
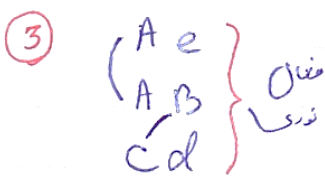
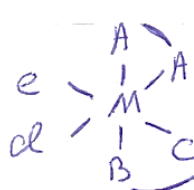
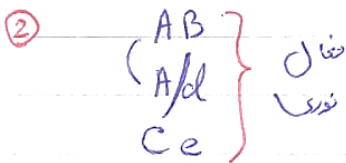
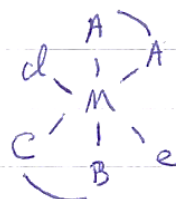
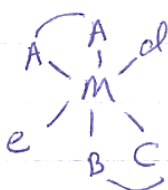
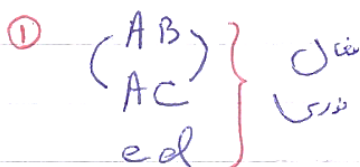


ایزومری فضایی = ایزومری نوری + ایزومری هندسی

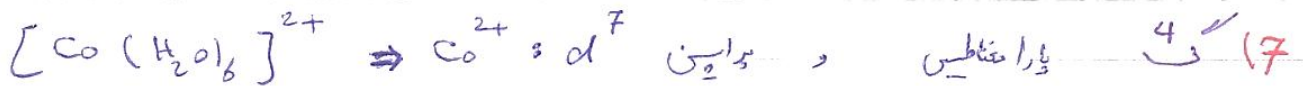
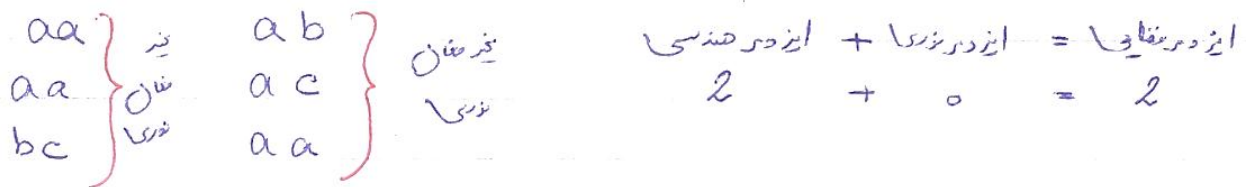
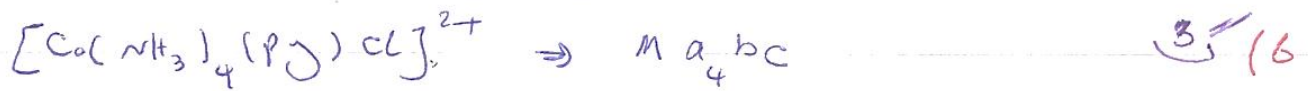
$2 + 0 = 2$



4 (5)



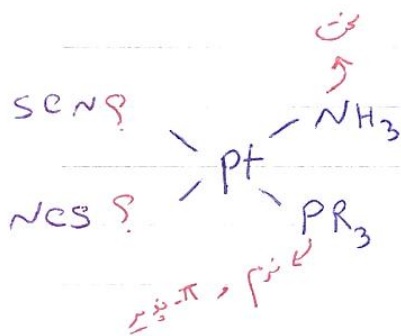
ایزومری مقابلی = ایزومری + ایزومری هندسی  
1 = 5 + 5



$\frac{1}{1L} \frac{1}{1L} \frac{1}{1L}$

$\mu_{eff} = \sqrt{4s(s+1)} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$

$= \sqrt{4 \times \frac{3}{2} (\frac{3}{2} + 1)} = 3.88 \text{ BM}$



8 گ 3 جو / توانی تشکیل پیوند π-برگشتی با

نزد دار پس ترجیحاً "sen" از N

حقن می شود زیرا در انفورم "sen" (از N)

توانی تشکیل پیوند π-برگشتی ندارد. و لیگاند  $NH_3$  نیز توانی تشکیل پیوند برگشتی ندارد.

sen  
ندارد پس اگر از N حقن می شود تا پیوند π-برگشتی تشکیل شود.



$\frac{1L}{1L} \frac{1L}{1L} \frac{1L}{1L}$

$\mu_{eff} = 0$

جو / استعد / مغز ندارد



(1)  $d^7$  دارای 4 اوربیتال است. با توجه به این که در صورتی (صفت باقی)

قرار بگیرد می تواند بصورت  $d^7$  یا کم اسپین در بیاید:

$$d^7 \left\{ \begin{array}{l} \text{زیاد اسپین} \quad \frac{1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow}{\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow} \Rightarrow n=3, S=3/2, \mu_{eff} = 3.88 \text{ BM} \\ \text{کم اسپین} \quad \frac{1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow \downarrow}{\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow} \Rightarrow n=3, S=1/2, \mu_{eff} = 1.73 \text{ BM} \end{array} \right.$$

با توجه به داده های شده  $\mu_{eff}$  در اوربیتال  $d^5$  نزدیک است.

(11)  $[Cr(H_2O)_6]^{3+} \Rightarrow Cr^{3+} : d^3$

$$\mu_{eff} = \mu_{s.o} = \sqrt{3(3+2)} = 3.88 \text{ BM} \quad \text{3 اوربیتال سفید، 3 پارامگناطیس}$$

(12) تقابلی در فرضیه از روی اول عناصر دانه که در مقایسه آن مقیاس دقیق از

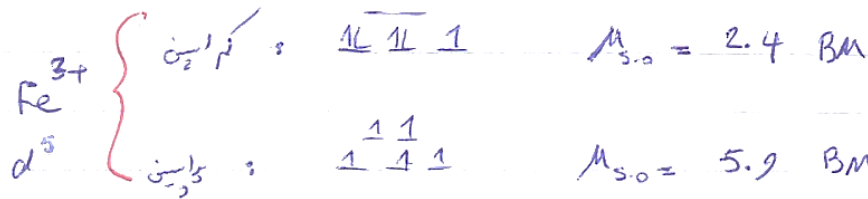
رابطه اسپین تقابلی می آید بین  $Mn^{2+}$  است. زیرا این بین  $d^5$

بر اسپین دارد و هم مساوی زاویه ای اوربیتال بر روی آن هذرات. ( $L=0$ )

(13)  $[Co(H_2O)_6]^{3+} \Rightarrow Co^{3+} : d^6$  کم اسپین و مقیاس

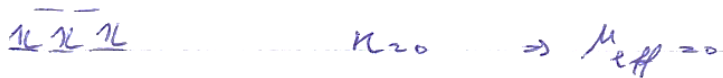
$$\frac{\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow}{\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow} \quad n=0$$

$$Co^{2+} \left\{ \begin{array}{l} \text{کم اسپین} : \frac{1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow}{\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow} \quad \mu_{s.o} = 1.73 \text{ BM} \quad (n=1) \\ \text{زیاد اسپین} : \frac{1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow 1 \uparrow}{\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow} \quad \mu_{s.o} = 3.88 \text{ BM} \quad (n=3) \end{array} \right.$$

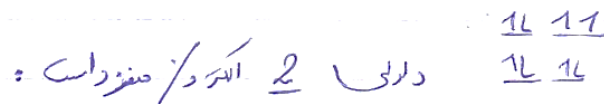


\* D آرایش  $\text{Fe}^{3+}$  معمولاً بصورت کم اسپین است اما با لیگاند CN<sup>-</sup> قطعاً بصورت کم اسپین است.

(15)  $[\text{Rh F}_6]^{3-} \Rightarrow \text{Rh}^{3+} : d^6$  کم اسپین و دیا مغناطیس



(16)  $\text{Ni}^{2+}$  دارای آرایش  $d^8$  است. چنانچه دیا مغناطیس / بصورت چهار وجهی باشد:



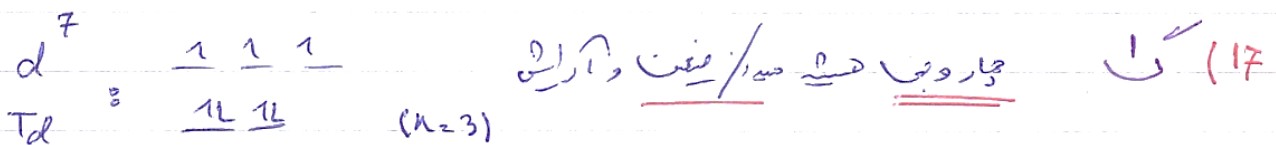
$$\mu_{eff} = \sqrt{2(2+2)} = 2.83 \Rightarrow \mu_{s.o}$$

اما اگر دیا مغناطیس / بصورت مربع سطح باشد  $\text{Ni}^{2+}$  دیا مغناطیس است پس هیچ الکترون / مغز نباشد

ندارد و  $\mu_{eff} = 0$  است. پس با این مقایسه دیا مغناطیس  $\text{Ni}^{2+}$  با  $\text{BM} = 3.0$

بصورت چهار وجهی است و تفاوت  $\mu_{s.o} = 2.83$  و  $\mu_{eff} = 3.0$

به دلیل هم اوربیتال یا جفت  $\mu_{eff}$  است.



همیشه بصورت کم اسپین است.

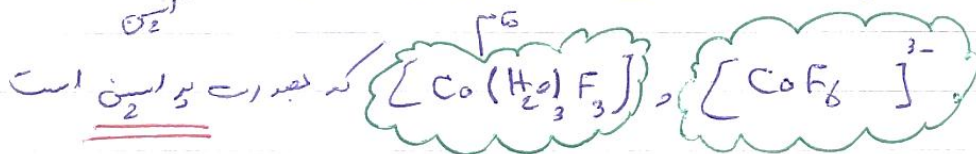
$$\mu_{s.o} = \sqrt{3(3+2)} = 3.87 \text{ BM}$$

18) ایزومر یارا مغناطیسی دارا با قطار چهاردهی و هیبرید  $sp^3$  است و

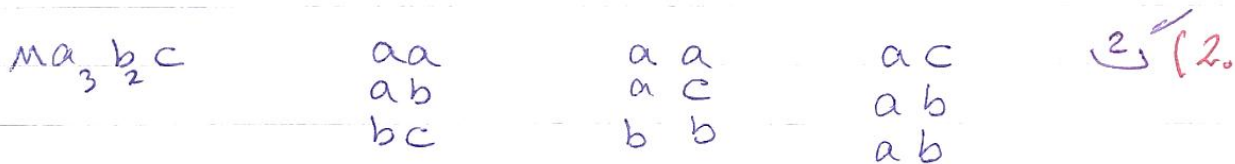
ایزومر دیامغناطیسی دارا با قطار مربع سطح و هیبرید  $dsp^2$  است.

19) یارا مغناطیسی و براسین  $d^6$  و  $Co^{3+}$   $[CoF_6]^{3-} \Rightarrow$

\*\*\* یارا  $Co^{3+}$  با آرایش  $d^6$  سه کمپلکس با بصورت کم است یخ این دو کمپلکس؟



$Co^{3+}$  (h.s)  $\begin{matrix} 1 & 1 \\ \uparrow & \uparrow \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix}$   $n=4$   $\mu_{s.o} = \sqrt{4(4+2)} = 4.9 \text{ BM}$

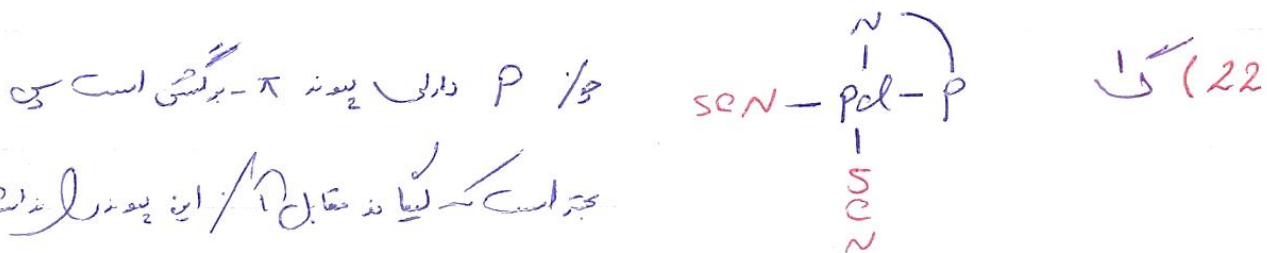


هیچ کدام از ایزومرهای هندسی بالا انا تیومری که همان نوری است و ندارد.

ایزومر فضایی = ایزومر نوری + ایزومر هندسی

3 + 0 = 3

21) 4



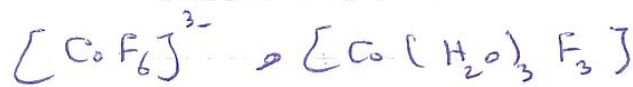
حیث است که لیگاند مقابل N / این پیوند داشته باشد.

و N پیوند  $\pi$  برستی ندارد حیث است که لیگاند مقابل N / این پیوند داشته باشد.

23) گ 1) در این کمپلکس که بسیار هم است  $\text{Co}^{3+}$   $\text{Co}^{3+}$   $[\text{CoF}_6]^{3-}$  8  
 بصورت  $\frac{1}{1} \frac{1}{1}$  و  $\frac{1}{1}$  است.

2)  $\text{Fe}^{2+}$  در این کمپلکس کم اسپین و  $\frac{1}{1}$  است.

3)  $\text{Co}^{3+}$   $\frac{1}{1}$   $\text{Co}^{3+}$  هم  $\frac{1}{1}$  و  $\frac{1}{1}$  است نیز دو کمپلکس  $\frac{1}{1}$  که  $\frac{1}{1}$  است:



4)  $\text{Ni}^{2+}$  با  $\text{Ni}^{2+}$  هسته  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  است.

24) گ 3) کمپلکس  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  است پس دارای 4 شار چهار وجهی است و

شار چهار وجهی ایزومر هندسی ندارد و فاصله فعالیت ذری  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  است

ک صفت تقارن وجود دارد.

کمپلکس  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  فاصله  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  است پس شار بصورت مربع سطح است و تکام

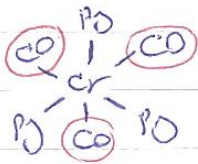
ت ترکیبات 4 شار مربع فاصله فعالیت ذری هسته  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  صفت هندسه  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  است

در بر می گیرد و کمپلکس  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  مربع سطح ایزومر هندسی دارند.

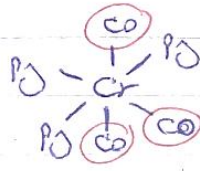
25) گ 3)  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  است پس 4 شار چهار وجهی است و  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  است

است پس  $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$   $\frac{1}{1}$  است.

$[Cr(CO)_3(PPh_3)_3] = 6 + (3 \times 2) + (3 \times 2) = 18$  اکتد  $\uparrow$  (26)



دوجا -  $C_{3v}$



کعبه -  $O_h$

-  $NO_2$

-  $ONO$

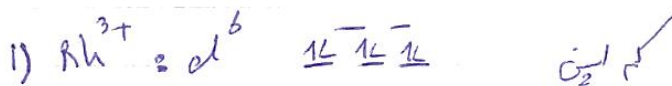
$\uparrow$  (27)

$\uparrow$  (28)

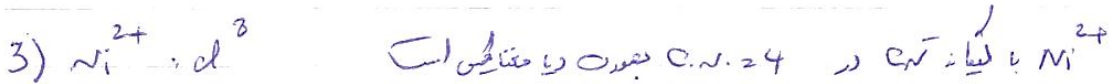
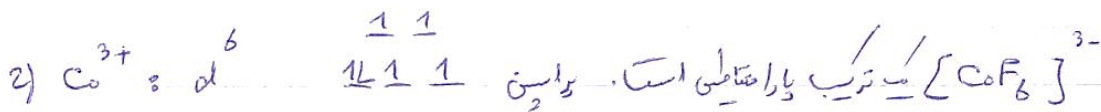
$\uparrow$  (29)

$\uparrow$  (30)

$\uparrow$  (31)



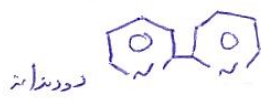
$\uparrow$  (32)



$PPh_3$  :

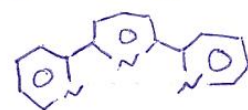


$bpp$  :



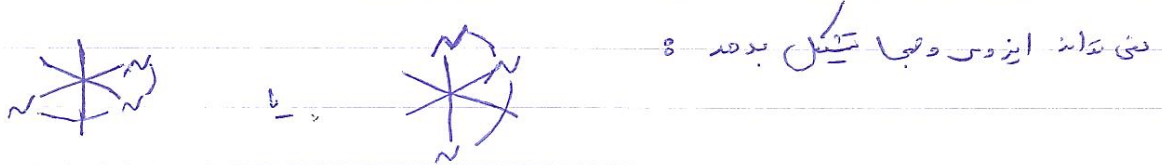
8

$tpy$  or  $terpy$  :



$\uparrow$  (33)

لیگاند تریتیریدیل یک لیگاند سطح نه دانه اند است که فقط ایزومری کربنی تیتیل می دهد و اصلاً



اما در سایر لیگندهای  $\pi$  اینم بشه ترکیب ایزومری داشته باشیم



طبق روشی یلدر که در جزوه ماسه است این ترکیب دارای 15 ایزومر هندسی و 15 ایزومر

نوری است و در مجموع دارای 30 ایزومر عقاب است.

# شیمی معدنی

## فصل نهم:

### نظریه های پیوند

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

## نظریه های تشکیل پیوند در کمپلکس های فلزی

در این فصل نظریه های متفاوت در تشکیل کمپلکس های فلزی ارائه می شود. ابتدا نظریه پیوند ظرفیت یا نظریه هیبرید شدن و سپس نظریه های بلور و میدان لیگاند که شکافتگی اوربیتال های d را در بر دارد، مورد بررسی قرار می گیرد. در پایان نظریه اوربیتال مولکولی به عنوان نظریه تکمیلی در تشکیل پیوند کمپلکس های فلزی ارائه می شود.

### نظریه پیوند ظرفیت (VBT)

- ✓ لینوس پاولینگ برای نخستین بار نظریه پیوند ظرفیت را بطور موفقیت آمیزی در مورد ترکیبات کوئوردیناسیون بکار برد.
- ✓ این نظریه به موضوع هیبرید شدن و استفاده از اوربیتال های هیبریدی در تشکیل پیوند و شکل هندسی ترکیبات غیر کمپلکس که قبلاً راجع به آنها بحث شد ارتباط نزدیک دارد.
- ✓ از دید نظریه پیوند ظرفیت تشکیل یک کمپلکس، شامل واکنش بین بازهای لوئیس (لیگاندها) و یک اسید لوئیس (فلز یا یون فلز) با تشکیل پیوندهای کووالانس کوئوردینانس (یا داتیو) بین آنها است.
- ✓ این نظریه هیبرید شدن اوربیتال های ظرفیت فلز (s, p, d) برای رسیدن به ساختار و خواص مغناطیسی مشاهده شده کمپلکس را مورد استفاده قرار می دهد.
- برای مثال کمپلکس های Pd(II) و Pt(II) معمولاً چهار کوئوردینانسی، مسطح مربعی و دیامغناطیسی هستند و این آرایش فضایی اغلب در کمپلکس های Ni(II) نیز یافت می شود. از آنجا که این یونها در حالت اصلی خود پارامغناطیس هستند ( $d^8$  و  $^3F$ ) پس تشکیل پیوند شامل زوج شدن الکترون ها است (وقتی زاویه لیگاند - فلز - لیگاند برابر  $90^\circ$  باشد).

- ✓ پاولینگ اظهار داشت این عمل از طریق هیبرید شدن اوربیتال های  $(n-1)d$ ، ns و دو اوربیتال np برای تشکیل چهار اوربیتال هیبریدی و هم ارز  $dsp^2$  که متوجه گوشه های یک مربع هستند صورت می گیرد.



✓ این اوربیتال‌ها در پیوندهای کووالانسی سیگما با لیگاندها شرکت می‌کنند.

✓ زوج الکترون‌های پیوندی به وسیله لیگاندها تأمین می‌شوند و هشت الکترونی که در یون آزاد در پنج اوربیتال d توزیع

شده بودند، در چهار اوربیتال غیرهیبریدی d فلز جفت می‌شوند.

**نکته مهم:** Ni(II) با برخی از لیگاندها مانند  $\text{Cl}^-$ ، کمپلکس‌های چهاروجهی و پارامغناطیس تشکیل می‌دهد.

❖ برای چنین کمپلکس‌هایی نظریه پیوند ظرفیت آرایش الکترونی (و نحوه پر شدن) اوربیتال‌های d را مانند یون آزاد در

نظر می‌گیرد و احتمال قرار گرفتن زوج الکترون‌های لیگاندها در اوربیتال‌های d لایه ظرفیت فلز را منتفی می‌داند.

❖ هیبریداسیون برای چنین کمپلکس‌هایی  $sp^3$  یا  $sd^3$  (با اوربیتال‌های d تراز n) و یا ترکیبی از آن دو در نظر گرفته می‌شود.

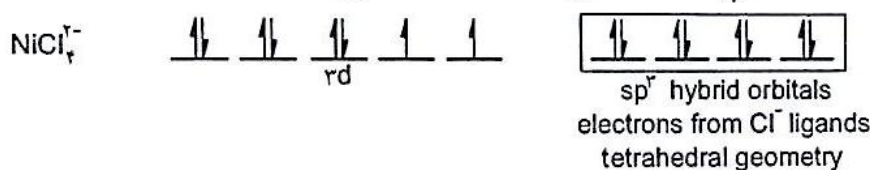
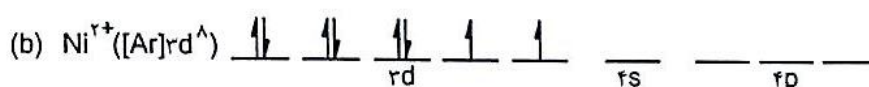
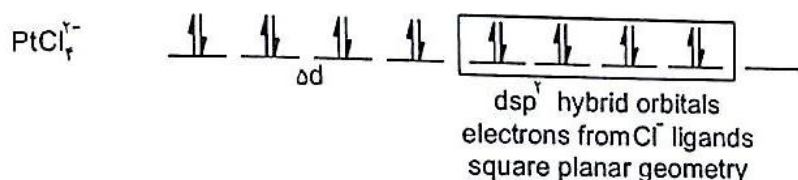
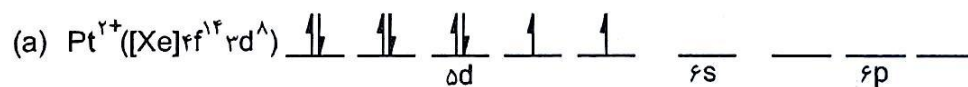
❖ براساس این تعبیر در صورت معلوم بودن مغناطیس‌پذیری یک کمپلکس  $d^8$ ، شکل هندسی آن باید قابل پیش‌بینی باشد.

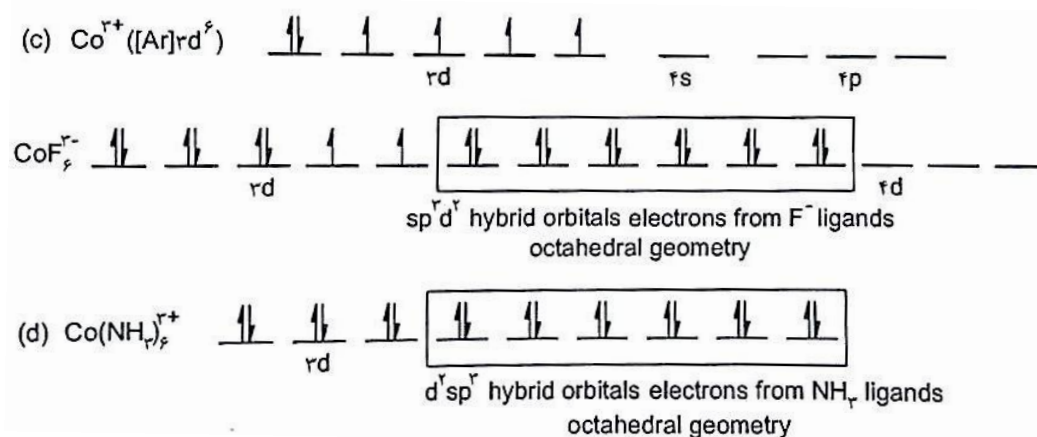
بدین صورت که: کمپلکس دیامغناطیس ساختار مسطح مربعی و کمپلکس پارامغناطیس ساختار

چهاروجهی دارد.

❖ این قاعده یعنی «معیار مغناطیسی نوع پیوند» برای چندین سال مفید واقع شد اما امروزه می‌دانیم که این قاعده نیز

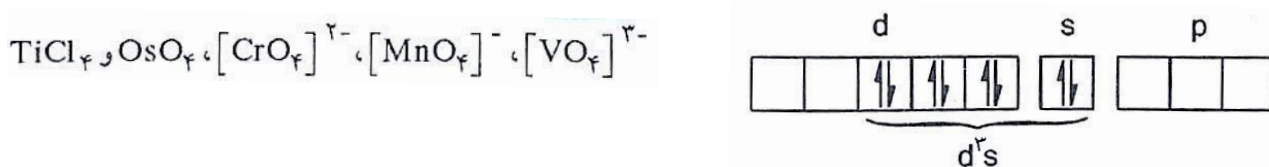
می‌تواند گمراه‌کننده باشد و این مسئله یکی از نقاط ضعف نظریه ساده پیوند ظرفیت می‌باشد.





**نکته:** در نظریه پیوند ظرفیت، کاتیون های  $d^0$ ،  $d^1$  و  $d^2$  در ساختار چهاروجهی هیبرید  $d^3s$  دارند. برای کاتیون های  $d^3$  و  $d^4$  کمپلکس های چهاروجهی پایدار می باشد و گزارش نشده است و برای کاتیون های  $d^5$  و بالاتر کمپلکس های چهار وجهی با هیبرید  $sp^3$  گزارش شده است. کمپلکس های چهار وجهی پراسپین هستند.

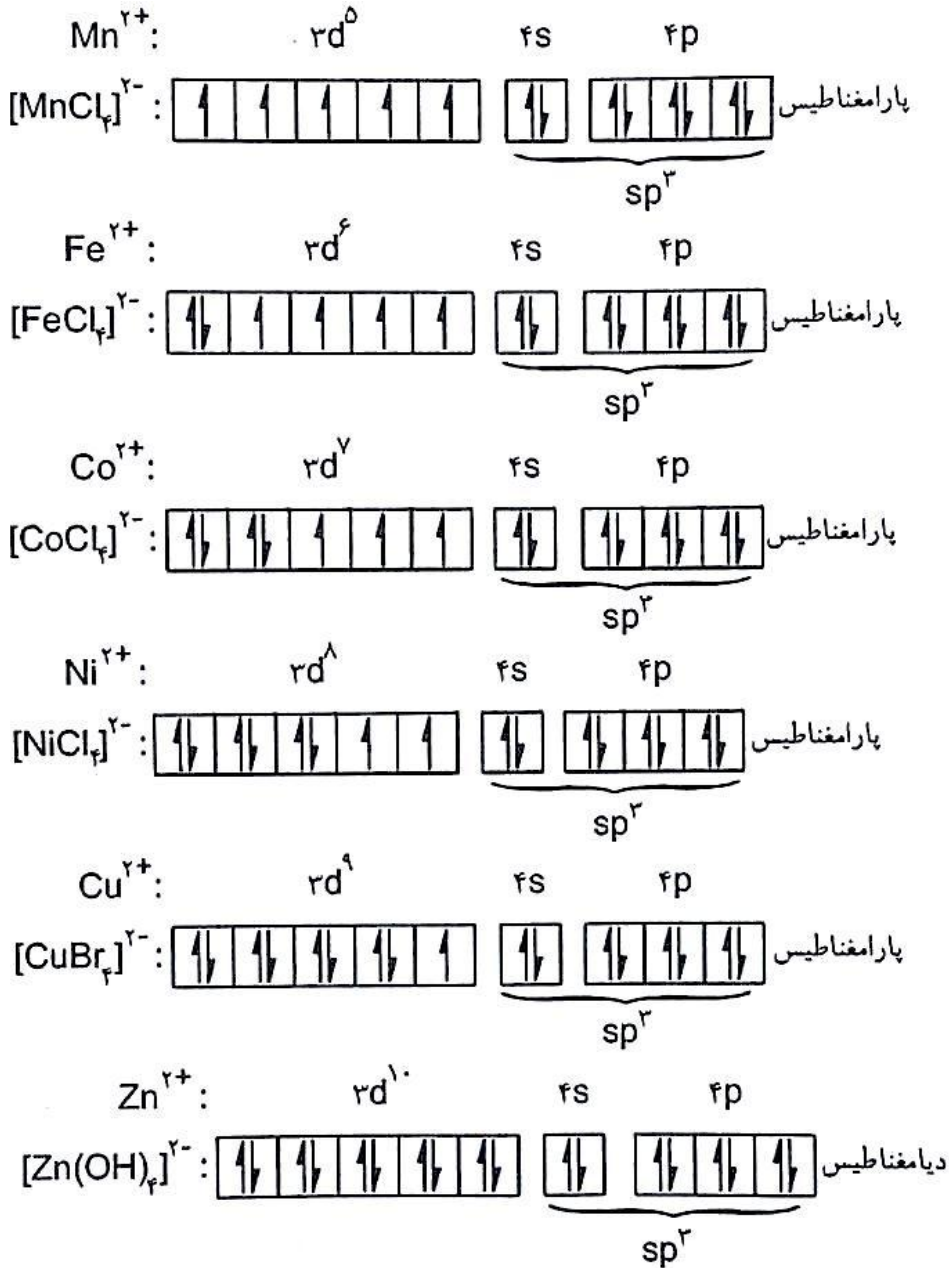
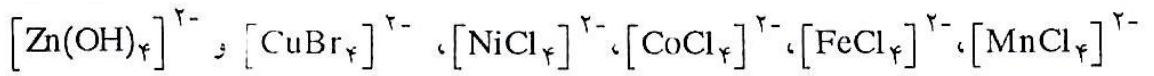
✓ برای مثال گونه های شیمیایی زیر آرایش الکترونی اتم مرکزی در آنها  $d^0$  است و دارای ساختار چهاروجهی و هیبرید  $d^3s$  می باشند. این کمپلکس ها الکترون منفرد ندارد و دیامغناطیس اند.



✓ گونه های شیمیایی  $[\text{RuO}_4]^-$  و  $[\text{CrO}_4]^{3-}$ ،  $\text{VCl}_4$ ،  $[\text{MnO}_4]^{2-}$  (با آرایش الکترونی  $d^1$  اتم مرکزی) و گونه های  $[\text{VCl}_4]^-$ ،  $[\text{FeO}_4]^{2-}$  و  $[\text{RuO}_4]^{2-}$  (با آرایش الکترونی  $d^2$  اتم مرکزی) دارای ساختار چهاروجهی و هیبرید  $d^3s$  هستند، ضمن اینکه همگی پارامغناطیس اند.



✓ گونه‌های شیمیایی زیر نیز ساختار چهاروجهی و هیبرید  $sp^3$  دارند:



❖ در کمپلکس‌های هشت وجهی، اوربیتال‌های اتمی  $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  شش اوربیتال هیبریدی هم‌ارز را

که متوجه گوشه‌های یک هشت‌وجهی می‌باشند تشکیل داده و هیبریداسیون از نوع  $d^2sp^3$  است.

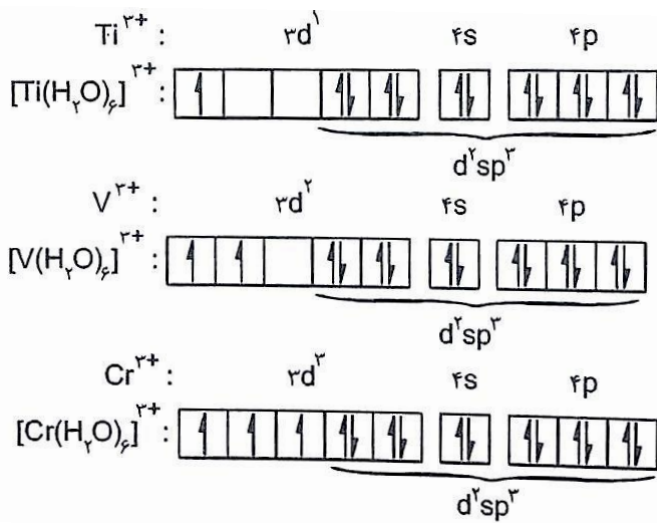
❖ اوربیتال های اتمی  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  اوربیتال های  $d$  محوری اند و در راستای لیگاندها قرار دارند و برای تشکیل

اوربیتال های هیبریدی مناسب ترند. در حالی که اوربیتال های  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  اوربیتال های بین محوری اند و بین لیگاندها

قرار دارند و برای تشکیل اوربیتال های هیبریدی در ساختار هشت وجهی مناسب نیستند.

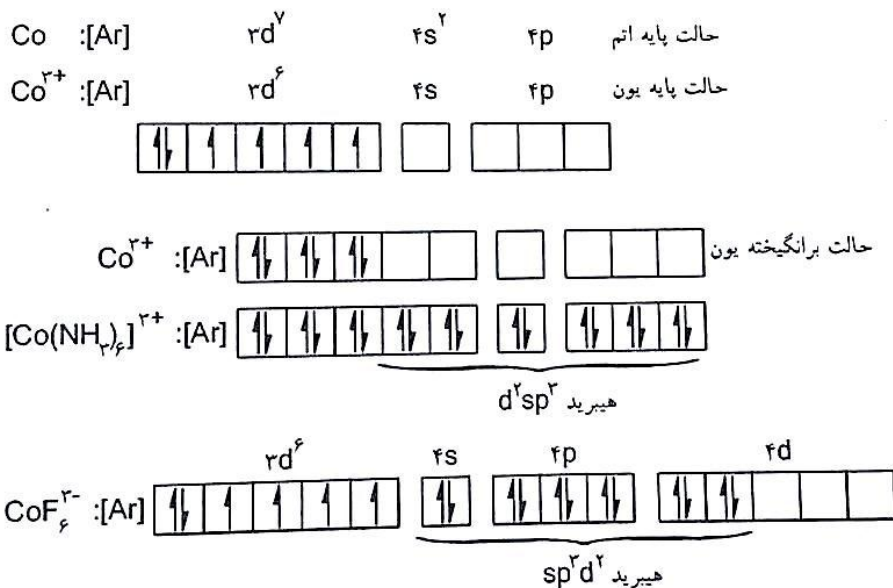
برای مثال نمونه هایی از کمپلکس های هشت وجهی با آرایش های  $d^1$ ،  $d^2$  و  $d^3$  که همگی پارامغناطیس هستند و ممان

مغناطیسی در آنها با تعداد الکترون های منفرد مطابقت دارد در مقابل نشان داده شده است:



**نکته مهم:** دو کمپلکس از  $Co^{3+}$  را در نظر بگیرید: کمپلکس  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  دیامغناطیس و فاقد الکترون جفت نشده

(منفرد) است و کمپلکس  $[CoF_6]^{3-}$  پارامغناطیس و دارای چهار الکترون جفت نشده می باشد:



❖ علت این است که در کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  اتم مرکزی از اوربیتال های 3d برای تشکیل اوربیتال های هیبریدی

استفاده کرده است و کمپلکس را کمپلکس اوربیتال داخلی می نامند. اما در کمپلکس  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  اتم مرکزی از

اوربیتال های 4d جهت تشکیل اوربیتال های هیبریدی استفاده نموده و آن را کمپلکس اوربیتال خارجی می نامند.

**نکته مهم:** در ساختارهای هشت وجهی، لیگاندهای نظیر  $\text{CN}^-$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{NO}_2^-$  کمپلکس های اوربیتال داخلی (هیبرید

$d^2sp^3$ ) و لیگاندهایی مانند  $\text{I}^-$ ،  $\text{Br}^-$ ،  $\text{Cl}^-$  و  $\text{F}^-$  کمپلکس های اوربیتال خارجی (هیبرید  $sp^3d^2$ ) تشکیل می دهند. در

کمپلکس های اوربیتال داخلی لیگاند قادر به جفت کردن الکترون هاست اما در کمپلکس های اوربیتال خارجی لیگاند

قدرت جفت کردن الکترون ها را ندارد.

❖ به کمک نظریه پیوند ظرفیت می توان به سادگی ساختار ساختمان بسیاری از ترکیب های کربونیلی ساده و تک مولکولی

را توضیح داد. برای مثال ساختار هشت وجهی و هیبرید  $d^2sp^3$  در  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ، ساختار دو هرمی مثلثی و هیبرید  $dsp^3$

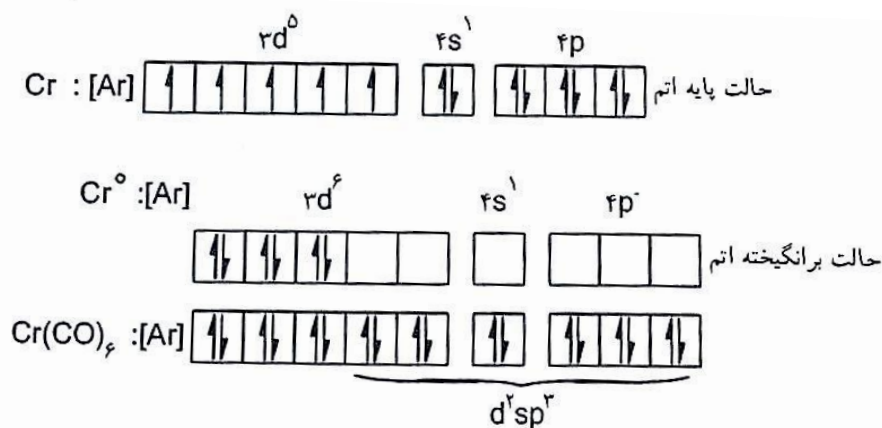
در  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  و ساختار چهار وجهی و هیبرید  $sp^3$  در  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  قابل توجیه می باشند.

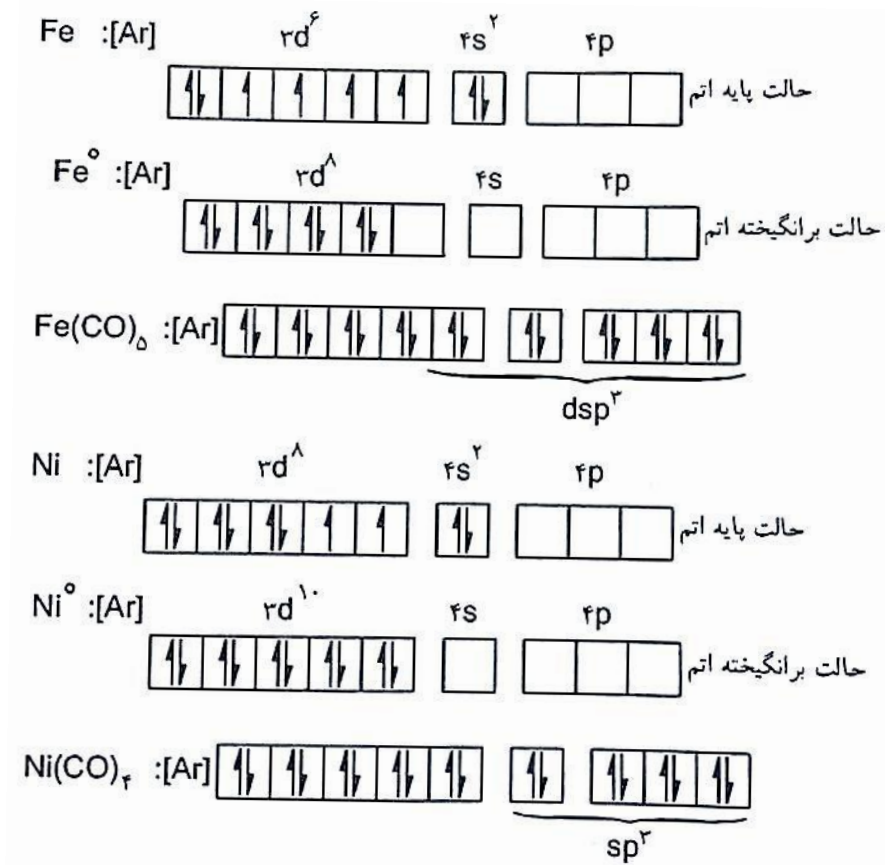
❖ برای توجیه این نظریه چنین تصور می شود که در برخی از ترکیب هایی که عدد اکسایش اتم مرکزی در آنها صفر است،

الکترون های اوربیتال 4s اتم فلز در حالت پایه به اوربیتال های 3d منتقل می شوند و اوربیتال خالی 4s در تشکیل پیوند

مورد استفاده قرار می گیرد. در این حالت تحت تأثیر لیگاندهای  $\text{CO}$ ، الکترون های جفت نشده در اوربیتال های 3d نیز

مجبور به جفت شدن می شوند.





## اصل الکترو نوترالیت

- در نظریه پیوند ظرفیت الکترون ها از لیگاندها به عنوان باز لوئیس به یون فلز به عنوان اسید لوئیس داده می شوند و این امر سبب ایجاد بار قراردادی منفی بر روی فلز می شود که یکی از مشکلات آشکار این نظریه است. برای مثال در کمپلکس  $[\text{CoL}_6]^{2+}$  شش لیگاند، دوازده الکترون با فلز به اشتراک می گذارد و منجر به ایجاد بار قراردادی  $-6$  بر روی فلز می شوند که تنها بخشی از آن توسط بار  $+2$  بر روی یون فلز واکنش دهنده  $\text{Co}^{2+}$  حذف می گردد و کبالت از نظر بار قراردادی منفی می شود.

- اما پاولینگ نشان داد که فلزات به دو دلیل با چنین بار منفی نامساعدی روبرو نمی شوند:

- (۱) اول اینکه اتم الکترون دهنده لیگاند قاعدتاً از فلز مرکزی الکترون گاتیوتر است و زوج الکترون خود را بطور کامل در اختیار فلز قرار نمی دهد و از تمرکز بار منفی روی فلز جلوگیری می کند. پاولینگ اظهار داشت کمپلکس ها زمانی

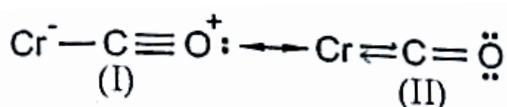
پایدارترند که الکترونگاتیوی لیگاند به گونه‌ای باشد که فلز حالت خنثی بدست بیاورد، به بیان دیگر لیگاندهایی که الکترونگاتیویته بیشتری دارند فلز مرکزی را در حالت خنثی نگاه می‌دارند و کمپلکس‌های پایدارتری تشکیل می‌دهند. این قاعده تقریبی به عنوان اصل الکترونوترالیه شناخته شده است.

برای مثال در کمپلکس  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  چهار مولکول آب بطور مؤثری بار  $+2$  بریلیم را خنثی می‌کنند و سبب پایداری کمپلکس می‌شوند در حالی که در کمپلکس  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  شش مولکول آب بار منفی زیادی به بریلیم می‌دهند و سبب ناپایداری کمپلکس می‌شوند. در کمپلکس  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  بار یون  $\text{Al}^{3+}$  بهتر توسط شش مولکول آب خنثی می‌شود، در حالی که در کمپلکس  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  به دلیل کافی نبودن الکترونگاتیویته اتم نیتروژن، تراکم بار منفی روی آلومینیوم زیاد شده و کمپلکس ناپایدار می‌شود.

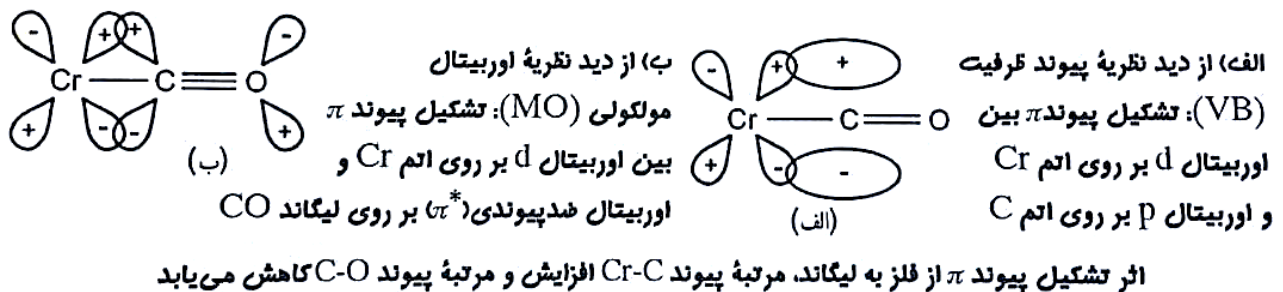
- به نظر می‌رسد که اصل الکترونوترالیه بیشتر در مورد کمپلکس‌هایی صادق باشد که به دلیل تجمع اضافی چگالی الکترون بر روی فلز ناپایدارند. هر چند که انرژی یونش اتم فلز با بالا رفتن بار مثبت آن افزایش می‌یابد اما افزایش بار یون فلز سبب قویتر شدن پیوند و پایداری کمپلکس می‌گردد و به همین دلیل می‌توان فلزات با اعداد اکسایش بالا را در کمپلکس‌های اکسید و فلئورید مانند:  $\text{CoF}_6^{2-}$ ،  $\text{MnF}_6^{2-}$ ،  $\text{RuF}_6^-$ ،  $\text{CrO}_3\text{F}^-$  و  $\text{MnO}_4^-$  مشاهده نمود.
- در ترکیب‌های کربونیل، نیتروزیل و دیگر ترکیب‌های مشابه که در آنها اتم فلز معمولاً عدد اکسایش پائینی دارد و به عنصری با الکترونگاتیویته نسبتاً کم متصل است، پیوند سیگما که در نتیجه دادن الکترون از لیگاند به اتم فلز تشکیل شده است به میزان زیادی چگالی الکترون را بر روی اتم فلز بالا می‌برد و سبب ناپایداری کمپلکس می‌شود.

(۲) پاولینگ اظهار داشت (بعنوان دلیل دوم) که فلز می‌تواند با تشکیل پیوند برگشتی یا رزونانس پیوند دوگانه جزئی باعث

کاهش چگالی الکترون در اطراف خود شود. برای مثال:



- چگالی الکترون از اتم کروم به اتم اکسیژن به میزانی که شکل رزونانسی (II) در هیبرید رزونانسی سهمیم باشد جابجا می شود. پیوند  $\pi$  برگشتی از طریق همپوشانی اوربیتال های d اتم فلز با اوربیتال های لیگاند کربونیل تشکیل شده و باعث جابجا شدن چگالی الکترون از اتم فلز به گروه کربونیل و کاهش مرتبه پیوند CO می شود و بدین ترتیب از منفی شدن بیش از حد فلز ممانعت بعمل می آورد (براساس نظریه پیوند ظرفیت یکی از اوربیتال های p اتم کربن در پیوند برگشتی شرکت می کند و دیگر برای تشکیل پیوند  $\pi$  با اکسیژن در اختیار نیست، در حالی که در نظریه اوربیتال مولکولی صحبت از همپوشانی اوربیتال d فلز با اوربیتال  $\pi^*$  گروه کربونیل است).



### نظریه میدان بلور

- ❖ نظریه میدان بلور یا نظریه الکتروستاتیکی نخستین بار توسط دو فیزیکدان به نام های بت و ون ولک برای توجیه رنگ و خواص مغناطیسی جامدات بلوری (همزمان با ارائه نظریه پیوند ظرفیت توسط پاولینگ) توسعه یافت اما به دلیل کارایی چشمگیر نظریه پیوند ظرفیت تا مدتی مورد توجه قرار نگرفت.

- ❖ براساس این نظریه، لیگاندها که آنیون ها و یا مولکول های قطبی دارای جفت الکترون قابل واگذاری هستند بصورت بارها یا دوقطبی های نقطه ای منفی (یعنی ذرات فاقد ساختمان و اوربیتال) و اتم مرکزی (خشتی و یا کاتیون) به منزله بار نقطه ای مثبت در نظر گرفته می شود و تنها نیرویی که بین لیگاندها و اتم یا یون مرکزی وجود دارد نیروی جاذبه الکتروستاتیک است و پیوند بین فلز و لیگاندها صددرصد یونی است.



❖ در این نظریه، برخلاف نظریه پیوند ظرفیت هیچگونه همپوشانی بین اوربیتال‌های اتم مرکزی و لیگاند صورت نمی‌پذیرد، اما با نزدیک شدن لیگاندها به اتم مرکزی یک میدان دافعه الکتروستاتیکی منفی در مقابل الکترون‌های لایه ظرفیت اتم مرکزی ایجاد می‌شود که اصطلاحاً میدان بلور نامیده می‌شود.

### شکافتگی اوربیتال‌های d اتم مرکزی

برای درک بهتر نظریه میدان بلور، لازم است که ابتدا به بررسی موقعیت هندسی اوربیتال‌های d پردازیم تا بتوانیم برهم کنش لیگاندها و الکترون‌های این اوربیتال‌ها را در میدان‌های مختلف بررسی کنیم.

اوربیتال‌های d را می‌توان به دو دسته تقسیم نمود:

۱- اوربیتال‌های d بین محوری شامل: اوربیتال‌های  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  در راستای نیمسازهای محورهای مختصات گسترش دارند.

۲- اوربیتال‌های d محوری شامل: اوربیتال‌های  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  که در راستای محورهای مختلف گسترش دارند.

**نکته:** البته برای اوربیتال‌هایی که شکل چهارلپه‌ای (مانند  $d_{xy}$ ) دارند می‌تون شش تابع موجی نوشت اما از آنجا که تنها پنج

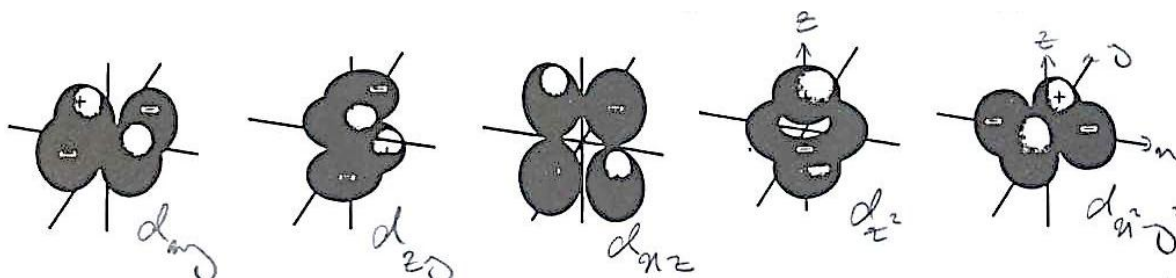
اوربیتال d واقعیت فیزیکی دارند، اوربیتال d پنجم (یعنی  $d_{z^2}$ ) باید به صورت ترکیب خطی از دو اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  و

$d_{z^2-x^2}$  باشد. بنابراین این دو اوربیتال به صورت مستقل وجود ندارند و اوربیتال  $d_{z^2}$  متوسط خواص آنها را دارد. از آنجا

که هر دو اوربیتال اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{z^2-x^2}$  چگالی الکترون زیادی در امتداد محور z دارند، اوربیتال  $d_{z^2}$  نیز در

امتداد محور z چگالی الکترون بالایی دارد و علاوه بر آن هاله‌ای از چگالی الکترون (دونات) در صفحه xy دارد.

نمایش توزیع فضایی اوربیتال‌های d در شکل آمده است:



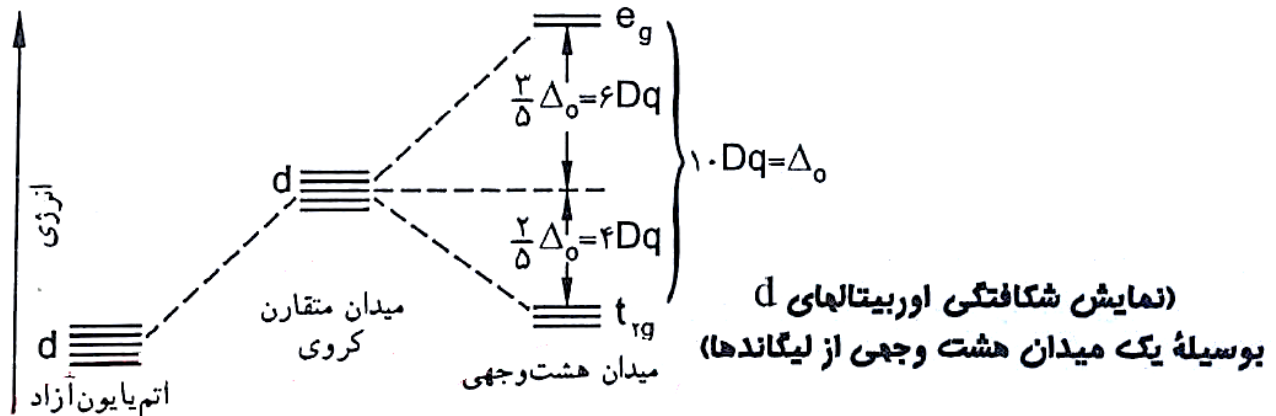
**نکته:** در اتم یا یون آزاد هر پنج اوربیتال d یک تراز معین، هم انرژی و هم ترازند. در یک میدان الکتروستاتیک منفی با تقارن کرووی، به دلیل دافعه متقابل میان بار منفی الکترون های اوربیتال های d و این میدان منفی، انرژی هر پنج اوربیتال d به یک اندازه افزایش می یابد (از آنجا که تأثیر میدان کرووی بر روی تمام اوربیتال های d یکسان) است، ضمن افزایش انرژی، اوربیتال ها همچنان هم تراز باقی می مانند)، اما در میدان های الکتروستاتیک منفی با تقارن پائین تر از تقارن کرووی، شکافتگی بین اوربیتال های d بوجود می آید. برای مثال در تقارن  $O_h$  با ساختار هشت وجهی، شش لیگاند در راستاهای:

$-z, z, -y, y, -x, x$  به اتم یا یون مرکزی نزدیک می شوند. در این حالت اوربیتال های  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  که اوربیتال های محوری هستند و در راستای لیگاندها قرار دارند به شدت با لیگاندها برهم کنش داشته و بیشتر تحت تأثیر بار منفی آنها قرار می گیرند و انرژی این دو اوربیتال به یک اندازه افزایش می یابد (ممکن است تصور شود که چون اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  با چهار لیگاند مواجه است در مقایسه با اوربیتال  $d_{z^2}$  که ظاهراً با دو لیگاند روبرو است، به میزان بیشتری دفع می گردد اما یادآوری می شود که اوربیتال  $d_{z^2}$  در صفحه xy دارای چگالی الکترون است).

❖ اوربیتال های بین محوری  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  از آنجا که بین لیگاندهای نزدیک شونده قرار می گیرند به میزان کمتری دفع می شوند و از نظر انرژی به یک میزان کاهش می یابند (در واقع الکترونی که در اوربیتال های  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  قرار دارند در اثر نیروی دافعه ای که با جفت الکترون های آزاد لیگاند پیدا می کند، نسبت به الکترونی که در سه اوربیتال دیگر d قرار دارد انرژی بیشتری خواهد داشت).

❖ در میدان  $O_h$ ، اوربیتال های  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  با نماد  $e_g$  (e به مفهوم هم تراز دو گانه) و اوربیتال های  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  با نماد  $t_{2g}$  (t به مفهوم هم تراز سه گانه) نشان داده می شوند.

❖ میزان شکافتگی بین اوربیتال های  $t_{2g}$  و  $e_g$  به وسیله کمیت  $10 Dq_{O_h}$  یا  $\Delta_0$  مشخص می شود که یک پارامتر تجربی است. این شکافتگی در شکل نشان داده شده است:



❖ نزدیک شدن لیگاندها را می توان به دو صورت یک فرآیند دو مرحله ای در نظر گرفت:

(۱) در مرحله اول نزدیک شدن لیگاندها با ایجاد یک میدان فرضی کروی انجام می شود که کلیه اوربیتالها را به یک میزان دفع می کند.

(۲) در مرحله دوم به وسیله یک میدان هشت وجهی در همترازی اوربیتالی شکافتگی ایجاد می شود.

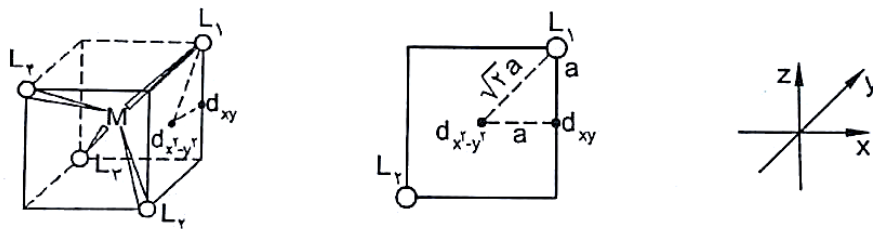
همانگونه که ملاحظه می شود انرژی دو اوربیتال  $e_g$  به اندازه  $6 Dq$  افزایش می یابد ( $12 Dq = 2 \times 6 Dq$ ) تا با کاهش انرژی سه اوربیتال  $t_{2g}$  به میزان  $4 Dq$  موازنه برقرار گردد ( $-12 Dq = 3 \times -4 Dq$ ) و بدین ترتیب مرکز نقل اوربیتالهای d ثابت می ماند.

**نکته:** الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در کمپلکسهای چهاروجهی درست عکس الگوی شکافتگی در کمپلکسهای هشت وجهی است. در میدان چهار وجهی انرژی اوربیتالهای  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  که با نماد  $t_2$  نشان داده می شود به اندازه  $4 Dq_{Td}$  افزایش و انرژی اوربیتالهای  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  به میزان  $6 Dq_{Td}$  کاهش می یابد (از آنجا که تقارن چهاروجهی دارای مرکز تقارن نمی باشد زیروند g از نمادهای تقارنی اوربیتالهای حذف شده است).

❖ برای درک بهتر شکافتگی اوربیتالهای d در میدان چهاروجهی، از یک مکعب استفاده کرده و چهار وجهی را درون آن محاط می کنیم. در این حالت چهار لیگاند ساختار چهار وجهی، بطور یک درمیان در گوشه های مکعب قرار

می گیرند. اوربیتال های هم تراز  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  که متوجه وسط یالهای مکعب هستند نسبت به اوربیتال های هم تراز  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  که متوجه مراکز وجوه مکعب می باشند، در فاصله نزدیک تری نسبت به لیگاندها قرار دارند و میزان دافعه آنها با لیگاندها بیشتر است و به همین دلیل انرژی آنها افزایش می یابد.

برای مثال اگر فاصله اوربیتال  $d_{xy}$  لیگاند  $L_1$  برابر  $a$  باشد ( $a$  نصف طول یال مکعب است) اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  در فاصله  $\sqrt{2}a$  از لیگاند  $L_1$  قرار می گیرد، از این رو اوربیتال  $d_{xy}$  به لیگاند  $L_1$  نزدیک تر است و دافعه شدیدتری با این لیگاند دارد.

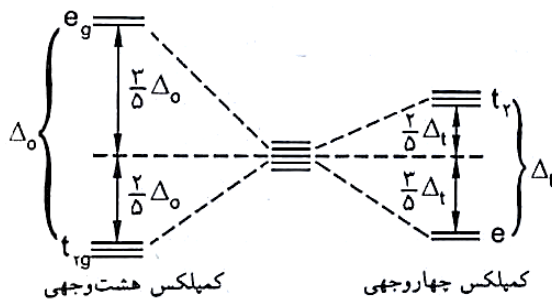


(نمایش کمپلکس چهاروجهی که در یک مکعب محاط شده است و فاصله اوربیتالهای  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  تا لیگاند  $L_1$ )

**نکته مهم:** میزان شکافتگی اوربیتال های  $d$  در میدان چهاروجهی ( $10 Dq_{Td}$ ) به مراتب کوچک تر از میزان شکافتگی

اوربیتال ها در میدان هشت وجهی ( $10 Dq_{Oh}$ ) است، زیرا تعداد لیگاندها در میدان چهاروجهی کمتر است و علاوه بر آن

هیچ کدام از آنها در راستای اوربیتال های  $d$  به اتم مرکزی نزدیک نمی شوند، بطوری که رابطه زیر برقرار است:



$$10 Dq_{Td} = \frac{4}{9} (10 Dq_{Oh})$$

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o \text{ یا } \Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

(مقایسه شکافتگی اوربیتالهای  $d$ )

در کمپلکس های هشت وجهی و چهاروجهی)

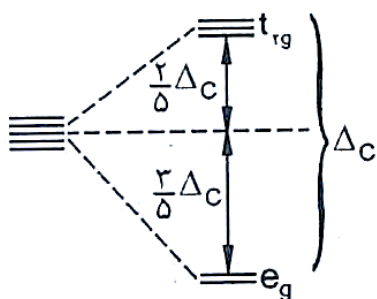
**نکته:** شکافتگی اوربیتال های  $d$  در یک کمپلکس مکعبی (با تقارن  $O_h$ ) دو برابر شکافتگی اوربیتال ها در کمپلکس

چهاروجهی است. زیرا کمپلکس مکعبی را می توان به صورت دو کمپلکس چهاروجهی در نظر گرفت (چون در یک

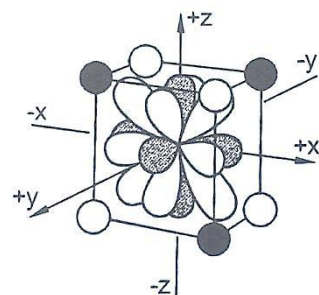
مکعب دو ساختار چهار وجهی می توان محاط کرد) بنابراین با فرض یکسان بودن اتم یا یون مرکزی و لیگاندها خواهیم داشت:

$$\Delta_C = \frac{4}{9} \Delta_O, \text{ هشت وجهی } = 2 \times \frac{4}{9} (10Dq) = \text{چهاروجهی } (10Dq) = 2 \times (10Dq) \text{ مکعبی}$$

**نکته:** در کمپلکس های مکعبی اوربیتال های  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$ ) در سطح انرژی بالاتر و اوربیتال های  $e_g$  ( $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$ ) در سطح انرژی پایین تر قرار می گیرند (عکس حالت کمپلکس های هشت وجهی).



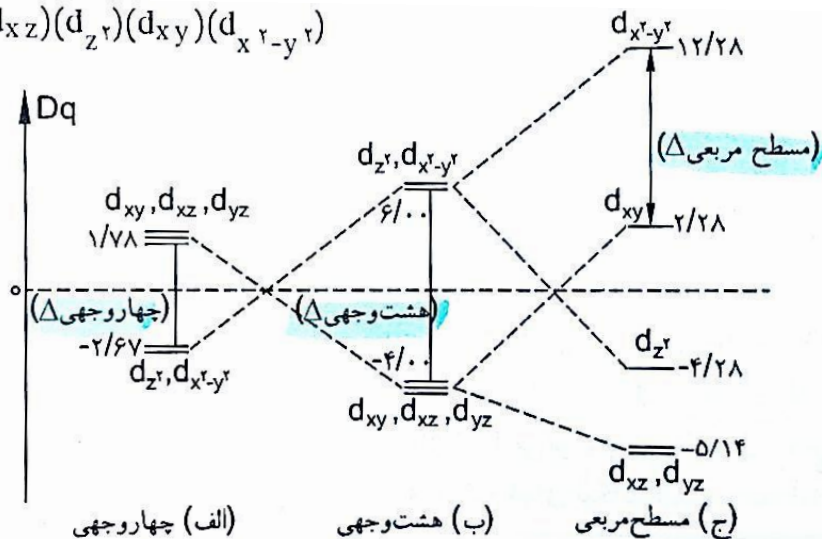
(شکافتگی اوربیتالهای d در میدان مکعبی)



(نمایش مجموعه اوربیتالهای d در یک میدان مکعبی)

**نکته:** میزان شکافتگی اوربیتال های d در کمپلکس های مسطح مربعی از شکافتگی که در کمپلکس های هشت وجهی تحت شرایط یکسان از نظر اتم مرکزی و لیگاندها مشاهده می شود بزرگتر است و تقریباً  $\frac{1}{3} \Delta_O$  می باشد. در کمپلکس مسطح مربعی از پنج اوربیتال d، فقط اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  در راستای چهار لیگاند قرار دارد و به همین علت بیشترین دافعه و بیشتری انرژی را دارد. نزدیک ترین اوربیتال دیگر d، اوربیتال  $d_{xy}$  است که در صفحه  $d_{xy}$  (صفحه لیگاندها) قرار دارد و با لیگاندها زاویه  $45^\circ$  تشکیل می دهد و در سطح انرژی پایین تری نسبت به  $d_{x^2-y^2}$  قرار می گیرند. اوربیتال بعدی  $d_{z^2}$  است. اوربیتال های  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  نیز در پایین ترین سطح انرژی قرار می گیرند. بنابراین انرژی نسبی اوربیتال های d در کمپلکس های مسطح مربعی به ترتیب افزایش انرژی به صورت زیر است:

مسطح مربعی:  $(d_{yz}, d_{xz})(d_{z^2})(d_{xy})(d_{x^2-y^2})$

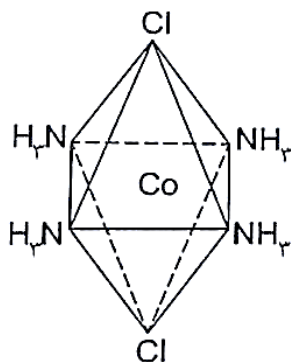


نمودارهای تراز انرژی که الگوهای شکافتگی اوربیتالهای d را در کمپلکسهای

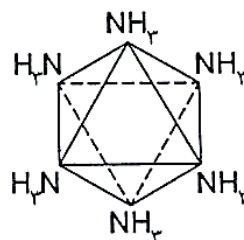
الف) چهاروجهی ب) هشت وجهی و ج) مسطح مربعی نشان می دهد.

❖ آرایش مسطح مربعی مورد خاصی از تقارن کلی تر  $D_{4h}$  است که واپیچش چهار گوشه ای کمپلکس های هشت وجهی را نیز در بر می گیرد (واپیچش چهار گوشه ای حاصل از انحراف یان - تدر در کمپلکس های هشت وجهی، بعداً مورد بحث قرار خواهد گرفت). در یک کمپلکس هشت وجهی از طریق قرار دادن لیگاندهای متفاوت در امتداد محور z نسب به لیگاندهای محوره های x و y می توان میدان چهار گوشه ای (با تقارن  $D_{4h}$ ) ایجاد کرد. اگر لیگاندهای محور z نسب به لیگاندهای محوره های x و y میدان ضعیف تری ایجاد کنند (و یا به عبارت دیگر در سری اسپکتروشیمیایی پائین تر باشند) برهم کنش آنها با اوربیتال  $d_{z^2}$  کمتر بوده و در فاصله بیشتری از یون مرکزی نسبت به چهار لیگاند واقع در صفحه xy قرار می گیرند درست مانند بلندتر بودن طول پیوند در برهم کنش های ضعیف تر) و این اثر مانند دور کردن لیگاندهای محور z از یون مرکزی است. در این حالت همترازی اوربیتال های  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  از بین رفته و اوربیتال  $d_{z^2}$  به دلیل دافعه کمتر نسبت به اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  پایداری بیشتری حاصل می کند و به همین ترتیب اوربیتال های  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  نسبت به اوربیتال  $d_{xy}$  پایداری بیشتری می شوند. یون ترانس - تترا آمین دی کلرو کبالت (III)  $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  مثالی از این

نوع واپیچش چهار گوشه‌ای است که در آن یون کلرید در سری اسپکتروشیمیایی پائین تر از آمونیاک قرار دارد و میدان کمتری در امتداد محور Z وارد می‌کند و در نتیجه کمپلکس در راستای محور Z بلند می‌شود.

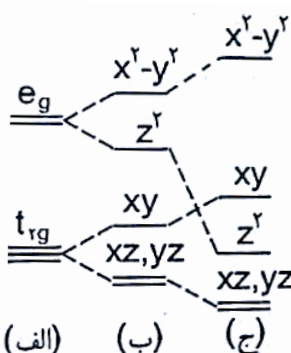


ب) یون تترا آمین دی کلرو کبالت (III) که در آن واپیچش چهار گوشه‌ای از نوع بلند شدن در راستای محور Z مشاهده می‌شود و تقارن  $D_{4h}$  دارد.



الف) یون هگزا آمین کبالت (III) با ساختار هشت وجهی منتظم و تقارن  $O_h$

- چنانچه دو لیگاند در امتداد محور Z کاملاً از سیستم کمپلکس دور شوند تا یک آرایش مسطح مربعی ایجاد گردد اوربیتال  $d_{z^2}$  تا زیر سطح اوربیتال  $d_{xy}$  تنزل پیدا می‌کند و پایداری بیشتری کسب می‌کند و بدین ترتیب الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های مسطح مربعی حاصل می‌شود:



مقایسه نحوه شکافتگی اوربیتال‌های d در الف) ساختار هشت وجهی  
ب) ساختار چهار گوشه‌ای از نوع Z-Out و ج) ساختار مسطح مربعی

**نکته مهم:** اگر دو لیگاند ترانس که در امتداد محور Z قرار دارند در مقایسه با چهار لیگاند واقع در صفحه xy میدان قوی تری ایجاد کنند فاصله آنها نسب به یون مرکزی کمتر شده و کمپلکس در راستای محور Z فشرده می‌شود (واپیچش چهار گوشه‌ای از نوع  $Z_{in}$ ). در این حالت اوربیتال  $d_{x^2-y^2}$  نسبت به اوربیتال  $d_{z^2}$  پایدارتر شده و در سطح انرژی پائین تری از آن قرار می‌گیرد و به همین ترتیب پایداری اوربیتال  $d_{xy}$  نیز از اوربیتال‌های  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  بیشتر می‌شود.

✓ انرژی نسبی اوربیتال های d در میدان های دارای تقارن متفاوت را می توان با استفاده از روش کریشنامورتی و شاپ مورد

بررسی قرار داد. اساس این روش جمع پذیری اثرهای گروههای لیگاند است و سه آرایش هندسی اصلی را به صورت

زیر در نظر می گیرد:

۱- ML که لیگاند L در امتداد محور Z قرار دارد.

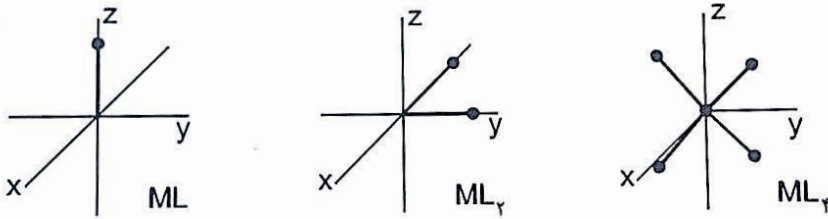
۲- ML<sub>2</sub> که دو لیگاند در امتداد محورهای X و Y هستند و با هم زاویه قائمه می سازند.

۳- ML<sub>4</sub> که دو لیگاند در بالای صفحه XY و دو لیگاند دیگر در پائین صفحه (با آرایش نپوشیده نسبت به یکدیگر) قرار

دارند و هر یک از لیگاندها با محور Z زاویه ای برابر  $\beta$  تشکیل می دهند. چنانچه زاویه  $\beta$  برابر  $44^\circ 54'$  باشد (که نصف

زاویه چهار وجهی است) گروه ML<sub>4</sub> یک چهار وجهی منتظم خواهد بود. در مورد مقادیر دیگر  $\beta$  این گروه یک چهار

وجهی و اپیچیده را تشکیل می دهد.



(موقعیت لیگاندها در گروههای سه گانه اصلی ML، ML<sub>2</sub> و ML<sub>4</sub>)

در جدول زیر انرژی نسبی اوربیتال های d برای این سه آرایش هندسی اصلی داده شده است.

انرژی نسبی اوربیتال های d برای سه آرایش هندسی اصلی

انرژیهای نسبی در واحد Dq					آرایش فضایی
d <sub>yz</sub>	d <sub>xz</sub>	d <sub>xy</sub>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	d <sub>z<sup>2</sup></sub>	
0/57	0/57	-3/14	-3/14	5/14	۱- ML <sub>(z)</sub> خطی
-2/57	-2/57	1/14	6/14	-2/41	۲- ML <sub>2</sub> (90°)
3/57	3/57	-2/64	-5/14	0/64	۳- ML <sub>4</sub> چهاروجهی
1/78	1/78	1/78	-2/67	-2/67	الف) $\beta=45^\circ$
0/465	0/465	4/30	-1/43	-3/70	ب) $\beta=54^\circ 44'$
-0/46	-0/46	5/71	-0/68	-4/11	ج) $\beta=60^\circ$
					د) $\beta=62^\circ 28'$



برای تعیین الگوی شکافتگی اوربیتال های d و انرژی نسبی آنها در میدان های مختلف به صورت زیر از این سه گروه اصلی استفاده می کنیم:

۱- کمپلکس خطی  $ML_2 (D_{\infty h})$  که هر دو لیگاند L در امتداد محور Z قرار دارند. میدان مربوط به این کمپلکس دو برابر میدان ML است و انرژی هر یک از اوربیتال های d دو برابر می شود (مانند  $[Ag(CN)_2]^-$ ).

$$ML_{2(z)} = 2ML_{(z)} \text{ خطی}$$

انرژی اوربیتال های d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$2ML_{(z)}$	$2[5/14]$	$-3/14$	$-3/14$	$0/57$	$0/57$
$ML_{2(z)}$	$10/28$	$-6/28$	$-6/28$	$1/14$	$1/14$

الگوی شکافتگی اوربیتال های d در کمپلکس  $ML_2$  خطی به ترتیب افزایش انرژی به صورت زیر است:

$$ML_{2(z)} \text{ خطی} : (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{z^2}) (d_{x^2-y^2} \text{ و } d_{xy})$$

۲- کمپلکس مسطح مربعی  $ML_4 (D_{4h})$  که میدان مربوط به آن دو برابر میدان گروه اصلی  $ML_2$  است (مانند  $PtCl_4^{2-}$ )

$$ML_{4(\text{مسطح مربعی})} = 2ML_{2(90^\circ)}$$

انرژی اوربیتال های d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$2ML_{2(90^\circ)}$	$2[-2/14]$	$6/14$	$1/14$	$-2/57$	$-2/57$
$ML_{4(\text{مسطح مربعی})}$	$-4/28$	$2/28$	$2/28$	$-5/14$	$-5/14$

الگوی شکافتگی اوربیتال های d در کمپلکس  $ML_4$  مسطح مربعی به ترتیب افزایش انرژی به صورت زیر است:

$$ML_{4(\text{مسطح مربعی})} : (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{z^2}) (d_{xy}) (d_{x^2-y^2})$$

۳- کمپلکس هرم با قاعده مربع  $ML_5 (C_{4v})$  که میدان مربوط به آن از جمع میدان مسطح مربعی و میدان گروه اصلی  $ML_{(z)}$  بدست می آید (مانند  $(Ni(CN)_5)^{3-}$ ).

$$ML_5 = ML_4 (\text{مسطح مربعی}) + ML_{(z)} = 2ML_2(90^\circ) + ML_{(z)}$$

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$ML_4$ (مسطح مربعی)	-۴/۲۸	۱۲/۲۸	۲/۲۸	-۵/۱۴	-۵/۱۴
$ML_{(z)}$	۵/۱۴	-۳/۱۴	-۳/۱۴	۰/۵۷	۰/۵۷
$ML_5$ هرم با قاعده مربع	۰/۸۶	۹/۱۴	-۰/۸۶	-۴/۵۷	-۴/۵۷

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در کمپلکس  $ML_5$  هرم با قاعده مربعی به ترتیب افزایش انرژی به صورت زیر است:

$$ML_5 \text{ هرم با قاعده مربع} : (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{xy}) (d_{z^2}) (d_{x^2-y^2})$$

۴- کمپلکس هشت وجهی  $ML_6 (O_h)$  که میدان مربوط به آن می تواند از حاصل جمع میدان هرم با قاعده مربع و میدان

گروه اصلی  $ML_{(z)}$  و یا میدان مسطح مربعی و  $ML_2$  خطی بدست آید.

$$ML_6 = ML_5 (\text{هرم با قاعده مربع}) + ML_{(z)} = ML_4 (\text{مسطح مربع}) + ML_{2(z)} (\text{خطی}) \\ = 2ML_2(90^\circ) + 2ML_{(z)}$$

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$ML_5$ هرم با قاعده مربع	۰/۸۶	۹/۱۴	-۰/۸۶	-۴/۵۷	-۴/۵۷
$ML_{(z)}$	۵/۱۴	-۳/۱۴	-۳/۱۴	۰/۵۷	۰/۵۷
هشت وجهی $ML_6$	۶/۰۰	۶/۰۰	-۴/۰۰	-۴/۰۰	-۴/۰۰

$$ML_6 \text{ هشت وجهی} : (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$$

۵- کمپلکس چهاروجهی منتظم  $ML_4 (T_d)$  که میدان مربوط به آن  $-\frac{4}{9}$  میدان مربوط به یک هشت وجهی است.

$$ML_4 \text{ چهاروجهی} = -\frac{4}{9} ML_6 (\text{هشت وجهی})$$

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$-\frac{4}{9} ML_6$ (هشت وجهی)	$-\frac{4}{9} [6/00$	$6/00$	$-4/00$	$-4/00$	$-4/00]$
$ML_4$ چهاروجهی	-۲/۶۷	-۲/۶۷	۱/۷۸	۱/۷۸	۱/۷۸

$ML_4$  (چهاروجهی):  $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$

۶- کمپلکس مکعبی  $ML_8 (O_h)$  که میدان مربوط به آن دو برابر میدان چهار وجهی منظم است:

$ML_8$  مکعبی =  $2ML_4$  (چهاروجهی)

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$2ML_4$ (چهاروجهی)	$2[-2/67]$	$-2/67$	$1/78$	$1/78$	$1/78$
$ML_8$ مکعبی	$-5/34$	$-5/34$	$3/56$	$3/56$	$3/56$

$ML_8$  مکعبی:  $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$

۷- کمپلکس ضدمنشور مربعی  $ML_8 (D_{4d})$ : اگر در یک مکعب چهار لیگاند صفحه بالایی را حول محور z نسبت به

صفحه پائینی به اندازه  $45^\circ$  بچرخانیم یک ضدمنشور مربعی حاصل می شود که در آن انرژی اوربیتالهای  $d_{z^2}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$

تغییری نمی کند اما انرژی اوربیتالهای  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  یکسان می شود و مقدار هر کدام برابر میانگین مقادیر انرژی این دو

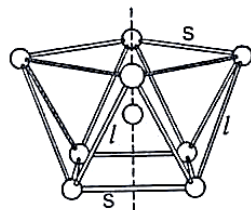
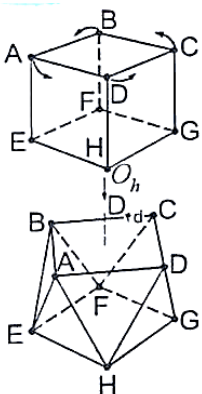
اوربیتال در آرایش مکعبی (در واحد Dq) می باشد یعنی:

$\frac{-5/34 + 3/56}{2} = -0/89$  (مانند  $ReF_8^{2-}$ )

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$ML_8$ ضدمنشور مربعی	$-5/34$	$-0/89$	$-0/89$	$3/56$	$3/56$

بنابراین الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان ضدمنشور مربعی به ترتیب افزایش انرژی به صورت زیر می باشد:

$ML_8$  ضدمنشور مربعی:  $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$



در این شکل نحوه واپسش مکعب برای به وجود آمدن یک ضدمنشور مربعی نشان داده شده است.

۸- کمپلکس مسطح شش ضلعی  $ML_6 (D_{6h})$  که میدان مربوط به آن سه برابر میدان  $ML_2 (90^\circ)$  است. اما از آنجا که در

تقارن  $D_{6h}$  اوربیتال های  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  همترانژند (و به نماد تقارنی  $e_g$  تعلق دارند) باید برای بدست آوردن انرژی هر یک از

آن دو، متوسط مجموع انرژی های بدست آمده برای دو اوربیتال را اختیار کنیم، یعنی:

$$\frac{18/42 + 3/42}{2} = 10/92$$

$ML_6 = 3 ML_2(90^\circ)$  شش ضلعی مسطح

انرژی اوربیتال های d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$3ML_2(90^\circ)$	$3[-2/14]$	$1/14$	$1/14$	$-2/57$	$-2/57$
	$-6/42$	$18/42$	$3/42$	$-7/71$	$-7/71$
$ML_6$ مسطح	$-6/42$	$10/92$	$10/92$	$-7/71$	$-7/71$

الگوی شکافتگی اوربیتال های d به ترتیب افزایش انرژی به صورت زیر است:

$$ML_6 \text{ مسطح} : (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{z^2}) (d_{x^2-y^2} \text{ و } d_{xy})$$

۹- کمپلکس پنج ضلعی مسطح  $ML_5 (D_{5h})$  که برای بدست آوردن انرژی اوربیتال های d در آن باید انرژی اوربیتال های d

در گروه اصلی  $ML_2 (90^\circ)$  در  $\frac{5}{2}$  ضرب شود، اما به دلیل همترانژی اوربیتال های  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  در تقارن  $D_{5h}$  (که هر دو به

نماد تقارنی  $e'_2$  تعلق دارند) باید متوسط مجموع انرژی های بدست آمده برای این دو اوربیتال را در نظر گرفته شود، یعنی:

$$ML_5 = \frac{5}{2} ML_2(90^\circ) \quad \frac{15/35 + 2/85}{2} = 9/10$$

انرژی اوربیتال های d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$\frac{5}{2} ML_2(90^\circ)$	$\frac{5}{2}[-2/14]$	$6/14$	$1/14$	$-2/57$	$-2/57$
	$-5/35$	$15/35$	$2/85$	$-6/42$	$-6/42$
$ML_5$ مسطح	$-5/35$	$9/10$	$9/10$	$-6/42$	$-6/42$

الگوی شکافتگی اوربیتال های d به ترتیب افزایش انرژی به صورت زیر است:

$$ML_5 \text{ (مسطح)} : (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{z^2}) (d_{x^2-y^2} \text{ و } d_{xy})$$

با اضافه کردن انرژی اوربیتال های d در میدان  $ML_{2(z)}$  خطی به انرژی اوربیتال های d پنج ضلعی  $ML_5$  ، انرژی مربوط به یک میدان دو هرمی پنج ضلعی  $ML_7 (D_{5h})$  بدست می آید.

انرژی اوربیتال های d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$ML_5$ (مسطح)	-۵/۳۵	۹/۱۰	۹/۱۰	-۶/۴۲	-۶/۴۲
$ML_{2(z)}$ (خطی)	۱۰/۲۸	-۶/۲۸	-۶/۲۸	۱/۱۴	۱/۱۴
دوهرمی پنج ضلعی $ML_7$	۴/۹۳	۲/۸۲	۲/۸۲	-۵/۲۸	-۵/۲۸

۱۰- کمپلکس دو هرمی مثلثی  $ML_5 (D_{3h})$  که انرژی اوربیتال های d در آن با اضافه کردن انرژی اوربیتال های d در آرایش مسطح مثلثی  $ML_3$  به انرژی اوربیتال های d در آرایش  $ML_{2(z)}$  خطی بدست می آید (میزان دافعه الکتروستاتیکی لیگاندها در یک کمپلکس مسطح مثلثی  $ML_3$  با تقارن  $D_{3h}$  برابر  $\frac{3}{2}$  دافعه همان لیگاندها در  $ML_2 (90^\circ)$  است).

$$ML_5 \text{ (دوهرمی مثلثی)} = ML_3 \text{ (مسطح مثلثی)} + ML_{2(z)} \text{ (خطی)} = \frac{3}{2} ML_2 (90^\circ) + ML_{2(z)}$$

انرژی اوربیتال های d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$ML_3$ (مسطح مثلثی)	-۳/۲۱	۵/۴۶	۵/۴۶	-۳/۸۵	-۳/۸۵
$ML_{2(z)}$ (خطی)	۱۰/۲۸	-۶/۲۸	-۶/۲۸	۱/۱۴	۱/۱۴
$ML_5$ دوهرمی مثلثی	۷/۰۷	-۰/۸۲	-۰/۸۲	-۲/۷۱	-۲/۷۱

الگوی شکافتگی اوربیتال های d در میدان دو هرمی مثلثی به ترتیب افزایش انرژی به صورت زیر است:

$$ML_5 \text{ (دوهرمی مثلثی)} : (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{x^2-y^2} \text{ و } d_{xy}) (d_{z^2})$$

**نکته مهم:** گونه شیمیایی  $PCl_5$ ،  $[CdCl_5]^{3-}$  و  $[CuCl_5]^{3-}$  را که ساختار دو هرمی مثلثی منتظم  $D_{3h}$  دارند در نظر

بگیرید. در گونه  $PCl_5$  (و دیگر پنتاهالیدهای فسفر) به دلیل استفاده از اوربیتال های هیبریدی  $sp^2 + pd$  طول

پیوندهای استوایی از طول پیوندهای محوری کوتاهتر است.

در  $[CdCl_5]^{3-}$  که در آن یون  $Cd^{2+}$  آرایش الکترونی  $d^{10}$  دارد و تمام اوربیتال های  $d$  آن پر هستند، تراکم الکترون در راستای

محور  $z$  و در صفحه  $xy$  با هم یکسان بوده و لیگاندها تقریباً به یک اندازه به اتم مرکزی نزدیک می شوند. به همین دلیل

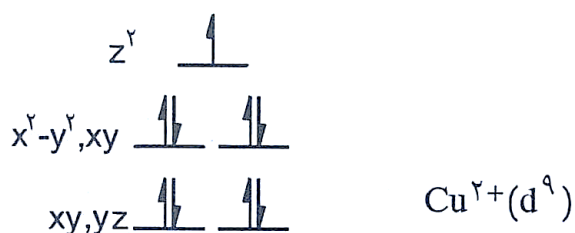
طول پیوندهای استوایی و محوری برابر است.

در  $[CuCl_5]^{3-}$  یون  $Cu^{2+}$  آرایش الکترونی  $d^9$  دارد و (براساس الگوی شکافتگی اوربیتال های  $d$  در میدان دو هرمی مثلثی)

در اوربیتال  $d_{z^2}$  که در راستای لیگاندهای محوری قرار دارد تنها یک الکترون وارد می شود. بنابراین تراکم الکترون در

راستای محور  $z$  کمتر شده و لیگاندهای محوری به اتم مرکزی نزدیک تر می شوند در نتیجه طول پیوندهای محوری از

استوایی کوتاهتر است.



✓ لازم به ذکر است در گونه هایی مانند  $TaBr_5$ ,  $TaCl_5$ ,  $NbCl_5$ ,  $VF_5$ ,  $VCl_5$  که ساختار دو هرمی مثلثی منتظم دارند و

آرایش الکترونی اتم مرکزی در آنها  $d^0$  است، به دلیل خالی بودن همه اوربیتال های تراز  $d$  طول پیوندهای محوری بلندتر

از طول پیوندهای استوایی است.

۱۱- کمپلکس منشور سه ضلعی  $(D_{3h}) ML_6$ : برای محاسبه انرژی نسبی اوربیتال های  $d$  در این کمپلکس ها از یک چهار

وجهی منتظم ( $\beta = 54^\circ 44'$ ) استفاده می شود اما به جای دو لیگاند، سه لیگاند در بالای صفحه  $xy$  و سه لیگاند در پائین آن

در نظر گرفته می شود. برای این منظور انرژی نسبی اوربیتال های  $d$  در میدان چهار وجهی را در  $\frac{3}{2}$  یا  $\frac{6}{4}$  ضرب می کنیم. چون

در تقارن  $D_{3h}$  اوربیتال های  $d_{xy}$  و  $d_{x^2-y^2}$  همترانند (و تقارن  $e'$  دارند) متوسط انرژی این دو اوربیتال در نظر گرفته می شود.

در این روش فرض شده است که زاویه لیگاندها نسبت به محور Z همان زاویه ای باشد که در چهار وجهی منتظم وجود دارد.

$$ML_6 \text{ منشور سه ضلعی} = \frac{3}{2} ML_4 \text{ (چهاروجهی منتظم)}$$

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$\frac{3}{2} ML_4$ (چهاروجهی منتظم) $\beta = 54^\circ 44'$	$\frac{3}{2} [-2/67]$	$-2/67$	$1/78$	$1/78$	$1/78$
	$-4/00$	$-4/00$	$2/67$	$2/67$	$2/67$
$ML_6$ منشور مثلثی	$-4/00$	$-0/67$	$-0/62$	$2/67$	$2/67$

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d به ترتیب افزایش انرژی:

$$ML_6 \text{ منشور مثلثی} : (d_{z^2}) (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{x^2-y^2} \text{ و } d_{xy})$$

۱۲- کمپلکس ضد منشور پنج ضلعی  $ML_{10} (D_{5d})$ : این ساختار با حذف دو گروه محوری که می توان آنها را در امتداد

محور z فرض کرد (یعنی  $ML_{2(z)}$ ) از ساختار بیست وجهی  $ML_{12}$  بدست می آید. در یک میدان بیست وجهی با تقارن  $I_h$

اوربیتالهای d همترازی پنج گانه دارند و انرژی نسبی آنها یکسان بوده و برابر  $Dq$  است. با کم کردن انرژی اوربیتالهای d

در میدان  $ML_2$  خطی از انرژی اوربیتالهای d در میدان بیست وجهی، انرژی اوربیتالهای d در میدان ضد منشور پنج ضلعی

حاصل می شود.

$$\text{خطی } ML_{2(z)} - ML_{12} \text{ (بیست وجهی)} = ML_{10} \text{ ضد منشور پنج ضلعی}$$

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$ML_{12}$ (بیست وجهی)	0	0	0	0	0
$ML_{2(z)}$ (خطی)	$10/28$	$-6/28$	$-6/28$	$1/14$	$1/14$
$ML_{10}$ ضد منشور پنج ضلعی	$-10/28$	$6/28$	$6/28$	$-1/14$	$-1/14$

بنابراین انرژی نسبی اوربیتالهای d ضد منشور پنج ضلعی عکس میدان  $ML_2$  خطی است:

$$ML_{10} \text{ ضد منشور پنج ضلعی} : (d_{z^2}) (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{x^2-y^2} \text{ و } d_{xy})$$

**سوال:** انرژی نسبی اوربیتال های d را در کمپلکس های زیر حساب کنید. با فرض اینکه  $Dq(X) = 1/4 Dq(Y)$  و هنگامی

که دو لیگاند X و Y در موقعیت ترانس نسبت به یکدیگر قرار دارند قدرت میدان برابر متوسط مقادیر قدرت میدان

لیگاندهای X و Y است. محور z را به عنوان محور اصلی در نظر بگیرید.

- 1)  $MX_5Y$
- 2) ترانس -  $[MX_4Y_2]$
- 3) سیس -  $[MX_4Y_2]$  (هر دو Y در صفحه xy واقعند)
- 4) وجهی -  $[MX_3Y_3]$

**پاسخ:** در تمام موارد می توان با کمپلکس هشت وجهی  $MX_6$  آغاز کرد و قدرت لیگاندهای حذف شده X را از آن کسر و

$$Dq(X) = 1/40 Dq(Y)$$

$$Dq(Y) = 0/714 Dq(X)$$

قدرت لیگاندهای جانشین شده Y را اضافه نمود.

$$1) MX_5Y = MX_6 \text{ (هشت وجهی)} - (X)_z + (Y)_z$$

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$MX_6$ (هشت وجهی)	6/00	6/00	-4/00	-4/00	-4/00
$-(X)_z$	-5/14	3/14	3/14	-0/57	-0/57
$+(Y)_z$	3/67	-2/24	-2/24	0/41	0/41
$MX_5Y$	4/53	6/90	-3/10	-4/16	-4/16

انرژی نسبی اوربیتال های d برای  $X(z)$  برابر  $ML(z)$  است و انرژی نسبی اوربیتال های d برای  $Y(z)$  از ضرب انرژی

اوربیتال های d برای  $X(z)$  در 0/714 بدست می آید.

$$2) \text{trans-} [MX_4Y_2] = MX_6 \text{ (هشت وجهی)} - 2(X)_z + 2(Y)_z = MX_4 \text{ (مسطح مربعی)} + 2(Y)_z$$

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$MX_4$ (مسطح مربعی)	-4/28	12/23	2/28	-5/14	-5/14
$MY_{2(z)}$	0/714 [10/28]	-6/28	-6/28	1/14	1/14
$\text{trans-} [MX_4Y_2]$	3/06	7/80	-2/20	-4/33	-4/33



۳) cis-  $[MX_4Y_2] = MX_6$  (هشت وجهی) -  $2(X)_{xy} + 2(Y)_{xy} = MX_2$  (خطی) +  $2(X)_{xy} - 2(Y)_{xy}$

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$MX_{2(z)}$ (خطی)	۱۰/۲۸	-۶/۲۸	-۶/۲۸	۱/۱۴	۱/۱۴
$MX_{2(xy)}$	-۲/۱۴	۶/۱۴	۱/۱۴	-۲/۵۷	-۲/۵۷
$MY_{2(xy)}$	۰/۷۱۴[-۲/۱۴	۶/۱۴	۱/۱۴	-۲/۵۷	-۲/۵۷]
cis- $[MX_4Y_2]$	۶/۶۱	۴/۲۴	-۴/۳۳	-۳/۲۶	-۳/۲۶

۴) fac-  $[MX_3Y_3] = (X)_z + (Y)_z + 2(X)_{xy} + 2(Y)_{xy}$

انرژی اوربیتالهای d	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$MX_{(z)}$	۵/۱۴	-۳/۱۴	-۳/۱۴	۰/۵۷	۰/۵۷
$MY_{(z)}$	۰/۷۱۴[۵/۱۴	-۳/۱۴	-۳/۱۴	۰/۵۷	۰/۵۷]
$MX_{2(xy)}$	-۲/۱۴	۶/۱۴	۱/۱۴	-۲/۵۷	-۲/۵۷
$MY_{2(xy)}$	۰/۷۱۴[-۲/۱۴	۶/۱۴	۱/۱۴	-۲/۵۷	-۲/۵۷]
fac- $[MX_3Y_3]$	۵/۱۴	۵/۱۴	-۳/۴۳	-۳/۴۳	-۳/۴۳

لیگندهای X و Y روبروی هم قرار دارند و میدان مؤثر برابر  $\frac{Dq(X)+Dq(Y)}{2} = ۰/۸۶Dq(X)$  است در نتیجه الگوی

شکافتگی مانند هشت وجهی می باشد (البته میزان شکافتگی در ایزومر وجهی کمتر است).

بنابراین به ترتیب افزایش انرژی خواهیم داشت:

$MX_5Y : (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{xy}) (d_{z^2}) (d_{x^2-y^2})$

trans-  $[MX_4Y_2] : (d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{xy}) (d_{z^2}) (d_{x^2-y^2})$

cis-  $[MX_4Y_2] : (d_{xy})(d_{xz} \text{ و } d_{yz}) (d_{x^2-y^2}) (d_{z^2})$

fac-  $[MX_3Y_3] : (d_{xy} \text{ و } d_{xz} \text{ و } d_{yz})(d_{z^2} \text{ و } d_{x^2-y^2})$

## انرژی پایداری میدان بلور (CFSE)

همانطور که قبلاً اشاره شد اوربیتال‌های  $d$  در یک یون آزاد و گازی همتراز هستند اما در یک محیط شیمیایی، بسته به تقارن میدان احاطه کننده شکافته می‌شوند. برای مثال در میدان هشت وجهی ترازهای  $t_{2g}$  و  $e_g$  ایجاد می‌شوند که اختلاف انرژی آنها به صورت  $10 Dq$  معرفی می‌شود. در این میدان هر الکترونی که در اوربیتال‌های  $t_{2g}$  وارد می‌شود به اندازه  $4 Dq$  انرژی را کاهش داده و پایداری ایجاد می‌کند و الکترونی که در اوربیتال‌های  $e_g$  قرار می‌گیرد انرژی را به اندازه  $6 Dq$  افزایش می‌دهد.

✓ مجموع انرژی‌های پایداری و ناپایداری همه الکترون‌ها، انرژی پایداری میدان بلور نامیده می‌شود (در اوربیتال‌های هم‌تراز از قاعده هوند تبعیت می‌شود).

برای مثال انرژی پایداری میدان بلور برای آرایش الکترونی  $d^1$  در میدان هشت وجهی برابر  $4 Dq$ ، برای  $d^2$  برابر با  $8 Dq$ ، برای  $d^3$  برابر  $12 Dq$  و برای  $d^4$  برابر  $16 Dq$  است.

در مورد آرایش الکترونی  $d^4$  دو امکان پیش می‌آید. در میدان ضعیف که میزان شکافتگی اوربیتال‌ها ( $10 Dq$ ) از انرژی لازم برای جفت شدن الکترون‌ها ( $P$ ) کمتر است. الکترون چهارم بجای جفت شدن با یکی از الکترون‌های تراز  $t_{2g}$  به تراز بالاتر  $e_g$  رفته و  $CFSE = -6$  است.

این آرایش الکترونی، آرایش پراسپین ( $H.S=High-Spin$ ) نامیده می‌شود که تعداد الکترون‌های زوج نشده در آن بیشتر

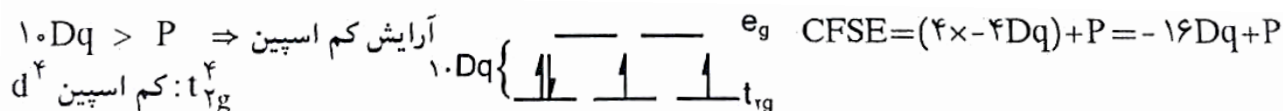
است:

آرایش الکترونی پراسپین  $10 Dq < P \Rightarrow$

$d^4$  پراسپین:  $t_{2g}^3 e_g^1$

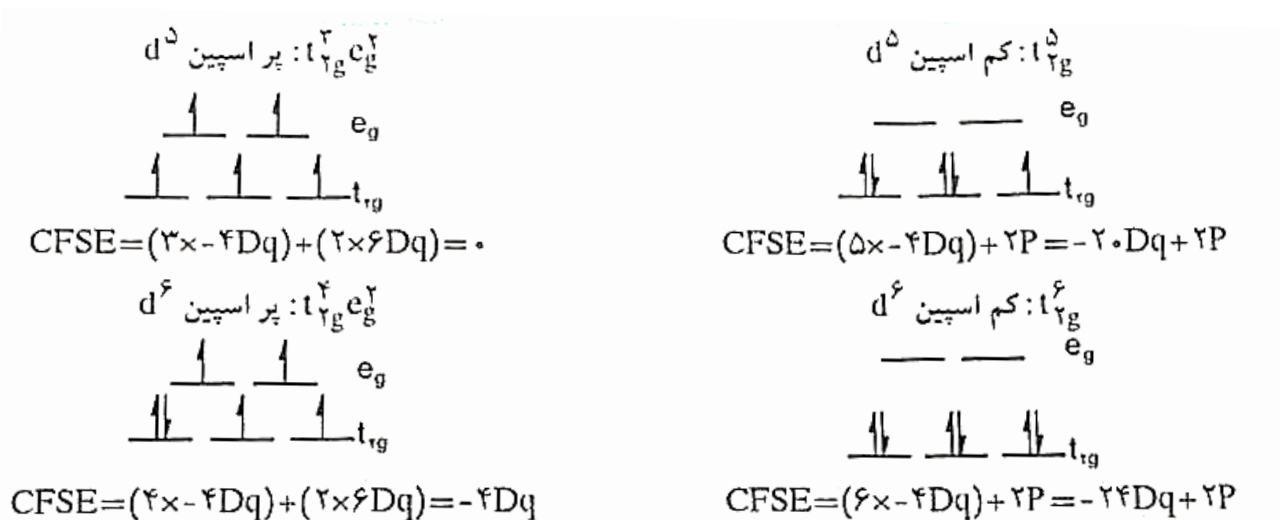
$$CFSE = (3 \times -4 Dq) + (1 \times 6 Dq) = -6 Dq$$

در میدان قوی که میزان شکافتگی اوربیتال‌های ( $10 Dq$ ) از انرژی جفت شدن ( $P$ ) بیشتر است الکترون چهارم به جای رفتن به تراز بالاتر  $e_g$ ، با یکی از الکترون‌های تراز  $t_{2g}$  جفت می‌شود. این آرایش الکترونی کم اسپین ( $L.S=Low-Spin$ ) نامیده می‌شود و تعداد الکترون‌های منفرد در آن کمتر است.

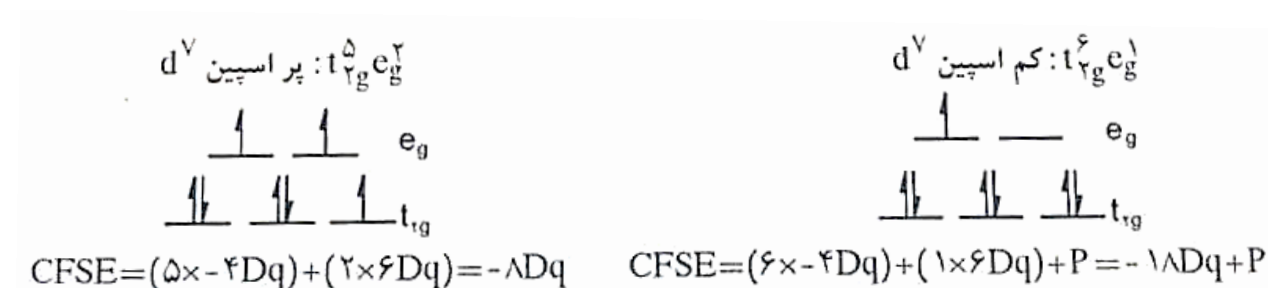


برای کلیه آرایش های الکترونی کم اسپین ( $n > 3$ ) در محاسبه انرژی پایداری میدان بلور CFSE، باید انرژی زوج شدن P نیز در نظر گرفته شود. البته مقدار انرژی های مزبور از روی تعداد مطلق زوج الکترون ها حساب نمی شود بلکه از روی اختلاف تعداد زوج الکترون ها بین دو آرایش الکترونی پراسپین محاسبه می گردد.

**نکته:** لازم به ذکر است که برای آرایش های الکترونی پراسپین، انرژی زوج شدن در نظر گرفته نمی شود.



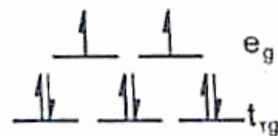
همانطور که مشاهده می شود در محاسبه CFSE برای آرایش  $d^6$  پراسپین، مقدار P در نظر گرفته نشده و برای آرایش  $d^6$  کم اسپین، با دو زوج الکترون بیشتر، مقدار  $2P$  منظور شده است.



**نکته:** برای آرایش های الکترونی  $d^8$ ،  $d^9$  و  $d^{10}$  آرایش های پراسپین و کم اسپین تفاوتی ندارند.

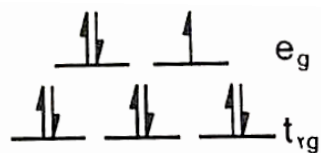
$$d^8: t_{2g}^6 e_g^2$$

$$CFSE = (6 \times -4Dq) + (2 \times 6Dq) = -12Dq$$



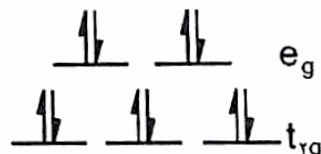
$$d^9: t_{2g}^6 e_g^3$$

$$CFSE = (6 \times -4Dq) + (3 \times 6Dq) = -6Dq$$



$$d^{10}: t_{2g}^6 e_g^4$$

$$CFSE = (6 \times -4Dq) + (4 \times 6Dq) = 0$$



اثرات میدان بلور برای میدانهای هشت وجهی ضعیف و قوی

Weak field (میدان ضعیف)

Strong field (میدان قوی)

$d^n$	Configuration	Unpaired electrons	CFSE	Configuration	Unpaired electrons	CFSE
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	$0/4\Delta_0$	$t_{2g}^1$	1	$0/4\Delta_0$
$d^2$	$t_{2g}^2$	2	$0/8\Delta_0$	$t_{2g}^2$	2	$0/8\Delta_0$
$d^3$	$t_{2g}^3$	3	$1/2\Delta_0$	$t_{2g}^3$	3	$1/2\Delta_0$
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$0/6\Delta_0$	$t_{2g}^4$	2	$1/6\Delta_0$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0/0\Delta_0$	$t_{2g}^5$	1	$2/0\Delta_0$
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$0/4\Delta_0$	$t_{2g}^6$	0	$2/4\Delta_0$
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$0/8\Delta_0$	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$1/8\Delta_0$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$1/2\Delta_0$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$1/2\Delta_0$
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$0/6\Delta_0$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$0/6\Delta_0$
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0/0\Delta_0$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0/0\Delta_0$

(در این جدول از انرژی‌های جفت شدن و اثرات الکترون-الکترون صرف نظر شده است).

نکته مهم: کمپلکس‌های چهار وجهی همیشه پراسپین هستند و برای آنها فقط لازم است که وضعیت میدان ضعیف مورد

توجه قرار گیرد، زیرا میزان شکافتگی اوربیتال‌های d در آنها کم است و همواره  $10 Dq < P$  می‌باشد. برای آرایش‌های

الکترونی  $d^1$  تا  $d^{10}$  تعداد الکترون های جفت نشده، آرایش های الکترونی و انرژی پایداری میدان بلور برای میدان ضعیف چهار وجهی در جدول زیر آمده است.

**نکته مهم:** در محاسبه CFSE در کمپلکس های چهار وجهی، انرژی زوج شدن P منظور نمی شود.

التهای میدان بلور برای میدان ضعیف چهاروجهی

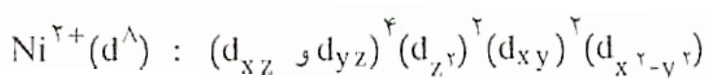
CFSE	تعداد الکترونهای منفرد	آرایش الکترونی	$d^n$
$-6Dq$	۱	$e^1$	$d^1$
$-12Dq$	۲	$e^2$	$d^2$
$-8Dq$	۳	$e^2t_2^1$	$d^3$
$-4Dq$	۴	$e^2t_2^2$	$d^4$
۰	۵	$e^2t_2^3$	$d^5$
$-6Dq$	۴	$e^3t_2^2$	$d^6$
$-12Dq$	۳	$e^4t_2^2$	$d^7$
$-8Dq$	۲	$e^4t_2^4$	$d^8$
$-4Dq$	۱	$e^4t_2^5$	$d^9$
۰	۰	$e^4t_2^6$	$d^{10}$

**نکته:** میدان چهاروجهی دارای مرکز تقارن نیست و زیروند g برای آن بکار نمی رود.

❖ از آنجا که جفت شدن اسپین در کمپلکس های چهار وجهی رخ نمی دهد مقادیر بزرگ انرژی پایداری میدان بلور (مانند  $16Dq$  و  $24Dq$ ) که در کمپلکس های کم اسپین هشت وجهی ملاحظه شد، در آنها دیده نمی شود. علاوه بر آن چون مقدار  $10Dq$  در کمپلکس های چهار وجهی به دلیل تعداد کمتر لیگاندها و تأثیر غیرمستقیم آنها از کمپلکس های هشت وجهی کمتر است انرژی پایداری میدان بلور در آنها به مراتب دارای اهمیت کمتری است و اثر

آن به حداقل رسیده است. همانطور که در جدول بالا مشاهده می شود حداکثر انرژی پایداری میدان بلور در کمپلکس های چهار وجهی  $Dq$  ۱۲- است (یادآوری می شود که انرژی پایداری میدان بلور همیشه مقدار منفی است).

❖ در کمپلکس هایی با عدد کوئوردیناسیون چهار چنانچه قدرت میدان لیگاندها زیاد باشد و شرایط موافق با میدان های قوی حاکم باشد سایر شکل های هندسی (به ویژه ساختار سطح مربعی) اختیار می شود. مانند کمپلکس  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  که آرایش کم اسپین و ساختار سطح مربعی دارد و دیامغناطیس است.



**نکته بسیار مهم:** بنابراین می توان گفت که در عدد کوئوردیناسیون چهار، ساختار چهاروجهی آرایش پراسپین (میدان ضعیف) و ساختار سطح مربعی آرایش کم اسپین (میدان قوی) دارد.

❖ در کمپلکس های چهاروجهی لیگاندها تأثیر متقابل ضعیفی با اوربیتال های  $d$  دارند اما در کمپلکس های سطح مربعی لیگاندها در راستاهای محوره های  $x$  و  $y$  به اتم مرکزی نزدیک می شوند و تأثیر متقابل بسیار زیادی با اوربیتال های  $d$  دارند و میزان شکافتگی اوربیتال های  $d$  در آنها به مراتب بیشتر است.

## انرژی جفت شدن

انرژی جفت شدن که اختلاف انرژی بین یک آرایش الکترونی کم اسپین و همان آرایش الکترونی از نوع پراسپین است از

$$P_t = P_{coul} + P_{ex}$$

دو جمله تشکیل می شود:

در این رابطه  $P_t$  (کل) انرژی مخالف جفت شدن الکترونها،  $P_{coul}$  (کولنی) انرژی مربوط به دافعه الکترون - الکترون و  $P_{ex}$  (تبادل) انرژی لازم برای تغییر اسپین الکترون است و اشاره به قاعده هوند دارد.

❖ تأثیرهای متقابل الکترونها و انرژی جفت شدن برحسب پارامترهای راکاه بیان کرد و از راه بررسی طیف یون آزاد گازی بدست آورد (این موضوع در فصل بعد مورد بررسی قرار می گیرد).

انرژیهای زوج شدن برای تعدادی از یونهای فلزی  $d^3$

Ion	$P_{coul}$ (کولنی)	$P_{ex}$ (تبادلی)	$P_t$ (کل)
$d^4$ $Cr^{2+}$	71/2(5950)	173/1(14475)	244/3(20/425)
$Mn^{3+}$	87/9(7350)	213/7(17865)	301/6(25215)
$d^5$ $Cr^{3+}$	67/3(5625)	144/3(12062)	211/6(17687)
$Mn^{2+}$	91/0(7610)	194/0(16215)	285/0(23825)
$Fe^{3+}$	120/2(100050)	237/1(19825)	357/4(29875)
$d^6$ $Mn^{2+}$	73/5(6145)	100/6(8418)	174/2(14563)
$Fe^{2+}$	89/2(7460)	139/8(11690)	229/1(19150)
$Co^{3+}$	113/0(9450)	169/6(14175)	282/6(23625)
$d^7$ $Fe^{2+}$	87/9(7350)	123/6(10330)	211/5(17680)
$Co^{2+}$	100(8400)	150(12400)	250(20800)

(انرژیهای زوج شدن برحسب  $(cm^{-1})$  و  $kJ mol^{-1}$  داده شده است)

### کوئوردیناسیون هشت وجهی در مقابل چهار وجهی

چندین عامل وجود دارند که بر اختیار شدن کوئوردیناسیون هشت وجهی یا چهار وجهی تأثیر می گذارند.

✓ از دیدگاه الکتروستاتیک کوئوردیناسیون هشت وجهی براساس وجود شش لیگاند در مقابل چهار لیگاند بر کوئوردیناسیون چهار وجهی ارجحیت دارد (میدان قویتر و پایداری بیشتر)، اما عاملی که مخالف کوئوردیناسیون هشت وجهی است نیروی دافعه بین لیگاندها است. اگر لیگاندها حجیم باشند، به دلیل شرایط فضایی، کوئوردیناسیون چهار وجهی ترجیح داده می شود. این وضعیت به انتخاب عدد کوئوردیناسیون در بلورهای یونی براساس نسبت شعاع کاتیون به آنیون شباهت زیادی دارد.

✓ همانطور که قبلاً اشاره شد کمپلکس های چهار وجهی پراسپین هستند و حداکثر انرژی پایداری میدان بلور در آنها فقط می تواند  $12 Dq_{T_d}$  باشد که با استفاده از ضریب تبدیل  $\frac{4}{9}$  فقط حدود  $5 Dq_{O_h}$  است. بنابراین اهمیت CFSE در کمپلکس های چهار وجهی بسیار کمتر از اهمیت آن در کمپلکس های هشت وجهی است و پایداری یک یون در میدان هشت وجهی همیشه حداقل به اندازه پایداری آن در میدان چهار وجهی و معمولاً بیش از آن است (لیگاندها در هر دو میدان یکسان فرض شده اند).

✓ اختلاف انرژی پایداری میدان بلور برای یک یون در میدان چهار وجهی با همان یون در میدان هشت وجهی (که همیشه وضعیت هشت وجهی را یاری می دهد) اصطلاحاً انرژی پایداری محل هشت وجهی (OSSE) نامیده می شود و بیانگر تمایل کاتیون به اشغال حفره های هشت وجهی در شبکه آنیونی می باشد. مقدار OSSE بر حسب  $Dq_{O_h}$  بیان می شود. برای مثال مقدار OSSE در مورد کاتیون  $V^{3+}$  با آرایش الکترونی  $d^2$  برابر است با:

$$CFSE_{(T_d)} = 2 \times -6Dq = -12Dq_{(T_d)} \times \frac{4}{9} = -5/33 Dq_{(O_h)}$$

$$CFSE_{(O_h)} = 2 \times -4Dq = -8Dq_{(O_h)}$$

$$OSSE = CFSE_{(T_d)} - CFSE_{(O_h)} = -5/33 Dq_{(O_h)} - (-8Dq_{(O_h)}) = +2/67 Dq_{(O_h)}$$

در جدول زیر مقادیر OSSE برای آرایش های الکترونی  $d^1$  تا  $d^9$  (برای میدان های هشت وجهی ضعیف و قوی) ارائه شده است:



انرژی پایداری محل هشت وجهی (OSSE) برای آرایشهای الکترونی  $d^1 - d^9$ 

آرایش الکترونی	CFSE	کمپلکس چهاروجهی CFSE	OSSE	CFSE	(OSSE)
	هشت وجهی	هشت وجهی	پراسپین	هشت وجهی	کم اسپین
	( $Dq_{O_h}$ )	( $Dq_{T_d}$ ) واحد	( $Dq_{O_h}$ )	کم اسپین	( $Dq_{O_h}$ )
			پراسپین	( $Dq_{O_h}$ )	
			( $Dq_{O_h}$ )		
$d^1$	۴	۲/۶۷	۴	۱/۳۳	۱/۳۳
$d^2$	۸	۵/۳۳	۸	۲/۶۷	۲/۶۷
$d^3$	۱۲	۳/۵۵	۱۲	۸/۴۵	۸/۴۵
$d^4$	۶	۱/۷۸	۶	۴/۲۲	۱۴/۲۲-P
$d^5$	۰	۰	۰	۰	۲۰/۰۰ - ۲P
$d^6$	۴	۲/۶۷	۴	۱/۳۳	۲۴/۳۳ - ۲P
$d^7$	۸	۵/۳۳	۸	۲/۶۷	۱۸-P
$d^8$	۱۲	۳/۵۵	۱۲	۸/۴۵	۱۲/۶۷-P
$d^9$	۶	۱/۷۸	۶	۴/۲۲	۸/۴۵
					۴/۲۲

\* (مقادیر CFSE با اعداد مثبت نشان داده شده است اما یادآور می شود که این مقادیر در اصل منفی هستند)

(انرژی پایداری محل هشت وجهی OSSE: Octahedral Site Stabilization Energy)

✓ همانطور که مشاهده می شود برای آرایش های الکترونی  $d^1$ ،  $d^2$ ،  $d^5$ ،  $d^6$  و  $d^7$  برتری آرایش پراسپین هشت وجهی

ناچیز یا صفر است و برای آرایش های الکترونی دیگر مانند  $d^3$  و  $d^8$  (پراسپین) برتری قویاً با هشت وجهی است.

✓ افزایش بار کاتیون منجر به افزایش مقدار CFSE و مساعد شدن کوئوردیناسیون هشت وجهی می شود. علاوه بر آن این

افزایش بار امکان زوج شدن اسپین را در کمپلکس بالا می برد. مقدار CFSE برای برخی آرایش های الکترونی نظیر  $d^5$

و  $d^6$  کم اسپین بسیار زیاد بوده و شدیداً کوئوردیناسیون هشت وجهی را یاری می دهند.

• برای مثال در مورد یون  $d^5$   $Mn^{2+}$  بار  $+2$  یون فلز، کمک چندانی به ایجاد میدان لیگاند قوی و آرایش کم اسپین

نمی کند و تقریباً اغلب کمپلکس های شناخته شده از این یون پراسپین هستند (البته با لیگاندهایی مثل یون سیانید که

میدان بسیار قوی ایجاد می کنند می تواند کمپلکس کم اسپین تشکیل دهد. با لیگاندهای معمولی مانند آب

کمپلکس های هشت وجهی پراسپین حاصل می شود، از آنجا که CFSE برای  $Mn^{2+}$  برابر صفر است، کمپلکس های چهار وجهی  $MnX_4^{2-}$  را با لیگاندهالی هالید می تواند تشکیل دهد.

- برای یون  $Fe^{3+}$ ، باری یونی بیشتر، میدان مؤثر لیگاندها را بالاتر برده و کوئوردیناسیون هشت وجهی را یاری می دهد بنابراین بیشتر کمپلکس های آن ساختار هشت وجهی (با آرایش کم اسپین) و تعداد کمتری مانند  $FeCl_4^-$  ساختار چهار وجهی دارند.

## عوامل مؤثر بر اندازه $10 Dq$

مقدار  $10 Dq$  مقدار ثابتی نیست و در این بخش، عوامل مؤثر بر اندازه آن مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

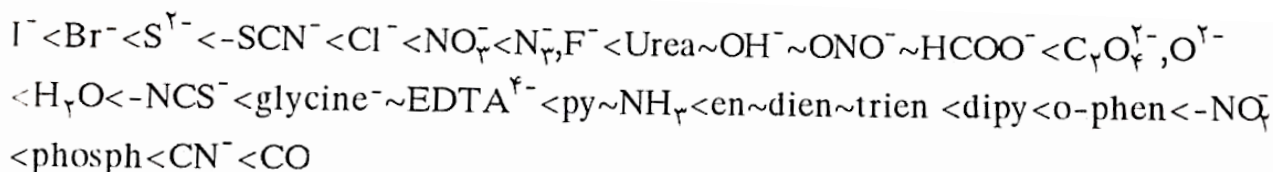
### ۱- تعداد لیگاندها و آرایش فضایی آنها در اطراف یون مرکزی

همانطور که ملاحظه شد شکافتگی اوربیتال های d در میدان هشت وجهی منتظم کمی بیش از دو برابر شکافتگی در یک میدان چهار وجهی منتظم (با یون فلز مرکزی و لیگاندهای یکسان) است. زیرا داشتن چهار لیگاند بجای شش لیگاند (با فرض یکسان بودن سایر عوامل) منجر به ۳۳ درصد کاهش در قدرت میدان می شود. علاوه بر آن در کمپلکس چهار وجهی لیگاندها مستقیماً متوجه هیچ کدام از اوربیتال ها نیستند و فقط تا حدودی بر روی اوربیتال های  $t_{2g}$  نسبت به اوربیتال های  $e_g$  نفوذ بیشتری دارند اما در کمپلکس هشت وجهی، شش لیگاند در راستای محورها به فلز مرکزی نزدیک شده و حداکثر نفوذ خود را روی اوربیتال های  $e_g$  وارد می کنند (و تأثیر بسیار کمی روی اوربیتال های  $t_{2g}$  دارند). بنابراین علاوه بر تعداد لیگاندها، نحوه قرار گرفتن آنها در اطراف فلز مرکزی نیز در مقدار  $10 Dq$  مؤثر است.

### ۲- ماهیت لیگاند

لیگاندهای متفاوت، مقادیر متفاوتی از شکافتگی اوربیتال های d را به وجود می آورند. می توان لیگاندها را به ترتیب افزایش قدرت میدان در یک سری اسپکتروشیمیایی مرتب نمود. البته تشکیل یک سری اسپکتروشیمیایی کامل از تمام لیگاندها

برای یک یون فلزی معین ممکن نیست اما می توان با مقایسه و همپوشانی سریهای متفاوت ترتیب زیر را برای تعدادی از لیگاندها نشان داد:



✓ یورگنسن تلاش کرد تا سری اسپکتروشیمیایی را با مقادیر کمی نشان دهد. وی آب را به عنوان لیگاند استاندارد در نظر گرفت و عامل میدان را (که با f نشان می دهند) برای آن برابر یک عنوان کرد. در مقایسه با آب، عامل میدان برای یون برمید که میدان ضعیف دارد برابر ۰/۷ و برای یون سیانید که میدان بسیار قوی دارد برابر ۱/۷ است.

✓ میزان تمایل فلز به تشکیل کمپلکس کم اسپین هشت وجهی توسط یورگنسن بصورت g معرفی شده است. حاصل ضرب ضرایب g و f برای یونهای مرکزی متفاوت و لیگاندهای مربوط، تخمینی از مقدار  $10 Dq$  برای کمپلکس

$$10 Dq = f \times g \times \text{لیگاند} \quad (\Delta_o = f \cdot g) \quad (1) \quad \text{هشت وجهی را بدست می دهد:}$$

✓ هر چه مقدار ضرایب g و f در مورد ترکیب کمپلکس بیشتر باشد، قدرت میدان بلور در آن بیشتر و میزان شکافتگی اوربیتالهای d و مقدار  $10 Dq$  بزرگتر خواهد بود. از ترکیب مقدار تخمینی  $10 Dq$  حاصل از معادله (۱) و انرژی جفت شدن که در جدول زیر ارائه شده است می توان حال پراسپین یا کم پراسپین کمپلکسهای مختلف و رفتار مغناطیسی آنها را پیش بینی کرد.

✓ اگرچه سری اسپکتروشیمیایی جهت توجیه طیفهای جذبی کمپلکسهای فلزهای واسطه مفید است اما با در نظر گرفتن بر هم کنش صد درصد یونی بین فلز مرکزی و لیگاندها در میدان بلور، باید انتظار داشته باشیم که لیگاندهای آنیونی مانند  $F^-$ ،  $Cl^-$ ،  $Br^-$ ،  $I^-$  و  $OH^-$  جزء قویترین لیگاندها باشند و لیگاندهای خنثی مانند  $NH_3$ ، en و CO که ممان دو قطبی ناچیزی دارند جزء ضعیفترین لیگاندها قرار بگیرند. اما این انتظار در سری اسپکتروشیمیایی رعایت

نشده است و همچنان که ملاحظه می شود یونهای هالید در میدان ضعیف قرار دارند،  $\text{OH}^-$  پائین تر از مولکول خشی  $\text{H}_2\text{O}$  است و  $\text{NH}_3$  علیرغم داشتن ممان دو قطبی کمتر از  $\text{H}_2\text{O}$  نسبت به آن میدان قوی تری ایجاد می کند و لیگاند  $\text{CO}$  قوی ترین میدان لیگاند را دارد. نظریه میدان بلور قادر به توجیه مطالب ذکر شده نمی باشد و این امر یکی از نارسائی های این نظریه است.

✓ در بحث نظریه اوربیتال مولکولی خواهیم دید که لیگاندهای آنیونی ذکر شده دهنده الکترونی  $\pi$  هستند و به همین دلیل میزان  $10 Dq$  برای آنها کاهش می یابد و لیگاندهایی مانند  $\text{CO}$  و  $\text{CN}^-$  به دلیل  $\pi$  پذیر بودن، مقدار  $10 Dq$  بسیار بیشتری دارند.

✓ لیگاند  $\text{OH}^-$  دهنده  $\pi$  قویتری از  $\text{H}_2\text{O}$  است و به همین دلیل پائین تر از مولکول  $\text{H}_2\text{O}$  قرار می گیرد و لیگاند  $\text{NH}_3$  توانایی تشکیل پیوند  $\pi$  را در کمپلکس ها ندارد و مقدار  $10 Dq$  آن از  $\text{H}_2\text{O}$  بیشتر است.

مقادیر انتخاب شده برای فاکتورهای  $f$  و  $g$

لیگاند	فاکتور $f$	یون فلز	فاکتور $g$
$\text{Br}^-$	0/72	Mn(II)	8/0
$\text{SCN}^-$	0/73	Ni(II)	8/7
$\text{Cl}^-$	0/78	Co(II)	9
$\text{N}_3^-$	0/83	V(II)	12/0
$\text{F}^-$	0/9	Fe(III)	14/0
$\text{ox}=\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0/99	Cr(III)	17/4
$\text{H}_2\text{O}$	1/00	Co(III)	18/2
$\text{NCS}^-$	1/02	Ru(II)	20
$\text{gly}^-=\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	1/18	Mn(IV)	23
$\text{py}=\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1/23	Mo(III)	24/6
$\text{NH}_3$	1/25	Rh(III)	27/0
$\text{en}=\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1/28	Tc(IV)	30
$\text{bpy}=\text{2,2' bipyridine}$	1/33	Ir(III)	32
$\text{CN}^-$	1/7	Pt(IV)	36

\* واحد  $g$  برحسب کیلوکایزر ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) است.

مقادیر  $\Delta$  برای برخی کمپلکسهای فلزات واسطه

Complex	oxidation state of metal	Symmetry	$\Delta(\text{cm}^{-1})$
$[\text{VCl}_6]^{2-}$	4	$O_h$	15400
$\text{VCl}_4$	4	$T_d$	7900
$[\text{CrF}_6]^{2-}$	4	$O_h$	22000
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	3	$O_h$	15060
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3	$O_h$	17400
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	3	$O_h$	22300
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	3	$O_h$	26600
$[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3	$O_h$	26000
$[\text{MnF}_6]^{2-}$	4	$O_h$	21800
$[\text{TcF}_6]^{2-}$	4	$O_h$	28400
$[\text{ReF}_6]^{2-}$	4	$O_h$	32800
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3	$O_h$	14000
$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	3	$O_h$	14140
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	3	$O_h$	35000
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2	$O_h$	32200
$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3	$O_h$	28600
$[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$	3	$O_h$	28700
$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	$O_h$	19800
$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$	2	$O_h$	33800
$[\text{CoF}_6]^{2-}$	4	$O_h$	20300

ادامه جدول

Complex	oxidation state of metal	Symmetry	$\Delta(\text{cm}^{-1})$
$[\text{CoF}_6]^{2-}$	۳	$O_h$	۱۳۱۰۰
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	۳	$O_h$	۲۰۷۶۰
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	۳	$O_h$	۲۲۸۷۰
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	۳	$O_h$	۲۳۱۶۰
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	۲	$O_h$	۹۲۰۰
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	۲	$O_h$	۱۰۲۰۰
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	۲	$T_d$	۵۹۰۰
$[\text{RhF}_6]^{2-}$	۴	$O_h$	۲۰۵۰۰
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	۳	$O_h$	۲۷۲۰۰
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	۳	$O_h$	۳۴۱۰۰
$[\text{IrF}_6]^{2-}$	۴	$O_h$	۲۷۰۰۰
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	۳	$O_h$	۴۱۲۰۰

### ۳- نوع یون فلزی

➤ تأثیر این عامل همانطور که اشاره شد با ضریب g نشان داده می شود. فلزات واسطه یک دوره، تفاوت چندانی ندارند اما در گروهها تفاوتها قابل توجه است. برای مثال از Cr به Mo و یا از Co به Rh مقدار Dq در حدود ۵۰ درصد افزایش می یابد و به همین ترتیب مقدار Dq برای Ir، ۲۵ درصد بزرگتر از Rh است که دلیل این امر بیشتر شدن بار مؤثر هسته و برهم کنش شدیدتر با لیگاندها می باشد.

➤ در یک گروه با افزایش اندازه یون فلزی، اوربیتالهای d فلز بزرگتر و گسترده تر می شوند و نسبت به اوربیتالهای کوچک تر d دو بار منفی را راحت تر را در خود جای می دهند و در نتیجه مقدار انرژی جفت شدن کاهش می یابد.

➤ بنابراین بطورکلی از سری اول عناصر واسطه به سری دوم و از سری دوم به سری سوم مقدار  $Dq$  افزایش و مقدار انرژی جفت شدن کاهش می یابد. به همین دلیل آرایش کم اسپین ارجحیت پیدا می کند، بطوری که بیشتر کمپلکس های سری دوم فلزهای واسطه کم اسپین و کمپلکس های سری سوم فلزهای واسطه منحصراً کم اسپین هستند. (می توان گفت که سری اسپکتروشیمیایی بیشتر جهت تعیین پراسپین و یا کم اسپین بودن آرایش الکترونی در کمپلکس های فلزهای واسطه سری اول استفاده می شود).

#### ۴- حالت اکسایش یون فلز مرکزی

با افزایش بار یون فلز مرکزی، لیگاندها بیشتر به سمت آن جذب شده و با شدیدتر شدن برهم کنش میزان شکافتگی اوربیتال های  $d$  افزایش می یابد. بطوری که با افزایش بار از  $+2$  به  $+3$  مقدار  $Dq$  حدود  $50\%$  درصد افزایش می یابد.

#### اثر یان - تلو و توجه انحراف تتراگونالی در کمپلکس های هشت وجهی

- در سال ۱۹۳۷ دو فیزیکدان به نامهای یان و تلو قضیه بسیار جالبی را اثبات کردند که حائر اهمیت فراوانی است. طبق این قضیه در مولکول های غیرخطی، انرژی زمانی می نیمم می شود که همترازی اسپینی یا اوربیتالی و یا هر دو نوع همترازی در اثر واپیچش از بین برود. ضمن این واپیچش تقارن اولیه مولکول نیز کاهش می یابد (چون ناپایداری حاصل از همترازی اسپین کوچک بوده و اثر چندان محسوسی ندارد، اثر یان - تلو را فقط در مورد همترازی اوربیتالی نشان خواهیم داد و از اثر همترازی اسپینی صرف نظر می شود).
- به بیان دیگر چنانچه در یک مولکول غیرخطی، اوربیتال های همتراز بطور غیریکسان اشغال شده باشند (و یا تعداد الکترون های منفرد از سطوح همتراز کمتر باشد) جهت کسب پایداری بیشتر، واپیچش صورت می گیرد تا همترازی از میان برداشته شده، انرژی سیستم پائین تر برود و مرتبه تقارن کاهش یابد.

■ اثر یان - تلمر باعث ایجاد واپیچش چهار گوشه‌ای (انحراف تراگونالی) در کمپلکس‌های هشت وجهی شده است. در

اثر این واپیچش همترازی اوربیتال‌های  $e_g$  و همترازی اوربیتال‌های  $t_{2g}$  از بین رفته و شکافتگی در ترازهای  $e_g$  و  $t_{2g}$  پدید

می‌آید و تقارن کمپلکس هشت وجهی (منتظم) از  $O_h$  به  $D_{4h}$  تغییر می‌کند.

واپیچش چهار گوشه‌ای می‌تواند به دو صورت مشاهده شود:

۱- بلند شدن در امتداد محور  $Z$  (z-out) که به صورت تجربی بیشتر مشاهده شده است.

۲- کوتاه شدن در امتداد محور  $Z$  (z-in)

نمودار تراز انرژی در یک میدان چهار گوشه‌ای برای هر دو مورد بلند شدن و کوتاه شدن طول پیوند در امتداد محور

شکل نشان داده شده است.

• طبق نظریه گروه، در تقارن  $O_h$  اوربیتال‌های  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_g$ ) همترازند و اوربیتال‌های  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ ) نیز

دارای انرژی برابرند. اما در تقارن چهار گوشه‌ای، این اوربیتال‌های شکافتگی پیدا می‌کنند و به نمادهای تقارنی زیر

تعلق می‌گیرند:

الف) بلند شدن در امتداد  $Z$

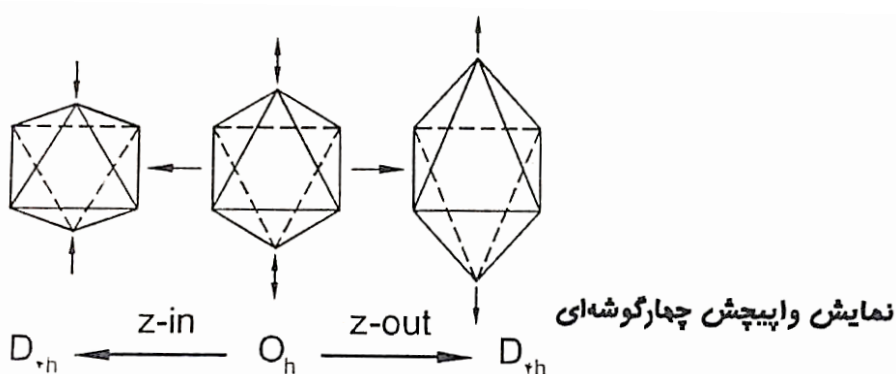
ب) کوتاه شدن در امتداد  $Z$

$O_h$	
$(d_{z^2} \text{ و } d_{x^2-y^2})$	$e_g$
$(d_{xy} \text{ و } d_{xz} \text{ و } d_{yz})$	$t_{2g}$
$D_{4h}$	
$d_{z^2}$	$a_{1g}$
$d_{x^2-y^2}$	$b_{1g}$
$d_{xy}$	$b_{2g}$
$(d_{xz} \text{ و } d_{yz})$	$e_g$



نمودار بالا مربوط به تراز انرژی در یک میدان چهار گوشه‌ای است.  $\delta_1$  میزان شکافتگی در سطح اوربیتال‌های  $e_g$  و  $\delta_2$  میزان شکافتگی در سطح اوربیتال‌های  $t_{2g}$  است و  $\delta_1 > \delta_2$  و  $10Dq \gg \delta_1$ . بزرگ‌تر بودن  $\delta_1$  از  $\delta_2$  تأییدی است بر این گفتار که اثر یان - تلر در سطح اوربیتال‌های  $e_g$  شدیدتر است. زیرا اوربیتال‌های  $e_g$  در راستای لیگاندها قرار دارند (مقیاس‌ها در شکل بالا رعایت نشده است). همانطور که مشاهده می‌شود واپیچش چهار گوشه‌ای همترازی را بطور کامل از بین نمی‌برد و همچنان اوربیتال‌های  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  همترازی دوگانه دارند. بنابراین جهت تبعیت از قضیه یان - تلر باز هم نوع دیگری از واپیچش ضرورت دارد.

❖ در کمپلکس‌های هشت وجهی، آرایش‌های الکترونی  $d^0$ ،  $d^5$  پراسپین  $t_{2g}^3 e_g^2$  و  $t_{2g}^6 e_g^4 d^{10}$  که در آنها فلز مرکزی دارای تقارن کروی است و اوربیتال‌های همتراز بطور یکسان اشغال شده‌اند (در مورد  $d^0$  خالی از الکترون هستند) هیچ‌گونه واپیچشی از خود نشان نمی‌دهند و کمپلکس ساختار هشت وجهی منتظم و تقارن  $O_h$  دارد.



❖ اما برای آرایش‌های الکترونی  $d^1 (t_{2g}^1)$ ،  $d^2 (t_{2g}^2)$ ،  $d^4 (t_{2g}^3 e_g^1$  یا  $t_{2g}^4)$ ، پراسپین و کم اسپین،  $d^5 (t_{2g}^5)$  کم اسپین،  $d^6 (t_{2g}^4 e_g^2)$  پراسپین،  $d^7 (t_{2g}^5 e_g^2$  یا  $t_{2g}^6 e_g^1)$  پراسپین و کم اسپین و  $d^9 (t_{2g}^6 e_g^3)$  واپیچش یان - تلر مشاهده می‌شود زیرا در آنها اوربیتال‌های هم‌تراز بطور غیریکسان و غیریکنواخت اشغال شده‌اند. البته میزان اهمیت واپیچش یان - تلر و پایداری حاصل از آن در سطح اوربیتال‌های  $e_g$  (یعنی زمانی که واپیچش به دلیل آرایش الکترونی

غیرمتقارن اوربیتال‌های  $e_g$  رخ می‌دهد) بسیار بیشتر از زمانی است که واپیچش به دلیل آرایش الکترونی ناهم‌ارز در سطح اوربیتال‌های  $t_{2g}$  اتفاق می‌افتد (زیرا اوربیتال‌های  $e_g$  مستقیماً متوجه لیگاندها هستند).

❖ بنابراین مناسب‌ترین نمونه‌هایی که برای بررسی و مطالعه اثر یان - تلمر وجود دارد و پایداری حاصل از واپیچش در آنها

بیشتر است عبارتند از:  $d^4 (t_{2g}^3 e_g^1)$  پراسپین،  $d^7 (t_{2g}^6 e_g^1)$  کم اسپین و  $d^9 (t_{2g}^6 e_g^3)$ .

❖ در آرایش‌های الکترونی  $d^3 (t_{2g}^3 e_g^0)$ ،  $d^6 (t_{2g}^6 e_g^0)$  کم اسپین و  $d^8 (t_{2g}^6 e_g^2)$  اثر دافعه متقابل الکترون‌های  $d$  و هر شش

اتم الکترون دهنده مربوط به لیگاندها یکسان است و هیچ واپیچش انتظار نمی‌رود.

❖ آرایش الکترونی  $d^1$  را در نظر بگیرید، همانطور که مشاهده می‌شود برای این آرایش الکترونی، پایداری حاصل از

واپیچش چهار گوشه‌ای از نوع  $z$ -in از پایداری حاصل از واپیچش چهار گوشه‌ای از نوع  $z$ -out بیشتر است به همین

دلیل در آرایش الکترونی  $d^1$  واپیچش از نوع  $z$ -in (کوتاه شدن در امتداد محور  $z$ ) اتفاق می‌افتد.

$d^1 : [Ti(H_2O)_6]^{3+}$	میدان چهارگوشه‌ای $z$ -out	میدان هشت‌وجهی منتظم	میدان چهارگوشه‌ای $z$ -in
	$\frac{1}{3}\delta_1 \frac{1}{x^2-y^2}$		$\frac{1}{3}\delta_1 \frac{1}{z^2}$
	$-\frac{1}{3}\delta_1 \frac{1}{z^2}$	$e_g$	$-\frac{1}{3}\delta_1 \frac{1}{x^2-y^2}$
	$\frac{2}{3}\delta_2 \frac{1}{xy}$		$\frac{1}{3}\delta_2 \frac{1}{xz}$
	$-\frac{1}{3}\delta_2 \frac{1}{xz}$	$t_{2g}$	$-\frac{1}{3}\delta_2 \frac{1}{yz}$
	$\frac{1}{3}\delta_2 \frac{1}{yz}$		
	$CFSE = -4Dq - \frac{1}{3}\delta_2$	$CFSE = -4Dq$	$CFSE = -4Dq - \frac{2}{3}\delta_2$ (حالت پایدارتر)

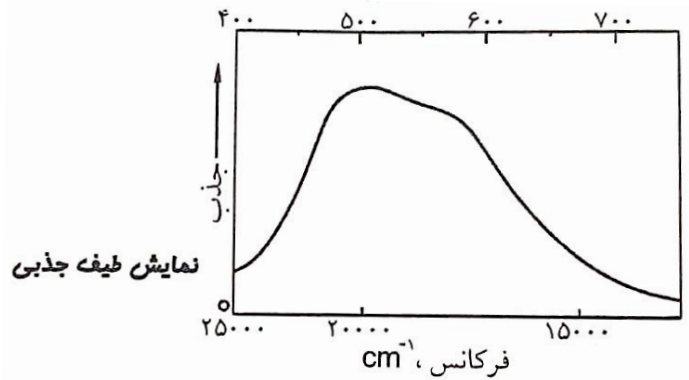
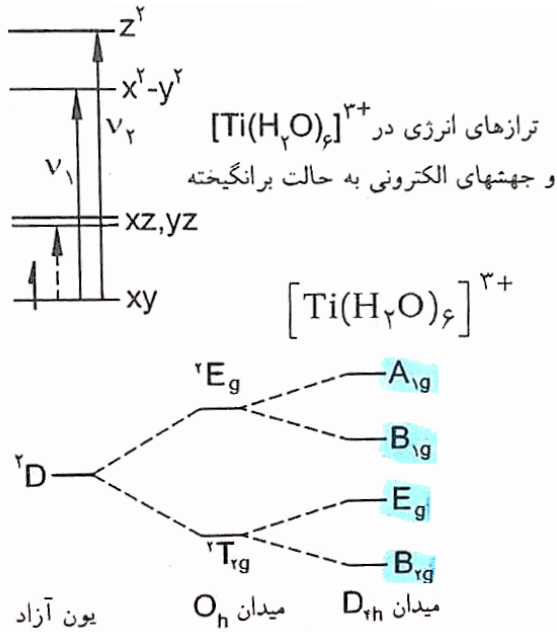
در کمپلکس  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  بدون در نظر گرفتن انحراف یان - تلمر تنها یک انتقال الکترونی از سطح اوربیتال‌های  $t_{2g}$  به  $e_g$

انتظار می‌رود. اما انحراف یان - تلمر سبب می‌شود در این کمپلکس دو انتقال الکترونی  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  و  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$  از

سطح  $t_{2g}$  به  $e_g$  امکان‌پذیر شود. به همین دلیل یک شانه در طیف الکترونی  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  مشاهده می‌شود.

❖ البته امکان یک انتقال الکترونی دیگر به صورت  $d_{yz} \rightarrow d_{xz}$  یا  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$  در سطح اوربیتال‌های  $t_{2g}$  نیز وجود دارد اما این انتقال

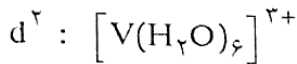
به دلیل انرژی بسیار کمی که لازم دارد قابل مشاهده در ناحیه مرئی طیف نیست.



شکافتگی جمله های طیفی میدان هشت وجهی در انحراف یان - تتر

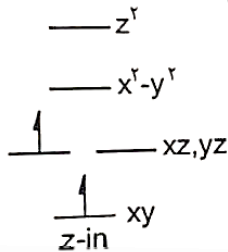
برای آرایشهای الکترونی  $d^1$  (انتقالات  $B_{2g} \rightarrow A_{1g}$  و  $B_{2g} \rightarrow B_{1g}$  از سطح  $t_{2g}$  به  $e_g$  انجام می شود و انتقال  $B_{2g} \rightarrow E_g$  در سطح  $t_{2g}$  است که مشاهده نمی شود.)

✓ آرایش الکترونی  $d^2$  دارای واپیچش چهار گوشه ای از نوع **z-out** است.



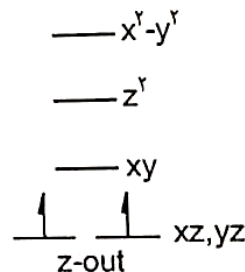
$CFSE = -\Delta Dq$  (میدان هشت وجهی منتظم)

$CFSE(z-out) = -\Delta Dq - \frac{2}{3}\delta_2$  (پایدارتر)



انرژی یان - تتر  $= -\frac{2}{3}\delta_2 + \frac{1}{3}\delta_2 = -\frac{1}{3}\delta_2$

$CFSE(z-in) = -\Delta Dq - \frac{2}{3}\delta_2 + \frac{1}{3}\delta_2 = -\Delta Dq - \frac{1}{3}\delta_2$



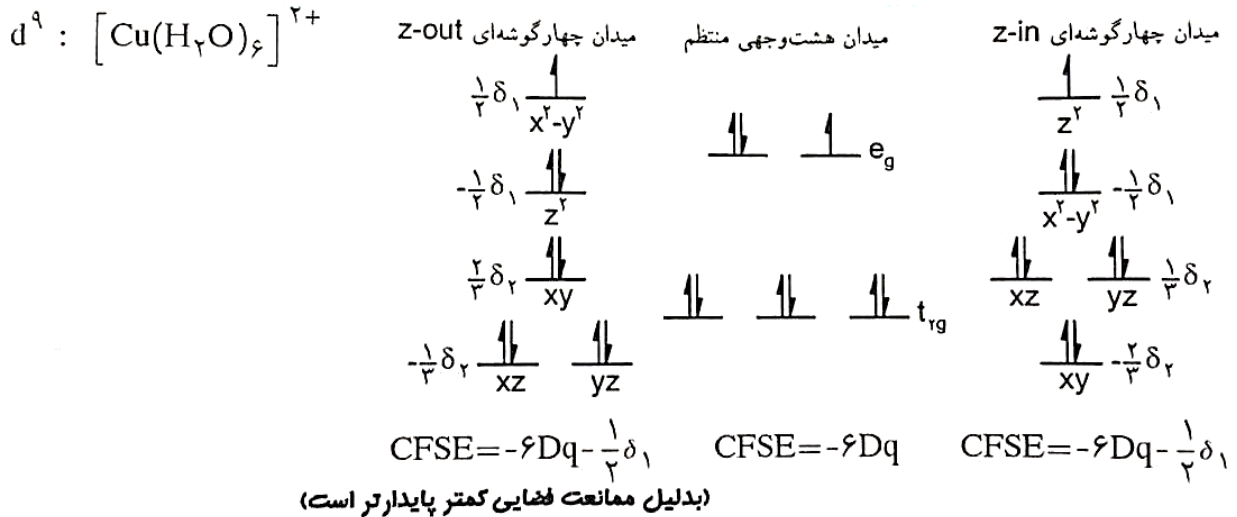
انرژی یان - تتر  $= 2 \times \frac{-1}{3}\delta_2 = -\frac{2}{3}\delta_2$

**نکته مهم:** در انحراف یان - تتر تعداد الکترونهای منفرد تغییر نمی کند.

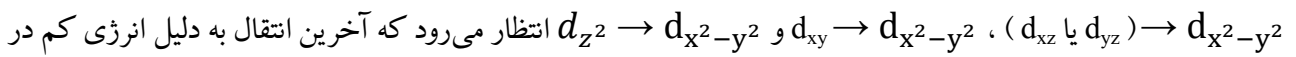
✓ آرایش الکترونی دیگری که بطور کاملاً مشهود انحراف یان - تتر نشان می دهد آرایش  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) است. برای این آرایش

الکترونی پایدار حاصل از هر دو نوع واپیچش  $z-in$  و  $z-out$  یکسان است اما از آنجا که بلند شدن در امتداد محور

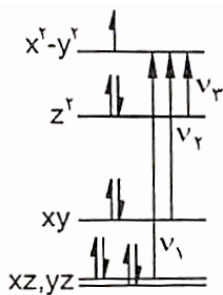
$z$  از لحاظ فضایی مناسب تر است واپیچش چهار گوشه ای از نوع **z-out** اتفاق می افتد.



**نکته مهم:** برای آرایش الکترونی  $d^9$  در میدان چهار گوشه‌ای سه انتقال الکترونی:

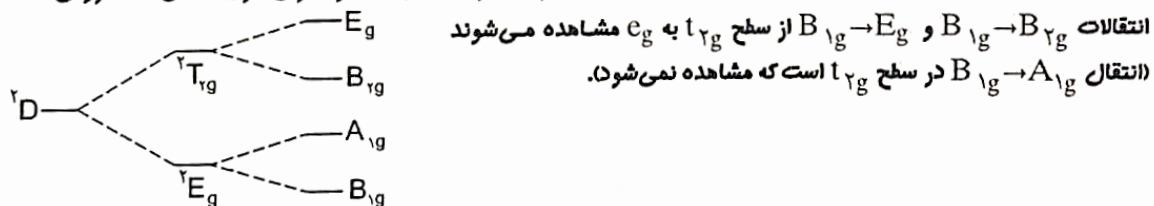


ناحیه مرئی قابل مشاهده نمی‌باشد. (انتقال در سطح  $e_g$ ).



(جهشهای الکترونی در  $d^9 Cu^{2+}$  در میدان چهار گوشه‌ای)

شکافتگی جمله‌های طیفی میدان هشت وجهی در انحراف یان - تلمر برای آرایشهای الکترونی  $d^9$ .



➤ یادآوری می‌شود که کمپلکس‌هایی نظیر  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ ،  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ،  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  و ... که دستخوش واپیچش

یان-تلمر می‌شوند تقارن  $D_{4h}$  دارند.

برای سایر آرایش‌های الکترونی نیز به همین ترتیب می‌توان نوع واپیچش چهار گوشه‌ای را تشخیص داد.

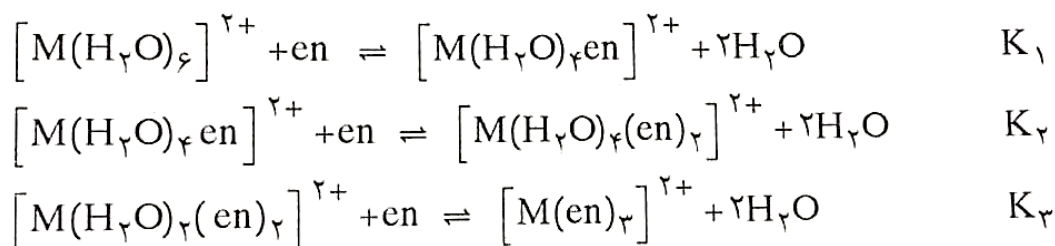
## اثر کی لیت

کمپلکس های حاوی حلقه های کی لیت بسیار پایدار هستند و این پایداری اضافی اثر کی لیت نام دارد. مهم ترین دلیل این پایداری، افزایش آنتروپی است.



همانطور که مشاهده می شود تعداد یونها در سمت راست واکنش (۳ مول) از تعداد مولها در سمت چپ (۲ مول) بیشتر است و افزایش آنتروپی تعادلرا به سمت راست و تشکیل کمپلکس با حلقه های کی لیت پیش می برد.

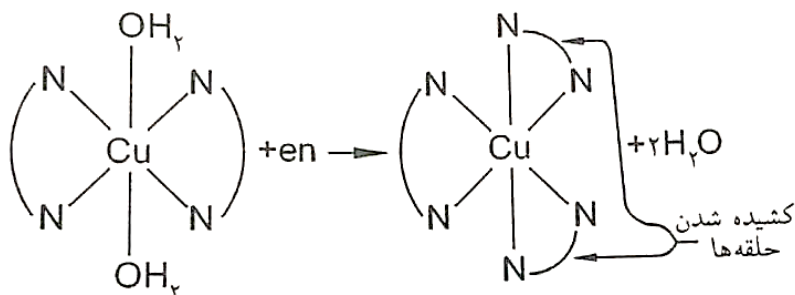
➤ یک نمونه از تقابل بین پایداری ناشی از اثر یان - تلو و اثر کی لیت در کمپلکس های اتیلن دی آمین  $\text{Cu}^{2+}$  مشاهده می شود. بسیاری از یونهای دو ظرفیتی فلزات واسطه با اتیلن دی آمین کمپلکس هایی را طی مراحل زیر تشکیل می دهند:



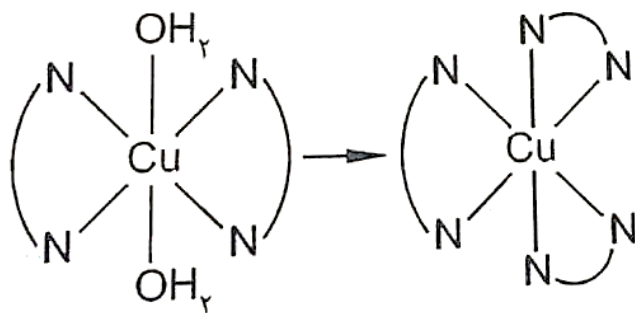
➤ هر مرحله یک ثابت تعادل و یا ثابت پایداری دارد:  $K_1, K_2$  و  $K_3$  که به ترتیب تمایل برای تشکیل کمپلکس های مونو، بیس و یا تریس (اتیلن دی آمین) را نشان می دهند.

➤ مقدار این ثابتها برای یونهای  $\text{Mn}^{2+}$  تا  $\text{Zn}^{2+}$  افزایش تدریجی پایداری کمپلکس را از چپ به راست در این سری نشان می دهد. اما کمپلکس تریس (اتیلن دی آمین) مس (II)،  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  فوق العاده ناپایدار است و مقدار  $K_3$  (که معیاری از تمایل برای اضافه شدن سومین لیگاند اتیلن دی آمین است) در بین یونهای سری، پائین ترین مقدار را دارد (هر چند که  $K_1$  و  $K_2$  بیشترین مقدار را دارند). عدم پایداری کمپلکس تریس به دلیل تمایل یون  $d^9$  شش کوئوردینه به واپیچش است. در کمپلکس بیس (اتیلن دی آمین)  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  واپیچش می تواند به سهولت با دور شدن دو

مولکول آب (که در وضعیت ترانس نسبت به یکدیگر قرار دارند) از مس صورت پذیرد بی آنکه تغییر چندانی در وضعیت دو حلقه اتیلن دی آمین پیش آید، اما کمپلکس تریس (اتیلن دی آمین) نمی تواند بطور چهار گوشه ای (کشیدگی در راستای محور z) واپیچیده شود مگر آنکه حداقل دو حلقه کی لیت تا حد زیادی کشیده شوند.

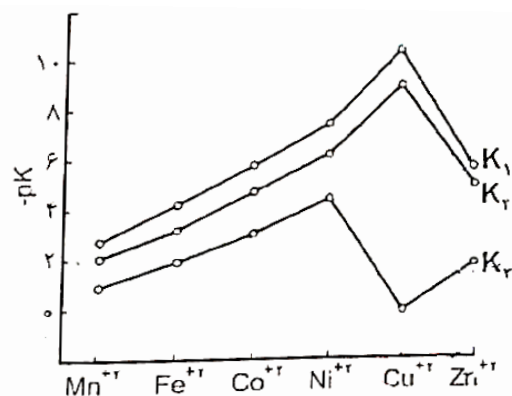


➤ راه دیگر این است که فشار سیستم حلقه کی لیت بتواند مانع از واپیچش چهار گوشه ای شده و یک هشت وجهی کامل را تشکیل دهد اما کمپلکس حاصل از پایداری ذاتی حاصل از واپیچش یان - تتر بی بهره است.



❖ بنابراین واپیچش یان - تتر سبب ناپایداری کمپلکس  $[Cu(en)_3]^{2+}$  و شکستگی پیوند در آن می شود و به همین دلیل

مقدار ثابت تعادل  $K_3$  بسیار کوچک (و کمتر از مقادیر  $K_1$  و  $K_2$ ) است.



ثابت های مرحله ای پایداری  $K_1$ ،  $K_2$  و  $K_3$  برای کمپلکس های اتیلن دی آمین چند فلز واسطه ردیف اول در محلول آبی در  $25^\circ$

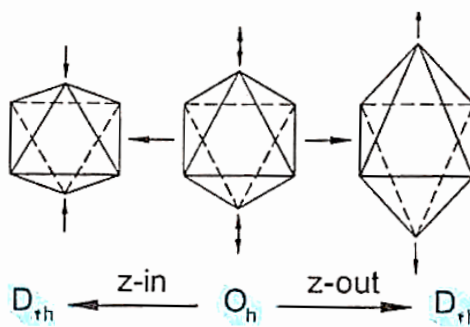
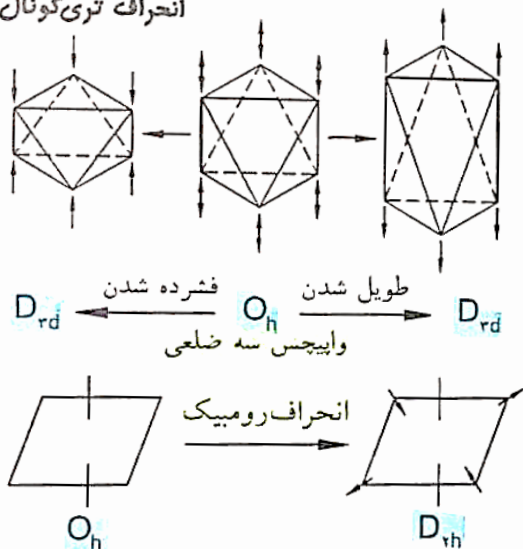
## انواع انحراف ها در کمپلکس های هشت وجهی

۱- انحراف تراگونالی که در نتیجه انحراف یان - تدر حاصل می شود و به دو صورت بلند شدن و یا کوتاه شدن طول پیوند در امتداد محور z (و یا محور دوران  $C_4$ ) ظاهر می شود. در اثر این انحراف گروه نقطه ای هشت وجهی از  $O_h$  به  $D_{4h}$  تغییر می کند.

۲- انحراف تری گونالی (سه گوشه ای) که در آن کمپلکس هشت وجهی در راستای یکی از محورهای دوران  $C_3$  خود کشیده و یا فشرده می شود و گروه نقطه ای آن به  $D_{3d}$  تغییر می کند. ساختار با انحراف تری گونالی در واقع ساختاری حدواسط هشت وجهی و منشور مثلثی می باشد.

۳- انحراف رومبیک (لوزی وار) که از کشیده و یا فشرده شدن همزمان کمپلکس هشت وجهی در امتداد دو محور  $C_4$  عمود بر هم ایجاد می شود و گروه نقطه ای را به  $D_{2h}$  کاهش می دهد.

انحراف تری گونالی



انحراف تراگونالی

نمایش سه نوع انحراف (وایپچس) مشاهده شده در کمپلکس های هشت وجهی

## انحراف یان - تدر در کمپلکس های چهار وجهی

در مورد کمپلکس های چهار وجهی نیز امکان وایپچس یان - تدر وجود دارد و بطور کلی برای یک مجموعه اوربیتال های همتراز که بطور نامتقارن به وسیله الکترون ها اشغال شوند وایپچس یان - تدر قابل پیش بینی است.

❖ در کمپلکس های چهار وجهی وایچش یان - تتر سبب کاهش تقارن از  $T_d$  به  $D_{2d}$  می شود (مانند  $NiCl_4^{2-}$ ) و همچنان

به دو صورت بلند شدن در امتداد محور Z و کوتاه شدن در امتداد محور Z سبب ناپایداری اوربیتال های  $d_{xz}$ ،  $d_{yz}$  و

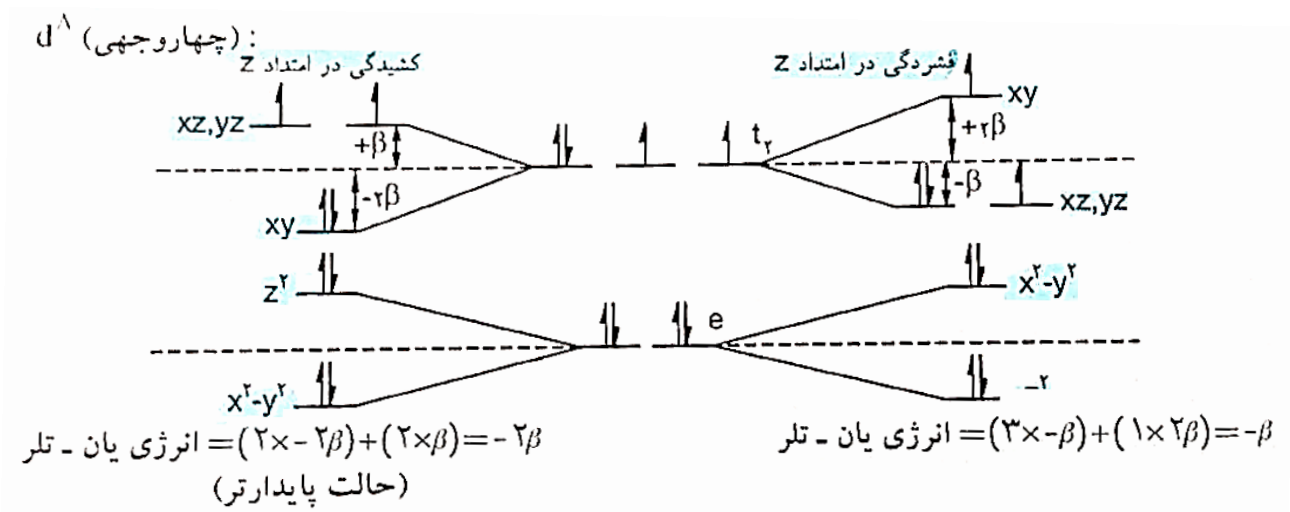
$d_{yz}$  و کوتاه شدن در امتداد محور Z موجب پایداری آنها می شود. زیرا آرایش فضایی لیگاندها در ساختار چهار وجهی

به گونه ای است که با کشیده شدن کمپلکس در راستای محور Z، لیگاندها به اوربیتال های اوربیتال های  $d_{xz}$ ،  $d_{yz}$  و

$d_{yz}$  نزدیک تر شده و با فشرده شدن در راستای محور Z از آن اوربیتال ها فاصله بیشتری می گیرند.

**نکته:** وایچش یان - تتر برای کمپلکس چهار وجهی  $d^8$  از نوع بلند شدن در امتداد محور Z و برای کمپلکس چهار وجهی

$d^9$  از نوع کوتاه شدن در امتداد محور Z است.



$d^9$  (چهاروجهی): z-in: انرژی یان - تتر:  $= -4\beta + 2\beta = -2\beta$  (حالت پایدارتر)

z-out: انرژی یان - تتر:  $= -4\beta + 3\beta = -\beta$

✓ بنابراین آرایش الکترونی  $d^9$  به صورت  $(xy)^1 (xz, yz)^4 (x^2 - y^2)^2 (z^2)^2$  می باشد.

**تمرین:** برای هر یک از کمپلکس های زیر، تعداد الکترون های جفت نشده، عدد اکسایش فلز مرکزی، ممان مغناطیسی

اسپین تنها و احتمال وایچش یان - تتر را بررسی کنید:



تعداد الکترونهاي جفت شده	عدد اکسایش	$\mu_{s.o}$	واپيچش يان - تلر
$\text{Co}(\text{CO})_4^-$			
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$			
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$			
$\text{VCl}_4$			
$\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{4-}$			
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$			
$\text{MnO}_4^{2-}$			
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$			
$\text{CuCl}_4^-$			
$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$			

### شواهد تجربی نظریه میدان بلور

۱- طیف های الکترونی: جهش های الکترونی d-d کمپلکس های فلزهای واسطه که در بسیاری از موارد منجر به تنوع رنگ در این کمپلکس ها می شوند از جمله شواهد تجربی شکافتگی اوربیتال های d هستند (در حالی که ترکیب های فلزهای گروه اصلی عمدتاً بی رنگ اند).

✓ نور سفید گسترده ای از رنگ های متفاوت را در بر می گیرد. برای مثال کمپلکس های پارامغناطیس  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  و  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  آبی رنگ هستند در حالیکه کمپلکس های  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ،  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ،  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  و  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  به رنگ زرد نارنجی تا زرد روشن هستند. با توجه به اینکه یون فلز مرکزی در تمام این کمپلکس ها یکسان است ( $\text{Co}^{3+}$ ) و تفاوت در نوع لیگاندها است، مقدار Dq ۱۰ به ماهیت لیگاندها بستگی دارد. لیگاندهای  $\text{F}^-$  و  $\text{H}_2\text{O}$  لیگاندهای ضعیف هستند و در پایین سری اسپکتروشیمیایی قرار دارند و مقدار Dq ۱۰ در کمپلکس مربوط به آنها کم است، بنابراین در ضمن جهت الکترونی d-d فرکانس های پائین تر یعنی قسمت زرد یا نارنجی طیف را جذب

می کند و به رنگ (مکمل) آبی دیده می شوند. اما لیگاندهای  $\text{en}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{NO}_2^-$  و  $\text{CN}^-$  لیگاندهای قوی اند و مقدار  $10 Dq$  در کمپلکس مربوط به آنها زیاد است و جهش الکترونی  $d-d$  در آنها با جذب قسمت آبی طیف که انرژی بیشتری دارد همراه است و کمپلکس به رنگ نارنجی یا زرد به نظر می رسد.

**نکته مهم:** لازم به ذکر است که همه کمپلکس های  $\text{Co}^{3+}$  کم اسپین و دیامغناطیس هستند ( $t_{2g}^6$ ) به جز دو  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  و  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  که پراسپین و پارامغناطیس می باشند.

**۲- شعاع های یونی:** مقایسه شعاع یونهای دو ظرفیتی فلزهای واسطه سری اول در میدان هشت وجهی شاهد دیگری بر نظریه میدان بلور است. همانطور که در نمودار نشان داده شده است از  $\text{Ca}^{2+}$  به سمت  $\text{Zn}^{2+}$  با افزایش بار مؤثر هسته شعاع یونی کاهش می یابد.

✓ در یونهای  $\text{Ca}^{2+}(d^0: t_{2g}^0 e_g^0)$ ،  $\text{Mn}^{2+}(d^5: t_{2g}^3 e_g^2)$  و  $\text{Zn}^{2+}(d^{10}: t_{2g}^6 e_g^4)$  توزیع چگالی الکترونی  $d$  در

اطراف یون فلز کروی است زیرا تمام اوربیتال های  $d$  یا خالی اند و یا بطور یکسان اشغال شده اند، به همین دلیل شعاع

یونی آنها بزرگتر است. در یون  $\text{Ti}^{2+}$  با آرایش الکترونی ( $d^2: t_{2g}^2 e_g^0$ ) بار منفی الکترون های  $d$  در قسمت هایی از فضا

تمرکز یافته است که از محورهای فلز - لیگاند فاصله دارد (اوربیتال های  $t_{2g}$  بین لیگاندها قرار دارند) بنابراین لیگاندها

نسبت به توزیع کروی الکترون های  $d$  بیشتر به سمت یون فلز مرکزی کشیده می شوند و این امر سبب می شود که شعاع

یون فلز از آنچه برای یون هم الکترون فرضی کروی (یون در حالت گازی) انتظار می رود کوچکتر باشد.

✓ در یون  $\text{V}^{2+}$  با آرایش الکترونی ( $d^3: t_{2g}^3 e_g^0$ ) سه الکترون  $t_{2g}$  نسبت به سه الکترون که بطور کروی توزیع شده باشند

پوشش کمتری بین یون فلز و لیگاندها ایجاد می کنند و اثر فوق به میزان بیشتری دیده می شود. ضمن اینکه افزایش بار

مؤثر هسته در مورد این یون نیز بیشتر است.

✓ در یون  $\text{Cr}^{2+}$  که آرایش الکترونی ( $d^4: t_{2g}^3 e_g^1$ ) دارد، الکترون اوربیتال  $e_g$  در جهت لیگاندها قرار دارد و با ایجاد

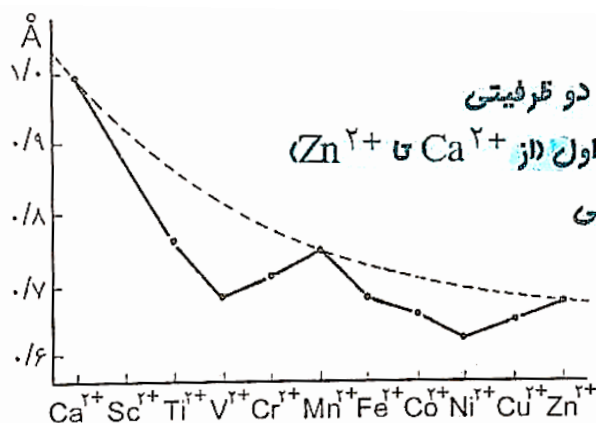
دافعه، سبب دور شدن لیگاندها و افزایش شعاع یونی می شود.

✓ افزایش اندازه یون در  $Mn^{2+}$  با اضافه شدن دومین الکترون به اوربیتال  $e_g$  ادامه پیدا می کند. اثر کاهش شعاع یونی در

نیمه دوم سری تا  $Ni^{2+}$  مجدداً تکرار می شود و بعد از یون  $Ni^{2+}$  با اضافه شدن الکترون به اوربیتال های  $e_g$  دوباره شعاع

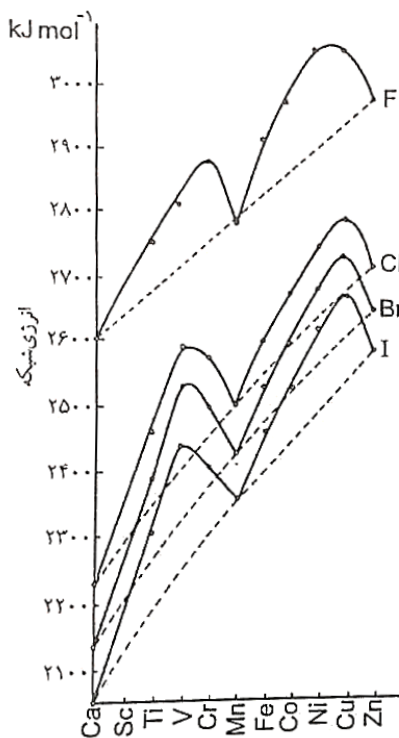
یونی افزایش می یابد، بنابراین یون های  $V^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  کوچکترین شعاع های یونی را دارند.

اثرهای مشابه در یون های سه ظرفیتی، یون های سایر سریهای فلزهای واسطه و در کمپلکس های چهار وجهی دیده می شود.



### ۳- اثرهای ترمودینامیکی: منحنی انرژی شبکه در

دی هالیدها از  $CaX_2$  تا  $ZnX_2$  را در نظر بگیرید. با توجه به اینکه از یون  $Ca^{2+}$  تا یون  $Zn^{2+}$  با افزایش بار مؤثر هسته، کاهش تدریجی شعاع یونی انتظار می رود، افزایش تدریجی و یکنواخت انرژی شبکه نیز (با کم شدن فاصله کاتیون و آنیون در شبکه بلور) مورد انتظار است اما بررسی های تجربی از جمله اندازه گیری انرژی شبکه بلور چنین روندی را نشان نمی دهد و همانطور که در شکل مشاهده می شود منحنی یکنواختی بدست نمی آید.



روند تغییرات انرژی شبکه بلور  
هالیدهای فلزات کلسیم تا روی

**نکته:** لازم به یادآوری است که در دی‌هالیدها در حالت جامد عدد کوئوردیناسیون فلز برابر ۶ است و ساختار آنها مشابه کمپلکس‌های هشت وجهی (در میدان ضعیف) است.

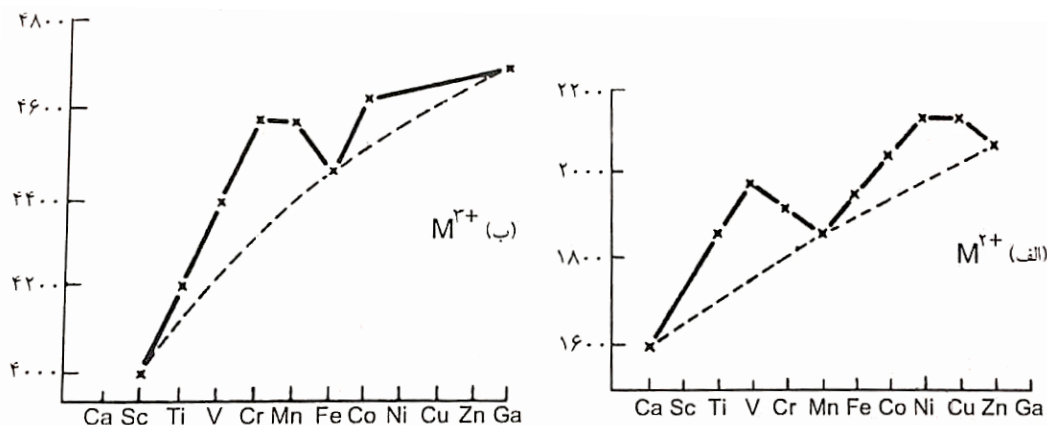
✓ تنها یون‌های  $Ca^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  که CFSE مربوط به آنها صفر است بر روی یک منحنی که تقریباً خط راست است (در شکل با خط‌های بریده نشان داده شده است) قرار می‌گیرند و یون‌های دیگر که CFSE غیرصفر دارند از این منحنی انحراف نشان می‌دهند. این انحراف در ناحیه  $V^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  که بیشترین مقدار CFSE را در میدان هشت وجهی ضعیف دارند ( $12 Dq$ ) به حداکثر می‌رسد. بنابراین اختلاف بین مقدار پیش‌بینی شده (براساس معادله بون - لاندو) که با خط بریده مشخص شده است و مقدار تجربی (خط پر) می‌تواند به CFSE یون فلز نسبت داده شود.

✓ نمونه دیگری از نتایج مهم ترمودینامیکی حاصل از میدان بلور، انرژی آبیوشی یون‌های  $M^{2+}$  و  $M^{3+}$  فلزهای واسطه سری اول است که در شکل زیر نشان داده شده است.



❖ برای یون‌های  $Ca^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  که CFSE برابر صفر است. انحراف انرژی آبیوشی یون‌های دیگر از خط واصل بین یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $Mn^{2+}$  و یون‌های  $Mn^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  به انرژی پایداری میدان بلور آنها نسبت داده می‌شود.

❖ یون‌های  $Sc^{3+}$  ( $d^0$ ) و  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) نیز دارای CFSE برابر صفر هستند. با توجه به اینکه خط واصل  $d^0$  و  $d^{10}$  (بویژه در یون‌های  $M^{3+}$ ) دقیقاً از  $d^5$  نمی‌گذرد می‌توان دریافت که مقدار CFSE بدست آمده بوسیله این روش تقریبی است اما می‌توان مقادیر CFSE را از روی شکل تخمین زد و آنها را برای محاسبه مقدار  $10 Dq$  بکار برد. به هر صورت مقادیر بدست آمده به روشهای طیفی و ترمودینامیکی با هم تطابق دارند و درستی نتایج ترمودینامیکی میدان بلور را نشان دهد.

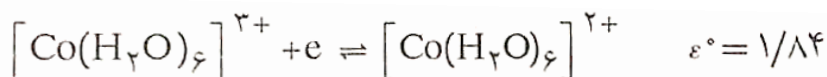


آنتالپی آبپوشی یونهای الف (دو ظرفیتی ب) سه ظرفیتی فلزهای واسطه سری اول

۴- الکتروشیمیایی: شاهد دیگر در مورد وجود شکافتگی اوربیتالهای d و اهمیت انرژی پایداری میدان بلور، افزایش

پایداری حالت اکسایش اتم مرکزی به وسیله برخی از لیگاندهاست. برای مثال  $Co^{3+}$  در آب ناپایدار است و مقدار پتانسیل

الکترودی کاهش استاندارد آن ( $\epsilon^\circ$ ) نشان می‌دهد که تبدیل آن به  $Co^{2+}$  در آب خودبخودی است:

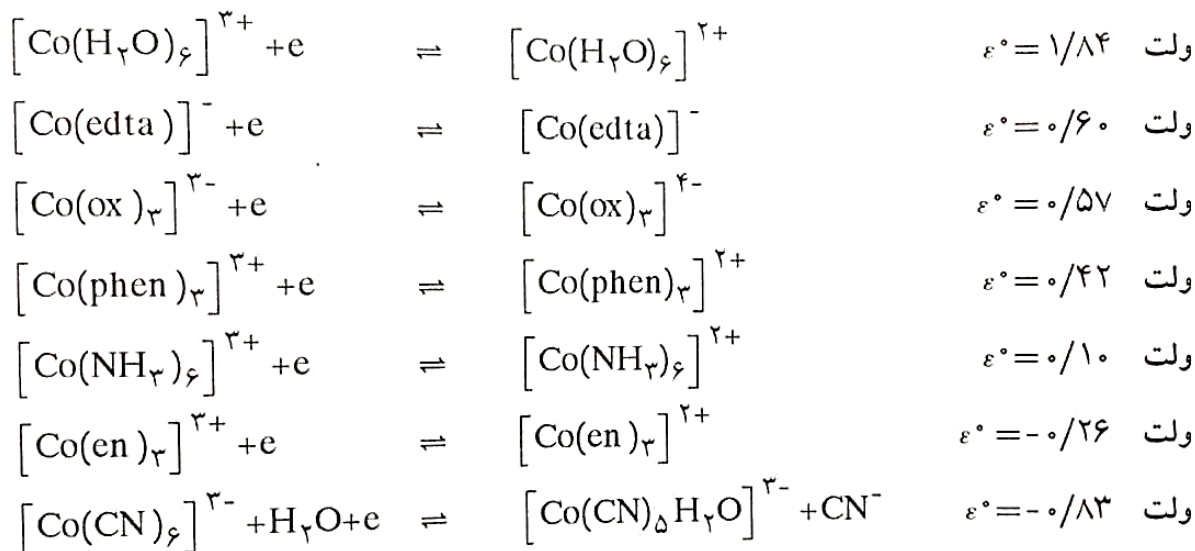


**نکته:** یکی از دلایل این ناپایداری را می‌توان بالا بودن انرژی سومین یونش کبالت دانست.

چنانچه لیگاندهای قویتری به آب افزوده شود که با  $Co^{3+}$  کمپلکس‌هایی با میدان قوی‌تر و CFSE بیشتر تشکیل دهند،

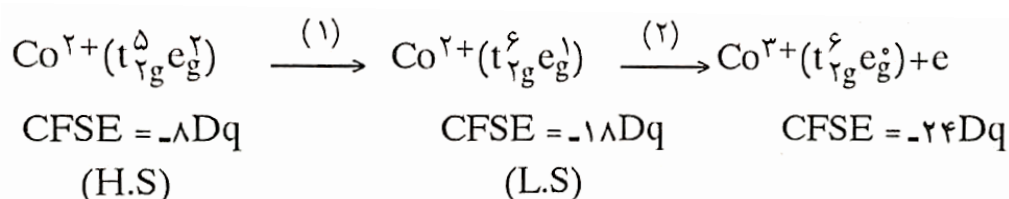
پایداری  $Co^{3+}$  افزایش می‌یابد و ممکن است کاهش آن به  $Co^{2+}$  دشوار و یا انجام‌ناپذیر شود.

این پیشگویی‌ها براساس  $\epsilon^\circ$  نیم واکنش‌های مربوط امکان‌پذیر است:



➤ در این نیم واکنش ها به ترتیب از بالا به پائین، با افزایش قدرت میدان لیگاندها، بر مقدار انرژی میدان بلور کمپلکس  $Co^{3+}$  نیز افزوده می شود یعنی روند افزایش پایداری  $Co(III)$  مانند روند افزایش انرژی پایداری میدان بلور است و این خود تأیید بر نظریه میدان بلور است.

➤ براساس نظریه میدان بلور، مکانیسم نیم واکنش اکسایش  $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e$  را می توان به صورت زیر توجیه کرد:



در مرحله اول  $Co^{2+}$  به آرایش کم اسپین تبدیل می شود و زوج شدن الکترون ها اتفاق می افتد، در این مرحله انرژی جفت شدن عامل بازدارنده است اما افزایش انرژی پایداری میدان بلور عامل مهم تری است ( $1.8 Dq$  در مقابل  $8 Dq$ )، این مرحله توسط لیگاندهای میدان قوی مساعدت می شود. در مرحله دوم نیز انرژی سومین یونش کبالت بازدارنده است اما همچنان تأثیر افزایش انرژی پایداری میدان بلور بیشتر است ( $2.4 Dq$  در مقابل  $1.8 Dq$ ) و  $CFSE$  انجام یونش را یاری می دهد.

### تشکیل پیوند در کمپلکس های فلزی براساس نظریه اوربیتال مولکولی (بررسی اثر نفلوکس)

✓ نظریه پیوند ظرفیت و نظریه میدان بلور دو نظریه اصلی درباره پیوند شیمیایی در کمپلکس های فلزی هستند که در بخش های پیش مورد بررسی قرار گرفتند. یکی از مهم ترین اشکالات نظریه میدان بلور در نظر نگرفتن نقش پیوند کووالانسی است. چنانچه توابع موجی شعاعی فلز و اتم های لیگاند را در نظر بگیریم متوجه می شویم که بین آنها باید مقداری همپوشانی و در نتیجه مقداری پیوند کووالانسی وجود داشته باشد.

✓ بررسی های تجربی نشان می دهد که میزان دافعه الکتروستاتیک بین الکترون ها در کمپلکس ها، کمتر از این دافعه در یون آزاد است. کاهش دافعه بین الکترونی را می توان به افزایش فاصله بین الکترون ها و بنابراین به افزایش حقیقی اندازه اوربیتال ها نسبت داد. این افزایش از ترکیب اوربیتال های فلز و لیگاند نتیجه می شود که با هم اوربیتال های مولکولی

بزرگتر را (که الکترون‌ها از طریق آنها جابجا می‌شوند) تشکیل می‌دهند. این اثر را اثر نفلوکس می‌نامند (نفلوکس به معنی انبساط ابر است).

✓ B پارامتر دافعه بین الکترونی را کاه است و برای یون آزاد در نظر گرفته می‌شود. مقدار این پارامتر در کمپلکس‌ها (که با B' نشان داده می‌شود) همواره از مقدار آن برای یون آزاد (به علت کاهش دافعه بین الکترونی در کمپلکس‌ها) کمتر است. مقدار B' بسته به میزان برهم‌کنش‌های کووالانسی حدود B ۰/۹ تا ۰/۷ است.

✓ هر چه خصلت کووالانسی پیوند فلز - لیگاند در کمپلکس بیشتر باشد، الکترون‌های d اتم مرکزی بیشتر به سمت لیگاند کشیده شده و میزان دافعه بین الکترونی (پارامتر B') بیشتر کاهش می‌یابد. بنابراین افزایش پتانسیل یونی یا بار مؤثر هسته مرکزی و افزایش قطبش پذیری لیگاندها و حجیم‌تر شدن آنها می‌توانند به عنوان عواملی در نظر گرفته شوند که پارامتر B' را بیشتر کاهش می‌دهند (لیگاندهای حجیم‌تر می‌توانند فضای بزرگ‌تری را جهت عدم استقرار الکترون‌های فلز تأمین کنند).

✓ برهم‌کنش کووالانسی از نوع تشکیل پیوند  $\pi$  نیز در کاهش دافعه الکترونی بسیار مؤثر است. بنابراین لیگاندهایی که اوربیتال‌های d بزرگتر و یا اوربیتال  $\pi^*$  با انرژی مناسب دارند برای این منظور در نظر گرفته می‌شوند.

✓ میزان کاهش B' نسبت به B بصورت پارامتر نفلوکس  $\beta$  گزارش می‌شود.

$$\beta = \frac{B'_{\text{com}}}{B_{\text{ion}}}$$

✓ مقدار کوچک  $\beta$  نشانگر جابجایی زیاد الکترون‌های d به طرف لیگاند و در نتیجه افزایش ماهیت کووالانسی پیوند در کمپلکس است بطوری که مقدار  $(1 - \beta) \times 100$  بیانگر درصد کووالانسی بودن پیوند است.

✓ مقدار پارامتر  $\beta$  برای کمپلکس‌های یک یون به نوع لیگاند بستگی دارد و تغییرات آن بصورت سری نفلوکس نمایش داده می‌شود.

سری نفلوکس  $F^- > H_2O > NH_3 > CN^-, Cl^- > Br^-$  :  $\beta$

همانطور که مشاهده می شود لیگاند  $\text{Br}^-$  کاهش بیشتری در دافعه بین الکترونی نسبت به  $\text{F}^-$  ایجاد می کند زیرا

کمپلکس های برومو (به دلیل قطبش پذیری بیشتر  $\text{Br}^-$ ) در مقایسه با کمپلکس های فلوتورو کووالانسی تر هستند.

✓ برای یون های فلزی مختلف و لیگاندهای گوناگون نیز می توان یک سری نفلوکس ترتیب داد.

✓  $k_M$  ضریب انبساط بار یون فلزی و  $h_X$  ضریب انبساط بار لیگاند است. اثر کل انبساط بار در هر کمپلکس فلزی با

حاصل ضرب دو ضریب  $k_M$  و  $h_X$  متناسب می باشد. هر چه مقدار این ضرایب بزرگتر باشد ماهیت کووالانسی پیوند در

کمپلکس بیشتر است. پارامتر  $\beta$  از رابطه مقابل نیز قابل محاسبه است.

$$\beta = 1 - h_X k_M$$

سریهای انبساط بار یونهای فلزی و لیگاندها

$k_M$	فلز	$h_X$	لیگاند
۰/۰۷	Mn(II)	۰/۸	$\text{F}^-$
۰/۱	V(II)	۱/۰	$\text{H}_2\text{O}$
۰/۱۲	Ni(II)	۱/۲	dmf
۰/۱۵	Mo(III)	۱/۲	urea
۰/۲۰	Cr(III)	۱/۴	$\text{NH}_3$
۰/۲۴	Fe(III)	۱/۵	en
۰/۲۸	Rh(III)	۱/۵	$\text{ox}^{2-}$
۰/۲۸	Ir(III)	۲/۰	$\text{Cl}^-$
۰/۳	Tc(IV)	۲/۱	$\text{CN}^-$
۰/۳۳	Co(III)	۲/۳	$\text{Br}^-$
۰/۵	Mn(IV)	۲/۴	$\text{N}_3^-$
۰/۶	Pt(IV)	۲/۷	$\text{I}^-$
۰/۷	Pd(IV)	۲/۸	$\text{dtp}^-$
۰/۸	Ni(IV)	۳/۰	$\text{dsep}^-$

urea = اوره

$\text{dtp}^-$  = diethylthiophosphate anion

$\text{dsep}^-$  = diethylselenophosphate anion

dmf = dimethylformamide



❖ اساس نظریه اوربیتال مولکولی، همپوشانی اوربیتال های اتمی فلز با اوربیتال های لیگاندهاست. همانطور که می دانیم در همپوشانی اوربیتالی دو شرط اساسی انرژی و تقارن باید رعایت شود. یعنی همپوشانی دو یا چند اوربیتال در صورتی می تواند منجر به تشکیل پیوندی پایدار گردد که اوربیتال ها دارای تقارن یکسان باشند و سطح انرژی آنها به حد کافی به یکدیگر نزدیک باشد. اوربیتال های اتمی فلز که در تشکیل پیوند سیگما با اوربیتال های لیگاندها همپوشانی می کنند اوربیتال های s، p و d (گاهی f) هستند و اوربیتال های لیگاندها که تقارن مناسب جهت این همپوشانی را دارند اوربیتال های گروه لیگاند (LGO) نامیده می شوند.

❖ از ترکیب خطی اوربیتال های اتمی فلز و اوربیتال های گروه لیگاند (LGO) که دارای تقارن یکسان هستند اوربیتال های مولکولی حاصل می شوند. این ترکیب های خطی منطبق با تقارن را سالک (SALC) می نامند.

### تشکیل پیوند سیگما در کمپلکس های هشت وجهی

▪ در کمپلکس های هشت وجهی با استفاده از نظریه گروه، نمایش کاهش ناپذیر (تقارن) پیوندهای سیگما به صورت  $E_g, T_{1u}$  بدست می آید. بنابراین باید بتوان شش ترکیب خطی و یا سالک منطبق با سه تقارن متفاوت  $E_g, T_{1u}$  و  $A_{1g}$  را توصیف کرد. اوربیتال های اتمی فلز در میدان  $O_h$  به نمادهای تقارنی زیر تعلق دارند:

$$s : a_{1g}$$

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

$$p_x, p_y, p_z : t_{1u}$$

$$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} : t_{2g}$$

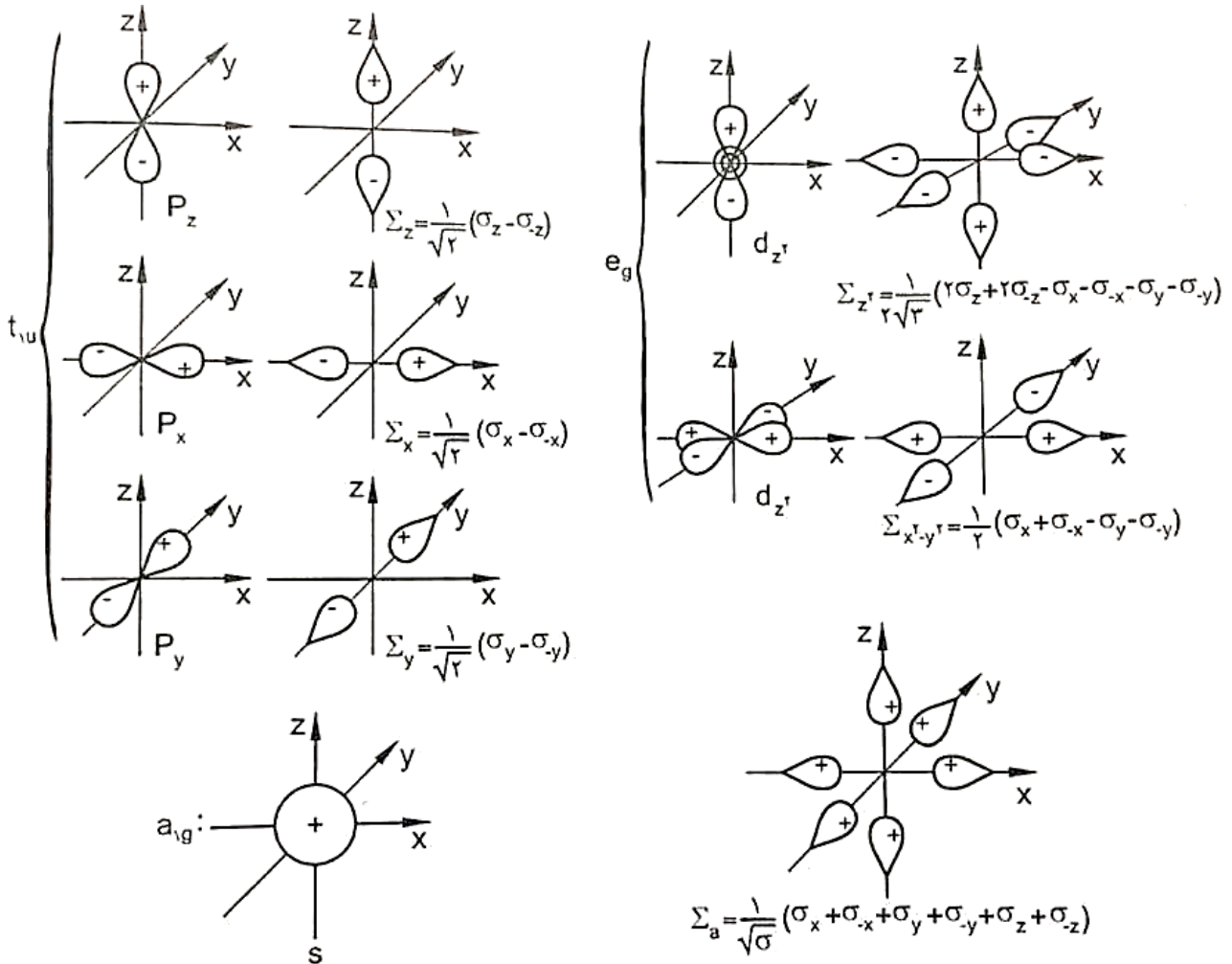
▪ همانطور که مشاهده می شود فقط اوربیتال های s،  $p_x, p_y, p_z$  و  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{z^2}$  (مطابق با هیبرید  $d^2sp^3$ ) به دلیل داشتن تقارن مناسب می توانند در تشکیل پیوندهای سیگما شرکت کنند. اوربیتال های بین محوری  $d_{xy}, d_{xz}$  و  $d_{yz}$  (که در راستای لیگاندها قرار ندارند) تقارن مناسب جهت شرکت در پیوند سیگما را نداشته و به صورت ناپیوندی باقی می مانند و یا تحت شرایط مناسب در تشکیل پیوند  $\pi$  شرکت می کنند.

اوربیتال های گروه لیگاند (LGO) مناسب جهت این همپوشانی در زیر نشان داده شده است:

تقارن	LGO	اوربیتال فلز	
$a_{1g}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$	s	
$t_{1u}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_{-x}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_{-y}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_{-z}) \end{array} \right.$	$p_x$ $p_y$ $p_z$	
	$e_g$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \\ \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \end{array} \right.$	$d_{x^2-y^2}$ $d_{z^2}$

❖ همپوشانی اوربیتال  $d_{z^2}$  در راستای محور z دو برابر همپوشانی آن در صفحه xy است و به همین دلیل  $2\sigma_z$  و  $2\sigma_{-z}$

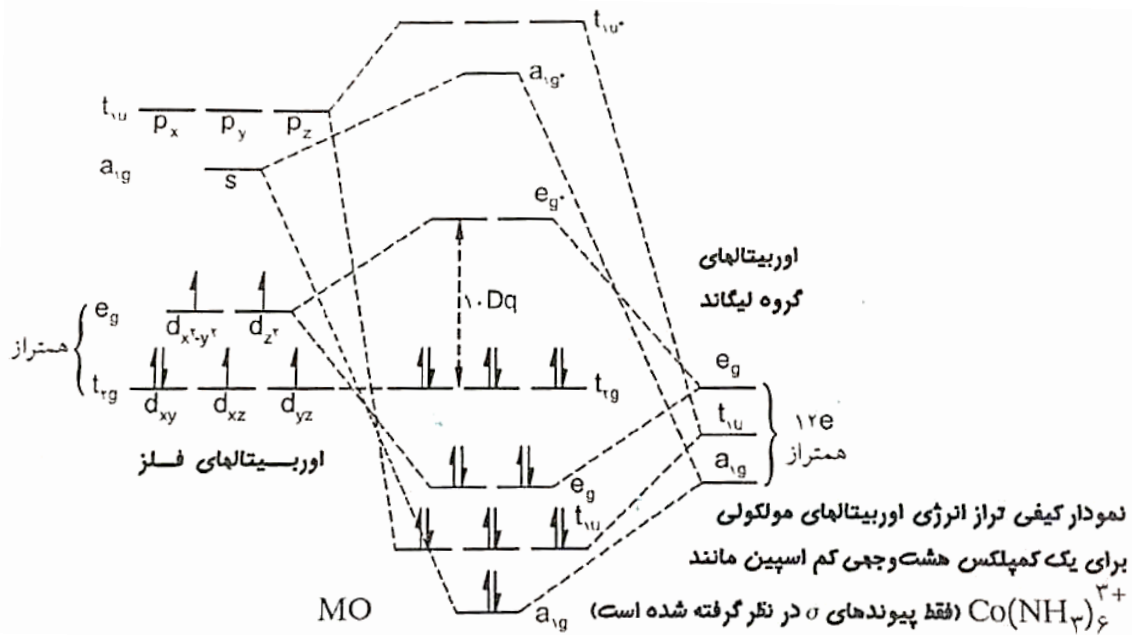
بکار رفته اند.



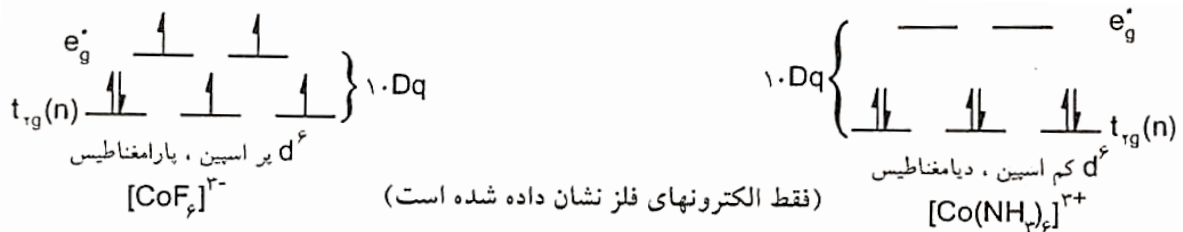
اوربیتالهای گروه لیگاند (LGO) و اوربیتالهای اتمی هم‌تای آنها که دارای تقارن یکسان هستند.

- لازم است درباره نمادهای بکار گرفته شده توضیح داده شود، برای نمونه منظور از  $\sigma_x$  یعنی اوربیتال مناسب لیگاند جهت همپوشانی سیگما (نماد  $\sigma$ )، از لب مثبت خود ( $+\sigma$ )، در راستای محور X و از جهت مثبت آن (X) به اوربیتال اتم مرکزی نزدیک می‌شود و  $-\sigma_x$  یعنی اوربیتال سیگمای لیگاند از لب منفی خود ( $-\sigma$ )، در راستای محور X و از جهت منفی آن (X) نزدیک شود. ضمن اینکه ضرایب بکار رفته، ضریب نرمالیزاسیون می‌باشند و برای مثال در تقارن

$$t_{1u} \text{ بصورت } \frac{1}{\sqrt{1^2 + (-1)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ بدست می‌آید.}$$



- در نمودار اوربیتال مولکولی کمپلکس های هشت وجهی، در حالتی که فقط پیوندهای سیگما در نظر گرفته شوند (مانند کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  که در آن لیگاند  $\text{NH}_3$  قادر به تشکیل پیوند  $\pi$  نیست) اوربیتال های بین محوری  $t_{2g}$  به صورت ناپیوندی باقی می ماند و مقدار  $10 Dq$  برابر فاصله دو تراز  $t_{2g}(n)$  و  $e_g^*$  است.
- شش اوربیتال مولکولی پیوندی سیگما که بیشتر خصلت اوربیتال های لیگاند را دارند کاملاً توسط الکترون های لیگاند پر می شوند. الکترون های  $d$  فلز نیز، اوربیتال های  $t_{2g}(n)$  و  $e_g^*$  را که خصلت فلزی دارند اشغال می کنند.
- اگر مقدار  $10 Dq$  کوچک باشد (میدان ضعیف) آرایش الکترونی پراسپین و چنانچه مقدار آن بزرگ باشد (میدان قوی) آرایش الکترونی کم اسپین برای الکترون های فلز منظور می شود. برای مثال کمپلکس های  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  و  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  آرایش پراسپین و کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  آرایش کم اسپین دارد.



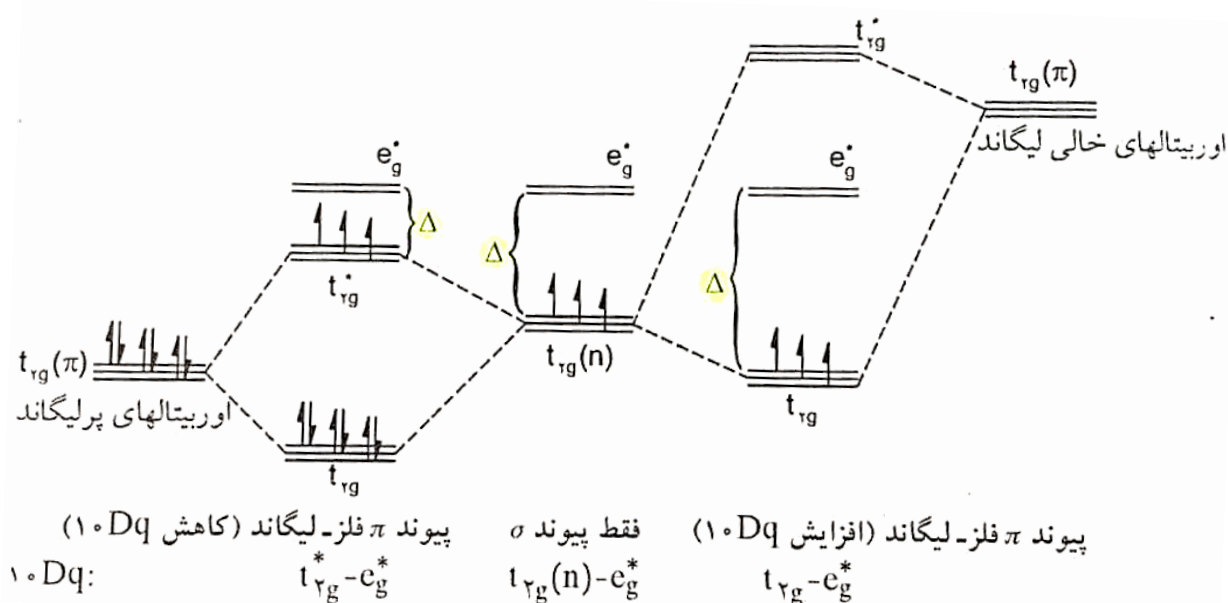
### تشکیل پیوند $\pi$ در کمپلکس های هشت وجهی

✓ در کمپلکس های هشت وجهی، اوربیتال های  $t_{2g}$  ناپیوندی فلز و اوربیتال های مناسب لیگاندها (با تقارن  $t_{2g}$ ) برای تشکیل پیوند  $\pi$  همپوشانی کرده و اوربیتال های مولکولی پیوندی و ضدپیوندی  $\pi$  ( $t_{2g}$  و  $t_{2g}^*$ ) را به وجود می آورند.

✓ تشکیل پیوند  $\pi$  بین فلز و لیگاند می تواند هر دو نقش  $\pi$  دهنده گی لیگاند و فلز را در بر گیرد.

✓ لیگاندهایی مانند  $F^-$ ،  $Cl^-$ ،  $OH^-$  و ... دهنده های خوبی هستند و با فلزهای ابتدای سری های واسطه که در حالت های اکسایش بالا و دارای تعداد کمی الکترون اند و نقش پذیرندگی  $\pi$  دارد، می توانند پیوند  $\pi$  از نوع لیگاند به فلز تشکیل دهند. در این حالت الکترون های لیگاند، اوربیتال های مولکولی پیوندی  $t_{2g}$  را پر می کنند و تمام الکترون های  $t_{2g}(n)$  فلز به اوربیتال های مولکولی ضدپیوندی  $t_{2g}^*$  می روند. تشکیل پیوند  $\pi$  لیگاند - فلز مقدار  $10 Dq$  را کاهش می دهند.

✓ لیگاندهایی که اوربیتال های خالی در سطح پائین انرژی دارند مانند اوربیتال های  $d$  در فسفر یا گوگرد و یا اوربیتال های  $\pi^*$  در لیگاندهای  $CO$ ،  $CN^-$ ،  $NO^+$ ، بی پیریدین و  $10$ ، فناترولین  $\pi$  پذیر هستند و چنانچه فلز دارای اوربیتال  $t_{2g}$  پر و یا به تقریب پر باشد (مانند فلزهای آخر هر سری واسطه که در حالت اکسایش پائین اند و نقش  $\pi$  دهنده گی دارند) می تواند با آنها پیوند  $\pi$  از نوع فلز به لیگاند تشکیل دهد. در این حالت الکترون های  $t_{2g}(n)$  فلز وارد اوربیتال های مولکولی پیوندی  $t_{2g}$  می شوند. تشکیل پیوند  $\pi$  فلز به لیگاند مرتبه پیوند فلز - لیگاند را افزایش داده و مقدار  $10 Dq$  را بالا می برد.



لیگاندها را می توان به سه دسته به شرح زیر تقسیم نمود:

### ۱- لیگاندهای دهنده $\sigma$

- این لیگاندها فقط در تشکیل پیوند سیگما شرک دارند (مانند  $\text{NH}_3$ ). با افزایش خصلت دهنده گی سیگما، برهم کنش لیگاندها با اوربیتال های فلز بیشتر شده و انرژی اوربیتال های مولکولی پیوندی پائین تر و انرژی اوربیتال های مولکولی ضدپیوندی بالاتر می رود. از آنجا که در این فرآیند انرژی اوربیتال های ناپیوندی ( $n$ )  $t_{2g}$  بدون تغییر باقی می ماند، با افزایش سیگما دهنده گی لیگاند مقدار  $10 Dq$  بیشتر خواهد شد.
- در این کمپلکسها،  $10 Dq$  اختلاف بین دو تراز ناپیوندی ( $n$ )  $t_{2g}$  و ضدپیوندی  $e_g^*$  است.

### ۲- لیگاندهای دهنده $\pi$

- این لیگاندها که  $-\pi$  باز نیز نامیده می شوند، اوربیتال های  $\pi$  پر مناسب خود را (که در سطح انرژی پائین تری از اوربیتال های  $t_{2g}$  فلز قرار دارند) جهت تشکیل پیوند  $\pi$  با اوربیتال های  $t_{2g}$  فلز شرکت می دهند. این دسته از لیگاندها موجب کاهش مقدار  $10 Dq$  می شوند و به همین دلیل جزء لیگاندهای ضعیف به حساب می آیند، مانند لیگاندهای  $F^-$ ،  $Cl^-$ ،  $Br^-$ ،  $I^-$ ،  $O^{2-}$ ،  $OH^-$  و ... که از اوربیتال های P پر خود استفاده می کنند.
- در این کمپلکسها  $10 Dq$  اختلاف بین دو تراز ضدپیوندی  $t_{2g}^*$  و ضدپیوندی  $e_g^*$  است.

### ۳- لیگاندهای پذیرنده $\pi$

- این لیگاندها که  $-\pi$  اسید نیز نامیده می شوند، اوربیتال های  $\pi$  خالی خود را که در سطح بالاتری از اوربیتال های  $t_{2g}$  فلز قرار دارند در تشکیل پیوند  $\pi$  شرکت می دهند. این دسته از لیگاندها موجب افزایش مقدار  $10 Dq$  می شوند و به همین دلیل جزء لیگاندهای قوی محسوب می شوند، مانند  $\text{PH}_3$ ،  $\text{AsH}_3$  و ... (که از اوربیتال های d خالی لایه ظرفیت اتم

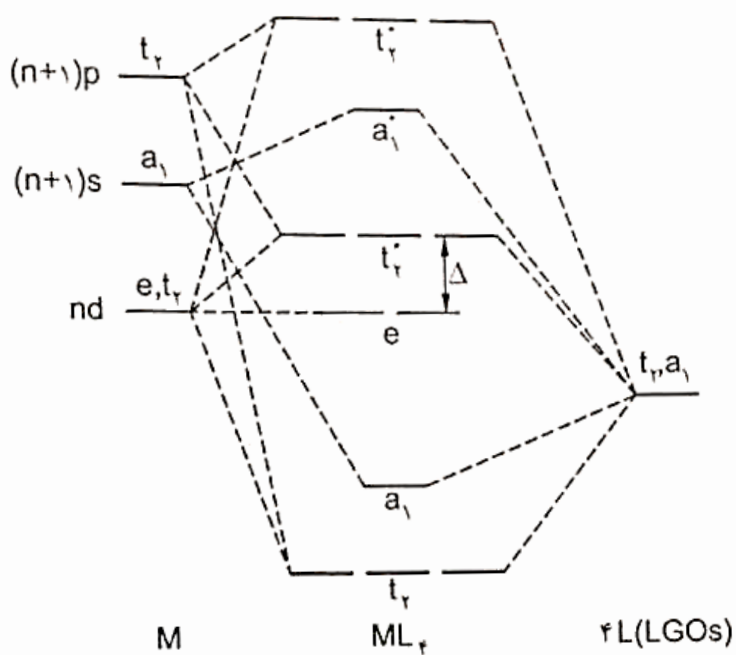
کوئوردیناسیون دهنده خود استفاده می کنند) و  $CO$ ،  $CN^-$  و ... (که از اوربیتال های مولکولی ضدپیوندی  $\pi$  خود استفاده می کنند).

▪ در این کمپلکس ها،  $10 Dq$  اختلاف بین دو تراز پیوندی  $t_{2g}$  و ضد پیوندی  $e_g^*$  است.

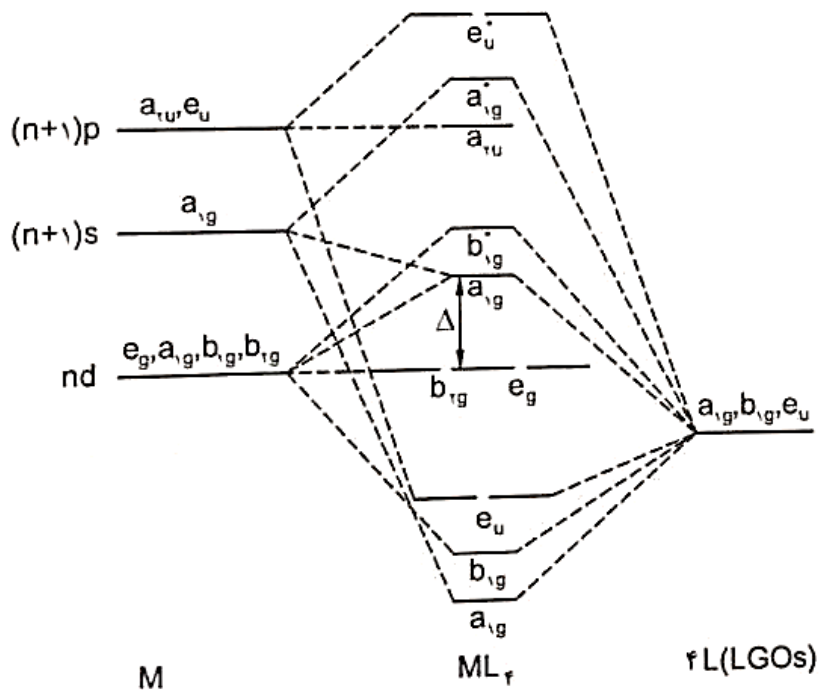
$\pi$ -باز  $> \sigma$ -دهنده  $> \pi$ -اسید: قدرت میدان

**نکته:** در کمپلکس های چهار وجهی چنانچه فقط پیوند  $\sigma$  در نظر گرفته شود مقدار  $10 Dq_t$  برابر اختلاف بین دو تراز

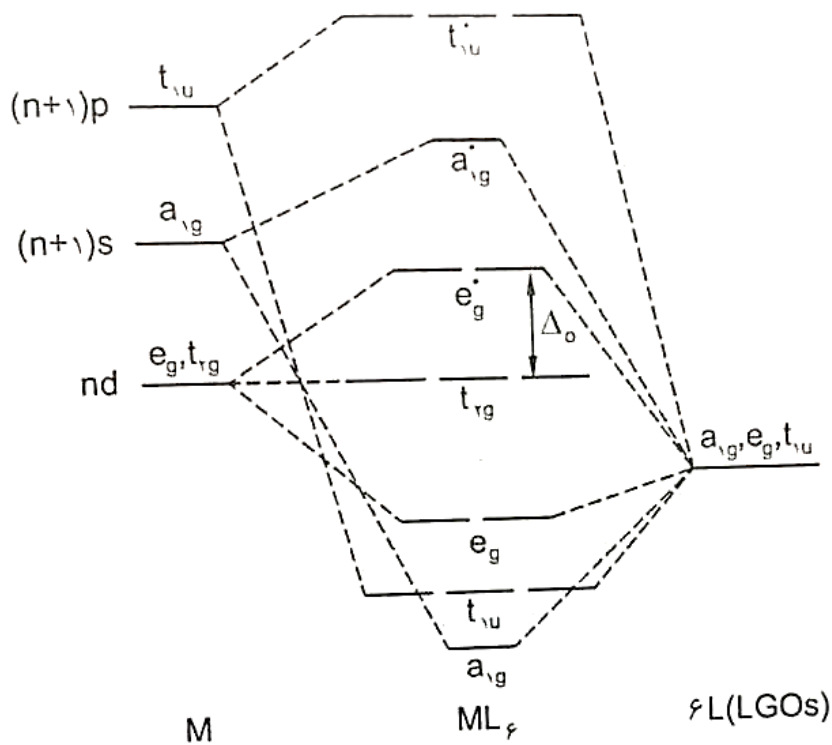
ناپیوندی  $e$  و  $t_2$  است و اگر هر دو پیوند  $\pi$  و  $\sigma$  منظور شود  $10 Dq_t$  اختلاف بین دو تراز ضدپیوندی  $e^*$  و  $t_2^*$  می باشد.



نمودار تراز انرژی اوربیتال های مولکولی کمپلکس  $ML_4$  چهاروجهی (تقارن  $T_d$ )  
(فقط پیوندهای  $\sigma$  در نظر گرفته شده است)

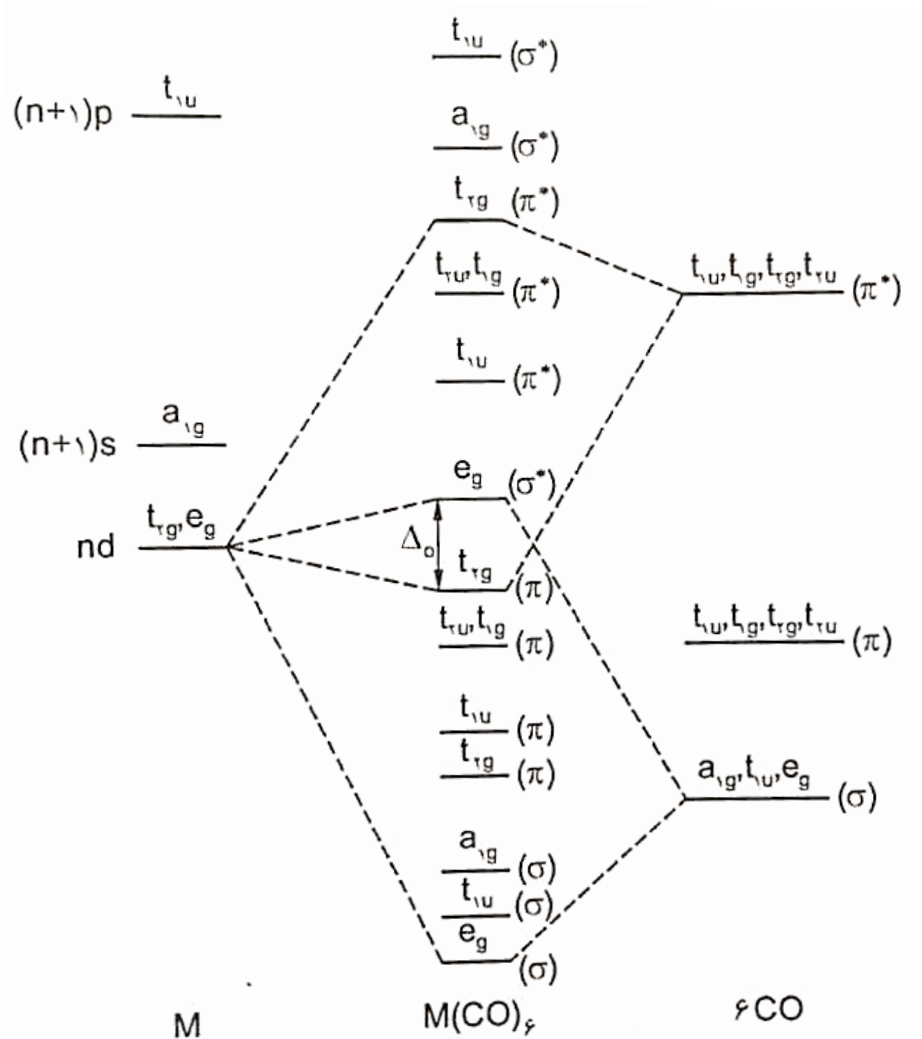


نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی کمپلکس  $ML_f$  مسطح مربعی ( $D_{4h}$ )  
(فقط پیوندهای  $\sigma$  در نظر گرفته شده است)



نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی کمپلکس  $ML_f$  هشت وجهی (فقط پیوندهای  $\sigma$  در نظر گرفته شده است)





نمودار تراز انرژی اوربیتالهای مولکولی کمپلکس  $ML_6$  هشت وجهی (هر دو پیوند  $\sigma$  و  $\pi$  در نظر گرفته شده است)

# شیمی معدنی

## تست های فصل نهم

### نظریه های پیوند

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- گونه های شیمیایی  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$  و  $[\text{Ni}(\text{gly})_2]$  به ترتیب پارامغناطیس و دیامغناطیس هستند. ساختار و نوع

هیبرید اتم مرکزی را برای هر یک به ترتیب از راست به چپ مشخص کنید؟

(۱) مربع مسطح،  $sp^3$  و چهاروجهی،  $sp^3$  (۲) چهاروجهی،  $sp^3$  و مربع مسطح،  $dsp^2$

(۳) مربع مسطح،  $dsp^2$  و چهاروجهی،  $dsp^2$  (۴) چهاروجهی،  $dsp^2$  و مربع مسطح،  $dsp^2$

۲- در کمپلکس  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ساختار و نوع هیبرید اتم مرکزی به چه صورت است؟

(۱) خمیده  $sp$  (۲) خطی  $sp$  (۳) خمیده  $sp^2$  (۴) خطی  $sp^2$

۳- برای کدامیک از کمپلکس های زیر انتظار می رود که شکافتگی میدان بلور بیشتر باشد؟

(۱)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  (۲)  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  لیگاند  $\text{CN}^-$   $\text{NH}_3$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Cl}^-$

(۳)  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  (۴)  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$  فاکتور  $f$   $1/7$   $1/25$   $1$   $0/78$

۴- از میان کمپلکسهای پراسپین هشت وجهی زیر چه تعداد کمپلکس واپیچش یان- تله نشان می دهند؟

$[\text{TiF}_6]^{2-}$  ,  $\text{MoF}_6$  ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ,  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$  ,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ,

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

(۱) ۵ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴) ۶

۵- گونه های شیمیایی  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  و  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  به ترتیب پارامغناطیس و دیامغناطیس هستند. ساختار و نوع

هیبرید اتم مرکزی را به ترتیب از راست به چپ مشخص کنید؟

(۱) چهاروجهی،  $sp^3$  و چهاروجهی،  $sp^3$  (۲) چهاروجهی،  $sp^3$  و مربع مسطح،  $dsp^2$

(۳) مربع مسطح،  $dsp^2$  و چهاروجهی،  $dsp^2$  (۴) مربع مسطح،  $dsp^2$  و مربع مسطح،  $dsp^2$

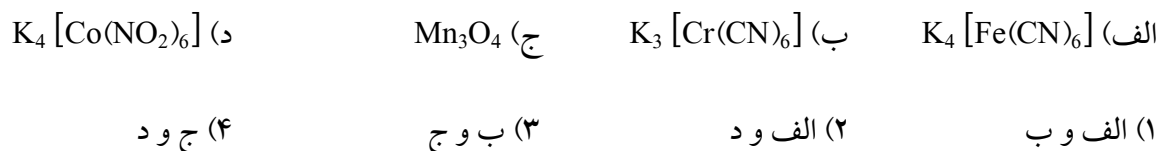
۶- مقدار  $\Delta_0$  برای کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟



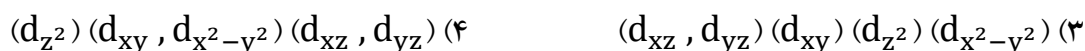
۷- تعداد الکترون های جفت نشده در کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟



۸- اثر یان-تلمر برای کدامیک از ترکیبها انتظار می رود؟



۹- کدام الگوی شکافتگی اوربیتالهای d مربوط به یک ضدمنشور مربعی است؟ (افزایش انرژی از چپ به راست)

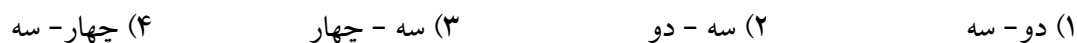


۱۰- با در نظر گرفتن الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان های الکترواستاتیک مختلف، در کدام گروه نقطه

ای اوربیتال  $d_{z^2}$  در بالاترین سطح انرژی قرار می گیرد؟



۱۱- اوربیتالهای d در کمپلکس های  $ML_5 (C_{4v})$  و  $ML_6 (D_{3h})$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



۱۲- برای کدام آرایش الکترونی زیر در میدان چهاروجهی وایچش یان- تله پش بینى نمى شود؟

- (۱)  $d^4$       (۲)  $d^2$       (۳)  $d^4$       (۴)  $d^9$

۱۳- کدام الگوی شکافتگی مربوط به ترازهای انرژی اوربیتالهای d در  $Fe(CO)_5$  است؟ (ترتیب افزایش انرژی از

چپ به راست)

- (۱)  $(d_{xz}, d_{yz}) (d_{xy}, d_{x^2-y^2}) (d_{z^2})$       (۲)  $(d_{xy}, d_{x^2-y^2}) (d_{xz}, d_{yz}) (d_{z^2})$

- (۳)  $(d_{xz}, d_{yz}) (d_{xy}) (d_{z^2}) (d_{x^2-y^2})$       (۴)  $(d_{x^2-y^2}) (d_{xy}) (d_{z^2}) (d_{xz}, d_{yz})$

۱۴- برای کدام نمونه اثر یان- تله انتظار نمى رود؟

- (۱)  $CrF_2$       (۲)  $FeF_2$       (۳)  $MnF_2$       (۴)  $K_3 [CoF_6]$

۱۵- کدامیک از کمپلکس های زیر یک الکترون فرد دارد؟

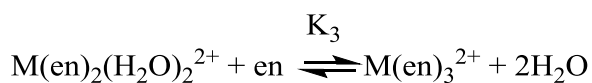
- (۱)  $_{78}Pt(NH_3)_4^{2+}$       (۲)  $_{77}IrCl_6^{2-}$       (۳)  $_{25}Mn(CN)_6^{3-}$       (۴)  $_{28}NiF_6^{4-}$

۱۶- برای کدام یون آرایش چهاروجهی منتظم انتظار نمى رود؟

- (۱)  $NiCl_4^{2-}$       (۲)  $Ni(CO)_4$       (۳)  $CoCl_4^{2-}$       (۴)  $Fe(CO)_4^{2-}$

۱۷- کاهش ناگهانی ثابت تشکیل سوم،  $K_3$ ، یون  $M(en)_3^{2+}$  حاصل از واکنش زیر برای کدامیک از یونها رخ می

دهد؟



- (۱)  $Cu^{2+}$       (۲)  $Fe^{2+}$       (۳)  $Co^{2+}$       (۴)  $Ni^{2+}$

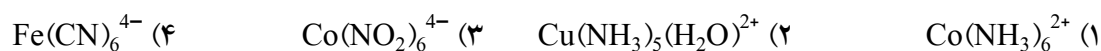
۱۸- کدام کمپلکس پارامغناطیس است؟



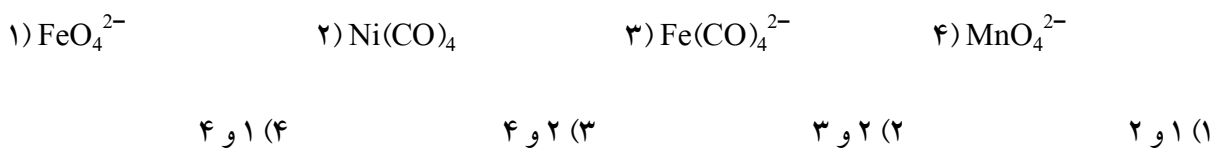
۱۹- شکافتگی اوربیتالهای d در کمپلکسهای مربع مسطح ( $D_{4h}$ ) و دوازده وجهی ( $D_{2d}$ ) به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



۲۰- کدام کمپلکس خاصیت پارامغناطیسی بیشتری دارد؟



۲۱- کدام کمپلکس های زیر می توانند اوربیتالهای هیبریدی  $sd^3$  داشته باشند؟



۲۲- اثر یان- تدر در کدام کمپلکس چهاروجهی با آرایش  $d^n$  مشاهده نمی شود؟



۲۳- کدام کمپلکس دارای خاصیت پارامغناطیسی است؟



۲۴- ممان مغناطیسی کدام کمپلکس بیشتر است؟



۲۵- عبارت کدام گزینه برای محاسبه انرژی پایدار میدان بلور در کمپلکس  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  درست است؟

- (۱)  $-24Dq + 2P$       (۲)  $-24Dq + 3P$       (۳)  $-4Dq$       (۴)  $-24Dq$

۲۶- کدام آرایش الکترونی مستعد واپیچش یان- تله است؟

- (۱)  $t^3 e^2$       (۲)  $t^6_g e^2_g$       (۳)  $t^6_g e^4_g$       (۴)  $t^3 e^1_g$

۲۷- کدام مجموعه همگی در اوربیتال 3d خود شش الکترون دارند؟

- (۱)  $\text{Co}^{2+}, \text{Co}, \text{Fe}^{3+}$       (۲)  $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$   
 (۳)  $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}$       (۴)  $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}$

۲۸- انرژی پایدار میدان بلور برای کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟

- (۱)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$       (۲)  $\text{CoF}_6^{3-}$       (۳)  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$       (۴)  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$

۲۹- ارتباط مقادیر  $10Dq$  برای میدانهای چهاروجهی، هشت وجهی و مکعبی در زیر آورده شده است. کدام

درست است؟

(۱) (هشت وجهی)  $10Dq = \frac{-4}{9} (10Dq_{\text{چهار وجهی}}) = 2 (10Dq_{\text{مکعبی}})$

(۲) (هشت وجهی)  $10Dq = \frac{-9}{8} (10Dq_{\text{چهار وجهی}}) = 2 (10Dq_{\text{مکعبی}})$

(۳) (هشت وجهی)  $10Dq = \frac{-9}{4} (10Dq_{\text{چهار وجهی}}) = 2 (10Dq_{\text{مکعبی}})$

(۴) (هشت وجهی)  $10Dq = \frac{-8}{9} (10Dq_{\text{چهار وجهی}}) = 2 (10Dq_{\text{مکعبی}})$

۳۰- مقدار  $10Dq$  در کدام گونه زیر بیشتر است؟



۳۱- کدام گونه شیمیایی دستخوش اثر یان-تلر می شود؟



۳۲- اوربیتالهای d در میدانهای دوهرمی مثلثی ( $D_{3h}$ ) و مسطح مربع ( $D_{4h}$ ) به ترتیب از راست به چپ چند تراز شکافتگی حاصل می کنند؟



۳۳- اوربیتالهای همتراز در کمپلکسی با تقارن  $D_{4h}$  کدامند؟



۳۴- چه نوع لیگاندی مقدار  $10Dq$  را افزایش می دهد؟



۳۵- اندازه  $\Delta$  یا  $10Dq$  اساس نظریه میدان بلور برای کدام یون کمپلکس کمتر است؟



۳۶- در کدام میدان شکافتگی ترازهای انرژی d بیشتر است؟





۳۷- در کمپلکسهای  $ML_6$  (تقارن  $O_h$ ) در صورتیکه لیگاندها تنها خصلت  $\sigma$  دهنده باشند، اوربیتالهای  $t_{2g}$  فلز مرکزی کدامیک از خصلتهای زیر را خواهد داشت؟

- (۱) پیوندی  $\pi$  (۲) ضدپیوندی  $\sigma$  (۳) ضدپیوندی  $\pi$  (۴) ناپیوندی

۳۸- در کدام گونه شیمیایی زیر واپیچش یان- تله انتظار نمی رود؟

- (۱)  $K_2Pb [Cu(NO_2)_6]$  (۲)  $K_2Ba [Co(NO_2)_6]$   
 (۳) ساختار بلور کروم (II) کلرید (۴)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

۳۹- بر اساس نظریه میدان بلور، یونهای منفی نسبت به مولکولهای خشتی میدان های لیگاند قوی تری ایجاد می

کنند. ترتیب کاهش میدان لیگاندهای  $CO > H_2O > OH^-$  را چگونه توجیه می کنید؟

- (۱)  $OH^-$  پذیرنده  $\pi$  قوی و  $CO$  دهنده  $\pi$  قوی است (۲)  $H_2O$  و  $CO$  هر دو پذیرنده  $\pi$  قوی هستند  
 (۳)  $H_2O$  دهنده  $\pi$  قوی و  $CO$  پذیرنده  $\pi$  قوی است (۴)  $OH^-$  دهنده  $\pi$  قوی و  $CO$  پذیرنده  $\pi$  قوی است

۴۰- در کدام گونه شیمیایی زیر اثر یان- تله انتظار می رود؟

- (۱)  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  (۲)  $[MnBr_4]^{2-}$  (۳)  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  (۴)  $[Mn(urea)_6]^{3+}$

۴۱- جمله طیفی حالت پایه برای چه تعداد از یونهای زیر D است؟

$Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}$

- (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴) ۴

# شیمی معدنی

## کلید تست های فصل نهم

### نظریه های پیوند

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

سوال	جواب
۲۶	۴
۲۷	۴
۲۸	۴
۲۹	۴
۳۰	۱
۳۱	۱
۳۲	۳
۳۳	۴
۳۴	۱
۳۵	۱
۳۶	۴
۳۷	۴
۳۸	۴
۳۹	۴
۴۰	۴
۴۱	۴

سوال	جواب
۱	۲
۲	۲
۳	۴
۴	۲
۵	۴
۶	۴
۷	۳
۸	۴
۹	۴
۱۰	۴
۱۱	۴
۱۲	۲
۱۳	۱
۱۴	۳
۱۵	۲
۱۶	۱
۱۷	۱
۱۸	۴
۱۹	۴
۲۰	۱
۲۱	۴
۲۲	۳
۲۳	۳
۲۴	۱
۲۵	۱

# شیمی معدنی

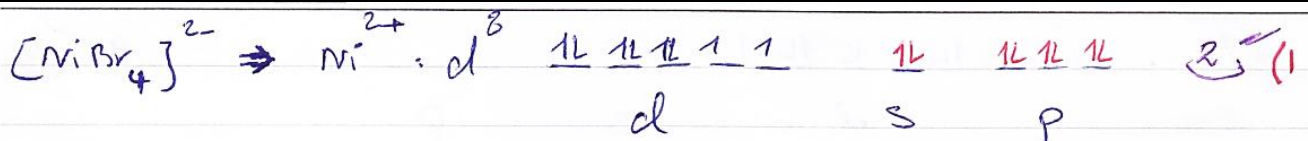
پاسخ تست های فصل نهم

## نظریه های پیوند

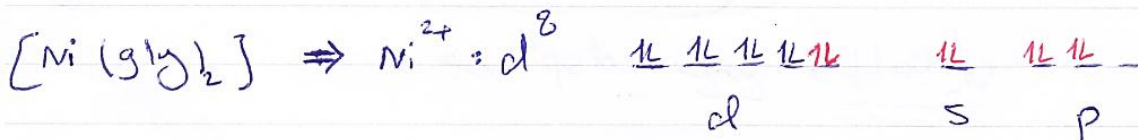
مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

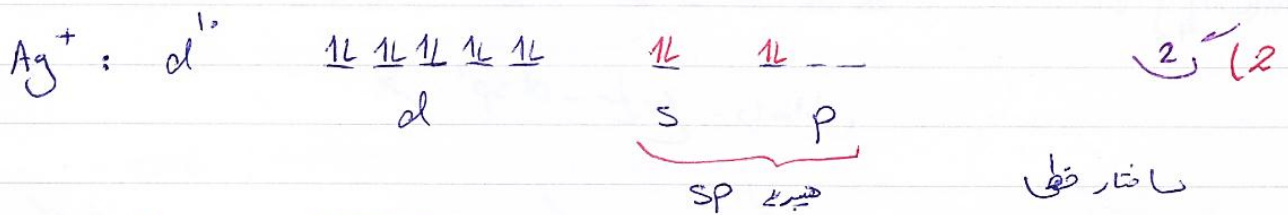


یا ایا مقناصلی - مجار و جی (با انزوان یان-نکرا)



هیبرید  $dsp^2$  - دیا مقناصلی - مربع ملح

لیاند تره صغین است و لیاند رلیو قضا است .



$$D_o = \frac{f}{g} \cdot \int_{\text{من}}^{\text{نقطه}} = 10 P_f$$

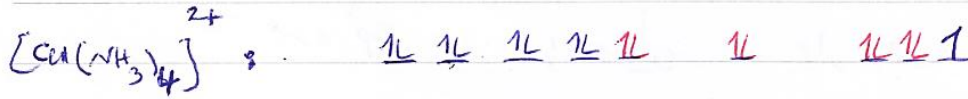
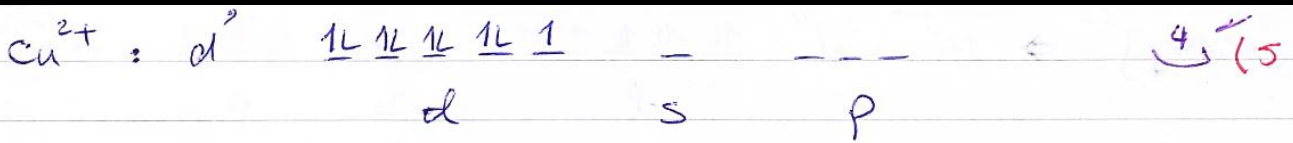
(3) با توجه به اینکه ترتیب نمره نزولاً به پایین مقدار

$D_o$  افزایش می یابد پس بزرگترین  $D_o$  مربوط به  $Ir^{3+}$

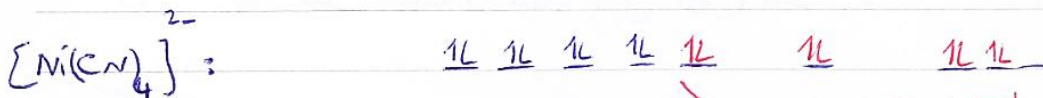
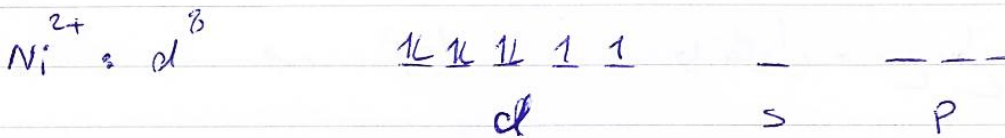
است و اولین نوسانه های 3 و 4 لیاند صغین گفته است که با توجه به دانه های

مسئله مقدار  $f$  برلی لیاند  $NH_3$  بزرگتر از  $d$  است .





هیبرید  $dsp^2$  - مربع در برابر قطبیت

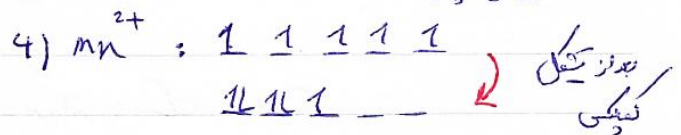
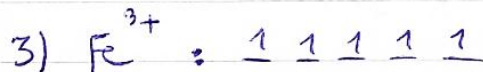
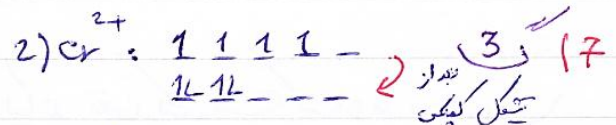
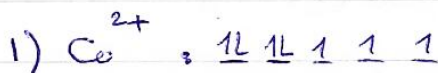


هیبرید  $dsp^2$  - مربع در برابر قطبیت

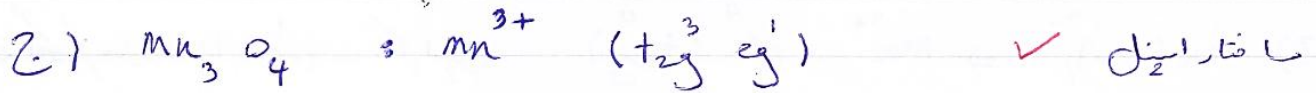
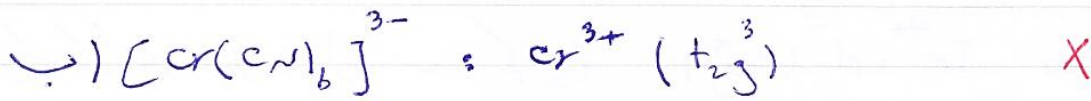
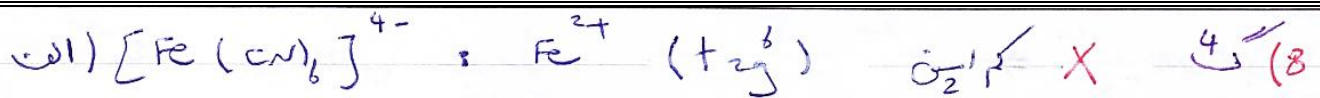
$CN^-$  با توجه به عدد اکسیدایشی، لیگاند متکیتری است پس بافت آنرا

4 (6)

$D_0$  می شود.



در فریون 2 و 4 جو/ لیگاندها میسر/ معنی هستند پس توانایی هفت کو/ اکسید/ طی/ یو/ مرکز را دارند اما در فریون اولی (یعنی  $CO_2$  و  $Cl^-$ ) لیگاندها هفت هستند در توانایی هفت کو/ اکسید/ حلال ندارند.



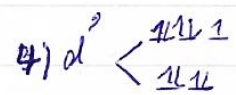
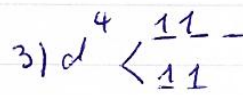
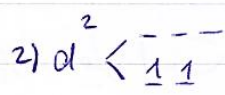
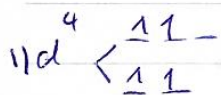
تست های ج و د اعزاف یا / - تکرار دارند.

9)  $4$  گ

10)  $4$  گ  $\checkmark$  معطر انزوی تمام ندرت ها در مذوبه است.

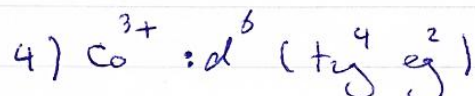
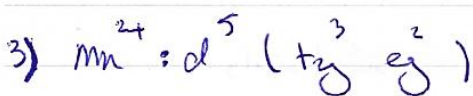
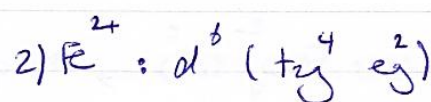
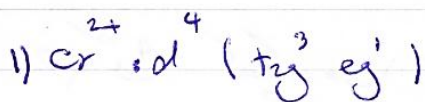
11)  $4$  گ

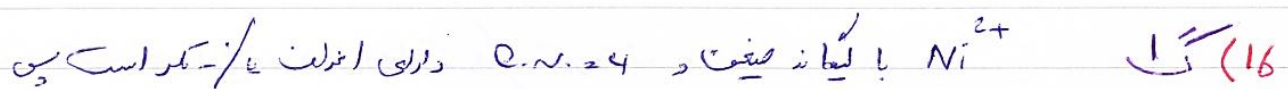
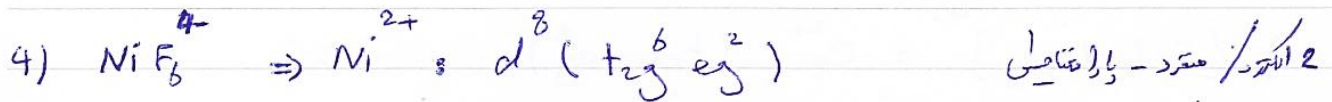
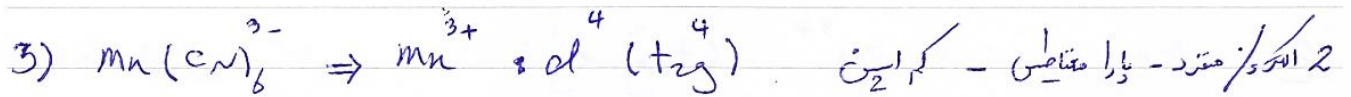
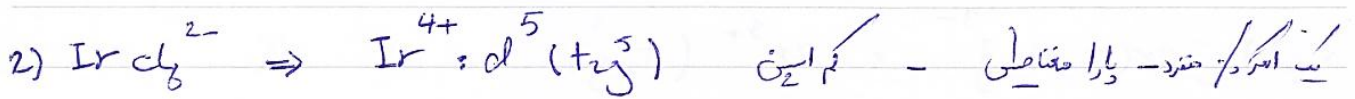
12)  $2$  گ  $\checkmark$  آرایش های الکترون در مدار  $d$  چهار وجهی کروی بر این هستند.



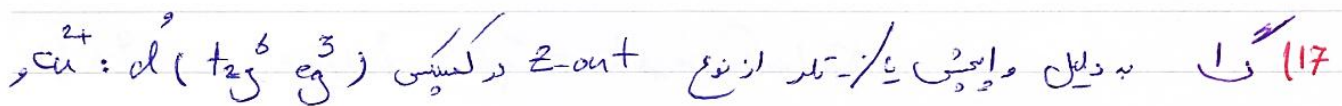
13)  $4$  گ  $\checkmark$   $Fe(CO)_5$  دارای ساختار دو محوری قطبی است.

14)  $3$  گ  $\checkmark$  این نوع فونتی مربوط به مدار  $d$  میباشند و جبهه است.





با مشارک چهار وجهی منتظم نیست.

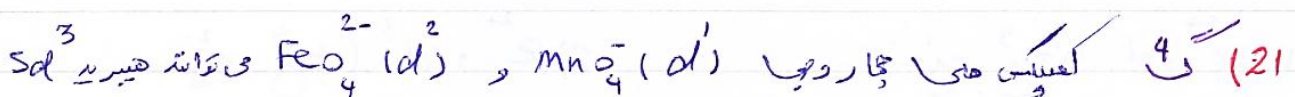


ناپاییداری کمپلکس حالت تکامل  $K_3$  کاهش می یابد.



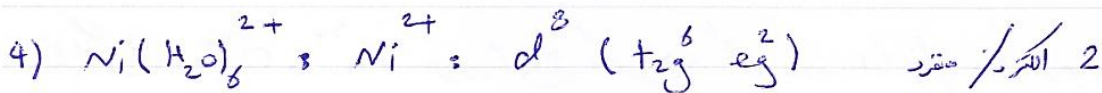
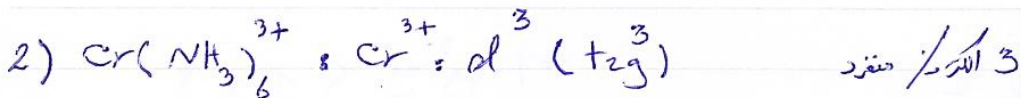
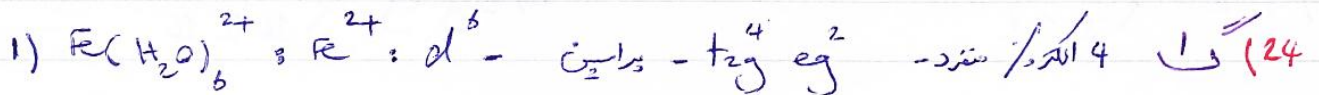
متقارن دارد و دیا متناهی است.

(19) ن

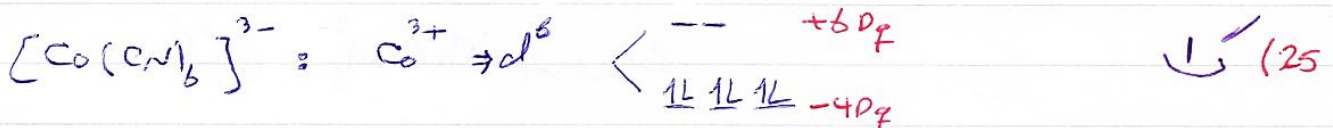


داشته باشند.



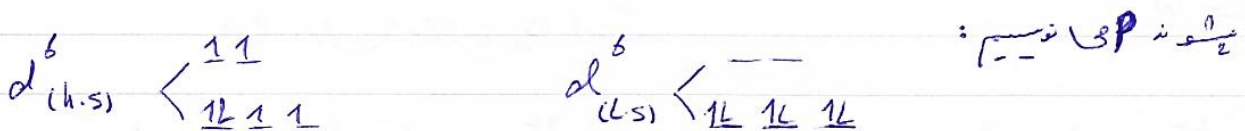


هرکدام که تعداد الکترون بیشتری داشته باشد ما/ ضرایب بیشتری دارد.



$$10Dq = D_o = 6 \times (-4Dq) + 0(+6Dq) = -24Dq$$

بدون  $P$  و آرایش الکترون کم این در بر این در مقایسه می کنیم و تقاضای انتظار به عدد/

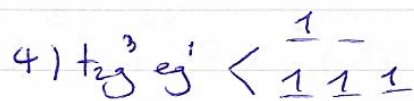
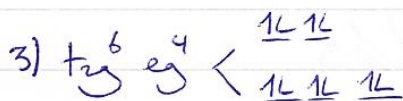
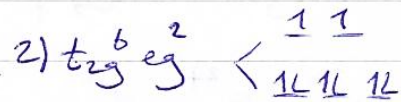
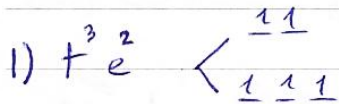


$$1P \qquad 3P \qquad \Rightarrow 3P - 1P = 2P$$

$$\Rightarrow Co^{3+} \Rightarrow D_o = 10Dq = -24Dq + 2P$$

26) 4 گانه و ابعادی یان-تیلر در ارایش هی که تعداد الکترون های فرد در آن کمتر از تعداد

منطبق هستند باشد ساده می شود.



27) 4 گانه

28) 4 گانه  $Cu^{3+}$  و  $Rh^{3+}$  هر دو ارایش الکترون  $d^6$  دارند اما چون  $Rh$  در جدول تناوبی زیر

کربن قرار گرفته است و  $Cu$  نیز یکاند قوی تری است مقدار CFSE برای

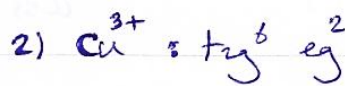
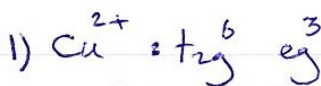
کلسی  $Rh(CN)_6^{3-}$  بیشتر می باشد.

29) 4 گانه

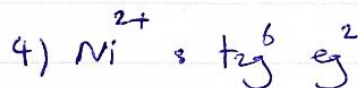
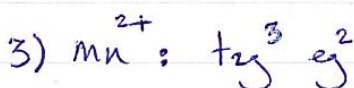
30) 4 گانه با توجه به یوز هی هم کرده ، هر کلام که در دوره بیشتر  $Cr$   $Mn$

$\rightarrow W$

باشد دارای بیشترین  $D_0$  است.



31) 4 گانه



32) 3 گانه

4 (33)

4 (34)

4 (35) گ براسا لسی استر و سیانیدها

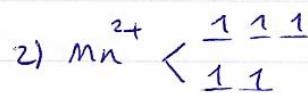
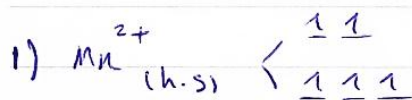
4 (36) چهاردها > هشتدها > یکج > مسطح مربع:  $10Dq = D$

4 (37) اوربیتال های  $t_{2g}$  و اوربیتال های منطبق بر تقارن (SALC)

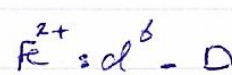
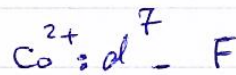
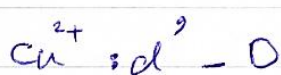
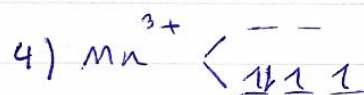
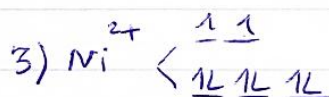
برای هیبریدای نیلایند.

4 (38) کمپلکس  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  با اولی  $d^6$  کم اسپین و اسپین بالا/تدریجی/مغز.

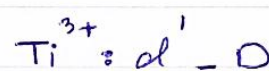
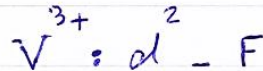
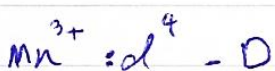
4 (39)



4 (40)



4 (41)



# شیمی معدنی

## فصل دهم:

### طیف های الکترونی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

## طیف های الکترونی کمپلکس های فلزهای واسطه

✓ یکی از ویژگی های جالب فلزهای واسطه این است که ترکیب های آنها معمولاً رنگی اند، در حالی که ترکیب های فلزهای گروه اصلی تقریباً بی رنگند. این مسئله با توجه به شکافتگی اوربیتال های d و امکان انتقال الکترون بین آنها قابل توجیه است.

✓ نور سفید گسترده ای از رنگ های متفاوت از قرمز کم انرژی با طول موج بلند تا بنفش پرانرژی با طول موج کوتاه را در بر می گیرد و چنانچه این رنگها به میزان درستی مخلوط شوند، نور سفید را تشکیل خواهند داد.

✓ نور سفید شامل سه رنگ اصلی قرمز، زرد و آبی است که از ترکیب دو به دوی آنها، سه رنگ فرعی بنفش، سبز و نارنجی به صورت زیر تولید می شوند:

سبز → زرد + آبی

نارنجی → قرمز + زرد

بنفش → آبی + قرمز

✓ بدین ترتیب در صفحه رنگارنگ، سبز بین رنگ های آبی و زرد قرار دارد و از ترکیب آن دو حاصل می شود، رنگ نارنجی بین رنگ های قرمز و زرد و رنگ بنفش نیز بین رنگ های آبی و قرمز قرار گرفته است.

✓ در این صفحه رنگ ارغوانی به عنوان یک رنگ غیرطیفی تلقی شده است زیرا از ترکیب دو رنگ تکفام (monochromatic) قرمز و بنفش حاصل می شود.

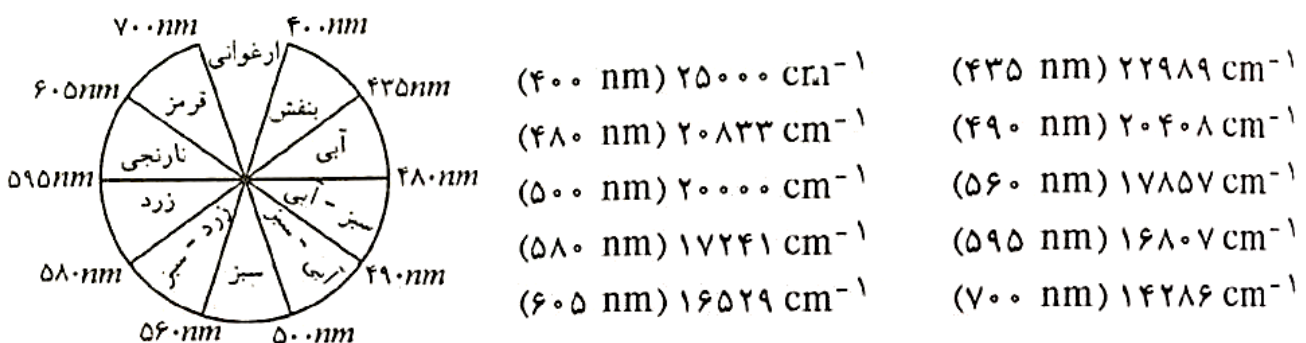
**نکته:** اگر جسمی تمام رنگها را جذب کند سیاه، اگر تمام رنگها را منعکس و منتشر کند سفید و چنانچه قسمتی از رنگها را بطور انتخابی جذب کند رنگی به نظر خواهد رسید.

**نکته مهم:** در اجسام رنگی، رنگ نشر شده مکمل رنگ جذب شده است. اساساً دو یا چند رنگ، در صورتی مکمل یکدیگرند که اگر با هم مخلوط شوند رنگ سفید را ایجاد نمایند. در این صورت اگر یکی از آن رنگها جذب شود (رنگ

جذب شده)، رنگ دیگر (رنگ منتشر شده که مکمل رنگ جذب شده است) ظاهر خواهد شد. به بیان دیگر هر ماده جذب کننده نور، به رنگی دیده می شود که آن رنگ، مکمل رنگ هایی است که از نور سفید جذب شده اند.

برای مثال: رنگ های زرد و آبی مکمل یکدیگرند و چنانچه ماده ای از نور سفید، رنگ آبی را جذب کند، به رنگ زرد دیده می شود و بالعکس. در مثال دیگر، اگر کمپلکسی به رنگ سبز دیده شود، این بدان معنی است که یکی از این دو مورد روی داده است: همه رنگ های نور سفید، بجز رنگ سبز جذب شده اند و تنها رنگ سبز عبور کرده است و یا رنگ های بنفش، قرمز و نارنجی جذب شده اند و رنگ های آبی، سبز و زرد عبور کرده اند و ترکیب این سه رنگ (و یا رنگ وسط آنها) که رنگ سبز است مشاهده شده است. رنگ آبی پررنگ محلول ترکیبات مس (II) که شامل یون  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  است نیز در نتیجه جذب نور حدوداً بین  $1000 - 560 \text{ nm}$  است که در ناحیه زرد تا مادون قرمز طیف می باشد و رنگ آبی مشاهده شده مکمل رنگ جذب شده است.

❖ البته همیشه امکان پیش بینی ساده رنگ ترکیبات کمپلکس از روی طیف های الکترونی آنها میسر نیست زیرا بسیاری از طیف ها شامل دو یا چند نوار جذبی با انرژی ها و شدت های مختلف هستند و رنگ مشاهده شده حاصل رنگی است که بعد از چندین جذب از نور سفید باقی می ماند.



صفحه رنگارنگ - گستره طول موج (400nm - 700nm) و عدد موج (25000 cm<sup>-1</sup> - 14286 cm<sup>-1</sup>)

رنگ های متفاوت که نور سفید را تشکیل می دهند (ناحیه مرئی تابش الکترومغناطیس)

$$\lambda = 400 \text{ nm} = 400 \times 10^{-7} \text{ cm} \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{(400 \times 10^{-7}) \text{ cm}} = 25000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 700 \text{ nm} = 700 \times 10^{-7} \text{ cm} \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{(700 \times 10^{-7}) \text{ cm}} = 14286 \text{ cm}^{-1}$$

گستره نور مرئی

### رنگهای جذب و منتشر شده و طول موج رنگ جذب شده (برحسب nm)

طول موج رنگ جذب شده	رنگ منتشر شده	رنگ جذب شده
400-435	زرد - سبز	بنفش
435-480	زرد	آبی
480-490	نارنجی	سبز-آبی
490-500	قرمز	آبی - سبز
500-560	ارغوانی	سبز
560-580	بنفش	زرد - سبز
580-595	آبی	زرد
595-605	سبز-آبی	نارنجی
605-700	آبی - سبز	قرمز

**نکته:** در کمپلکس های فلزهای واسطه دو نوع عمده انتقال الکترونی وجود دارد که مشاهده آنها با روش های طیف بینی

امکان پذیر است. این دو نوع انتقال (جهش الکترونی) عبارتند از: جهش های الکترونی d-d و جهش های انتقال بار.

### جهش های الکترونی d-d

✓ جهش های الکترونی d-d کمپلکس های فلزهای واسطه که در بسیاری از موارد منجر به تنوع رنگ در این کمپلکس ها

است، از جمله شواهد تجربی شکافتگی اوربیتال های d و نظریه میدان بلور محسوب می شود.

- ✓ از آنجا که انرژی این نوارها به وسیله قدرت میدان لیگاند مشخص می شود و با تعویض لیگاندهای سری اسپکتروشیمیایی در کمپلکس ها جابجا می شوند، آنها را بطور معمول نوارهای میدان لیگاند (LF) نیز می نامند.
- ✓ اگر شکافتگی اوربیتال های d کم باشد، نوارهای جذبی d-d در ناحیه زیر قرمز نزدیک و چنانچه شکافتگی زیاد باشد در ناحیه فرابنفش ظاهر می شوند اما بطور معمول این نوارها در گستره مرئی رویت می شوند.
- ✓ براساس نظریه میدان بلور، جهش های الکترونی d-d بین اوربیتال های اتم مرکزی انجام می گیرد و تعداد نوارهای جذبی و انرژی آنها از روی تعداد الکترون های d، قدرت و تقارن میدان بلور مشخص می شود.
- ✓ نوارهای مربوط به این جهش ها به ندرت خیلی قوی هستند (  $\epsilon \approx 10-100$  ) زیرا از نظر قاعده لاپورت (تقارن) مجاز نیستند و بنابراین شدت کمی دارند اما با این وجود تنوع رنگ های زیبای بیشتر کمپلکس های فلزهای واسطه ناشی از این نوارهاست.
- ✓ اگر این جهش ها از نظر قاعده اسپین نیز غیرمجاز باشند یعنی انتقال الکترون همراه با تغییر اسپین صورت پذیرد، شدت خیلی پائین می آید.

**نکته مهم:** جهش های الکترونی d-d برای آرایش های الکترونی  $d^0$  و  $d^{10}$  انتظار نمی رود.

### جهش های الکترونی انتقال بار (CT)

- نوارهای انتقال بار، در ساده ترین بیان، انتقال الکترون از یک اتم به اتم دیگر دارند و موجب تغییر مکان مرکز الکتریکی مولکول می شوند.
- این جهش ها از نظر قاعده تقارن (و اسپین) مجازند و در مقایسه با نوارهای میدان لیگاند دارای شدت جذب بالایی هستند و چنانچه در گستره مرئی روی دهند رنگ شدید کمپلکس (مانند  $MnO_4^-$ ) را موجب می شوند. بنابراین گاهی



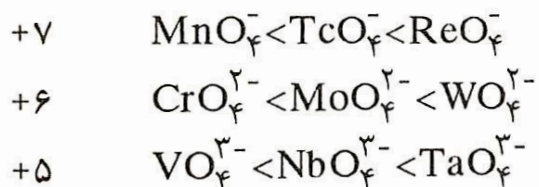
اوقات منشأ رنگ کمپلکسها به وسیله نوارهای انتقال بار قابل توجه است اما این نوارها بطور معمول در گستره فرابنفش ظاهر می شوند.

## جهش های الکترونی انتقال بار به سه دسته طبقه بندی می شوند:

### ۱- جهش های الکترونی انتقال بار لیگاند به فلز (LMCT)

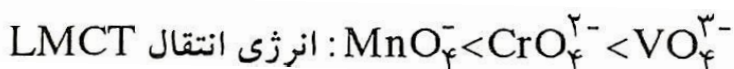
- این نوع جهش الکترونی شامل انتقال بار از لیگاند به فلز است. به عبارت دقیق تر انتقال الکترون از یک اوربیتال مولکولی پر و کم انرژی که عمدتاً خصلت لیگاند را دارد (اوربیتال های مولکولی پیوندی  $\sigma$  یا  $\pi$ ) به یک اوربیتال مولکولی خالی و دارای انرژی بیشتر که عمدتاً خصلت فلز را دارد (اوربیتال های مولکولی غیر پیوندی یا ضد پیوندی) صورت می گیرد.
- تراکسوآنیون های فلزهایی با اعداد اکسایش بالا (که ساختار چهاروجهی نیز دارند) آشناترین نمونه از نوارهای جذبی LMCT را پدید می آورند. از آنجا که تعداد الکترون های موجود در اوربیتال های d فلز در حالت های اکسایش بالا، کم است (آرایش الکترونی بسیاری از آنها  $d^0$  است) تراز پذیرنده در دسترس و دارای انرژی پایین است.
- روند مشاهده شده در انرژی LMCT بصورت زیر است:

#### عدد اکسایش



- در کمپلکس های ذکر شده، از آنجا که فلز مرکزی در تراز d خود الکترون ندارد (آرایش الکترونی  $d^0$ ) جهش الکترونی d-d انجام نمی گیرد و تنها نوار انتقال بار LMCT وجود دارد. در این حالت چنانچه کمپلکس رنگی باشد، رنگ آن ناشی از وقوع انتقال بار در ناحیه مرئی است. برای مثال یون پرمنگنات  $\text{MnO}_4^-$  شدیداً ارغوانی است زیرا یک

جذب قوی شامل انتقال بار از اوربیتال های مشتق شده از اوربیتال های p پراکسیژن به اوربیتال های خالی مشتق شده از اوربیتال های d منگنز (VII) در ناحیه مرئی به وقوع می پیوندد. در این کمپلکس ها، افزایش عدد اکسایش فلز مرکزی، تمایل آن را برای پذیرش الکترون (در مفهوم جهش الکترونی) زیادتر کرده و انرژی انتقال LMCT را کاهش می دهد. به همین دلیل یون های  $MnO_4^- (+7)$  و  $CrO_4^{2-} (+6)$  رنگی هستند و انتقال LMCT در آنها در ناحیه مرئی اتفاق می افتد اما یون وانادات  $VO_4^{3-} (+5)$  بی رنگ است و انتقال بار LMCT در آن در ناحیه پرانرژی ماوراءبنفش اتفاق می افتد.



• در صورتی که لیگاندهای یک کمپلکس دارای جفت الکترون های تنها با انرژی به نسبت بالا باشند (مانند گوگرد و سلنیوم) و یا فلز دارای اوربیتال های خالی با سطح انرژی پائین باشد، نوارهای انتقال بار در گستره مرئی طیف دیده می شود. برای مثال:

➤ رنگ مربوط به رنگدانه ها نظیر  $CdS (d^{10})$ ، از جهش انتقال بار  $Cd^{2+} (5s) \rightarrow S^{2-} (\pi)$  ناشی می شود.

➤ رنگ قرمز  $HgS$  مربوط به انتقال بار  $Hg^{2+} (6s) \rightarrow S^{2-} (\pi)$  است.

➤ گِل آخری و گِل زرد، اکسیدهای آهنی هستند که رنگ آنها ناشی از انتقال بار  $Fe (e_g^*, 3d) \rightarrow O^{2-} (\pi)$  است.

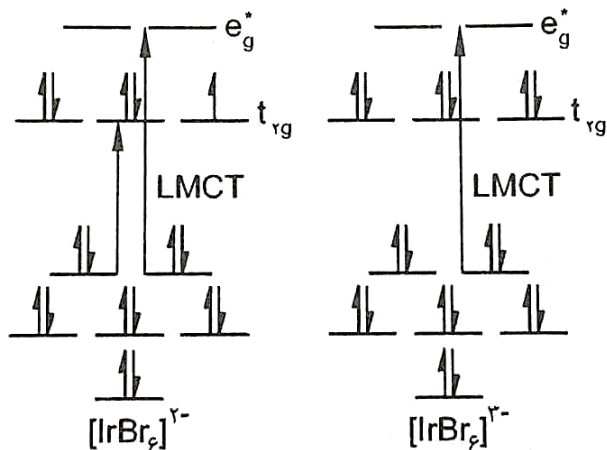
• کمپلکس های یون هالید نیز نوارهای انتقال بار را نشان می دهند. برای مثال دو کمپلکس هشت وجهی  $[IrBr_6]^{2-} (d^5)$  و  $[IrBr_6]^{3-} (d^6)$  را در نظر بگیرید:

➤ برای  $[IrBr_6]^{2-}$ ، دو پیک نزدیک ۶۰۰ nm و ۲۷۰ nm ظاهر می شود. پیک با انرژی کمتر و طول موج بلندتر به

انتقال الکترون به سطح  $t_{2g}$  و پیک با انرژی بیشتر و طول موج کوتاهتر به انتقال الکترون به سطح  $e_g^*$  نسبت داده

می شود.

➤ در کمپلکس  $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ ، سطوح  $t_{2g}$  پر می شوند و تنها جذب مربوط به انتقال بار به سطح  $e_g^*$  میسر است در نتیجه فقط یک جذب قوی نزدیک  $250 \text{ nm}$  دیده می شود که مطابق با انتقال بار به  $e_g^*$  است.

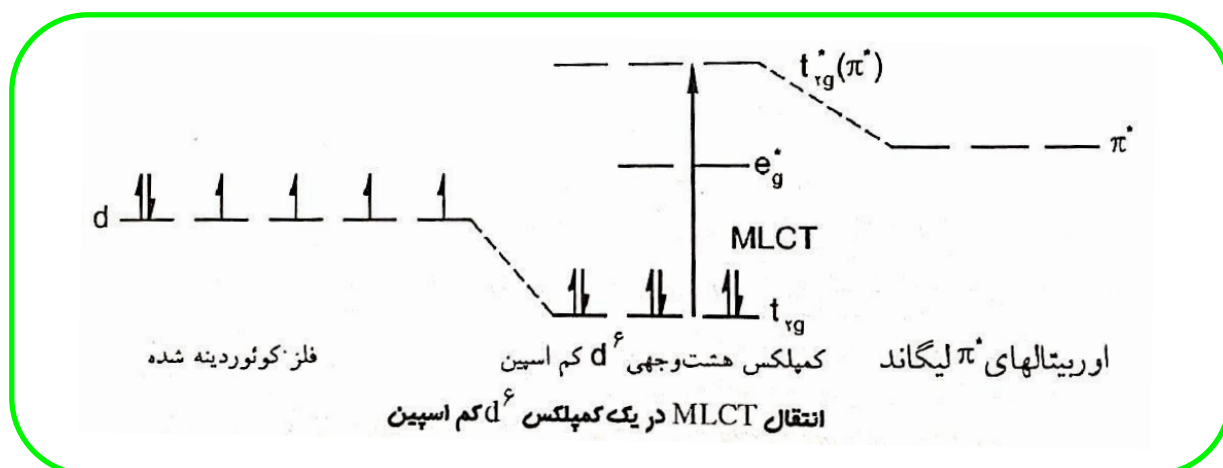


هر دو کمپلکس آرایش کم اسپین دارند.  
(انتقال بار لیگاند به فلز)

## ۲- جهش های الکترونی انتقال بار فلز به لیگاند (MLCT)

❖ این نوع جهش الکترونی شامل انتقال بار از فلز به لیگاند است و زمانی روی می دهد که فلز اوربیتال های پر و لیگاند اوربیتال های خالی با انرژی پائین مانند اوربیتال  $\pi^*$  در  $\text{CO}$ ،  $\text{CN}^-$ ، بی پیریدین، فناترولین (لیگاندهای پذیرنده  $\pi$ )، دی تیولن  $\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2$  و برخی از لیگاندهای آروماتیک داشته باشد.

❖ در این حالت، انتقال الکترون از اوربیتال های مولکولی غیر پیوندی یا ضد پیوندی که عمدتاً روی فلز مرکزی مستقر می باشند به اوربیتال های مولکولی ضد پیوندی که بطور عمده روی لیگاندها مستقرند صورت می پذیرد. شکل زیر این پدیده را برای یک کمپلکس  $d^6$  کم اسپین نشان می دهد.



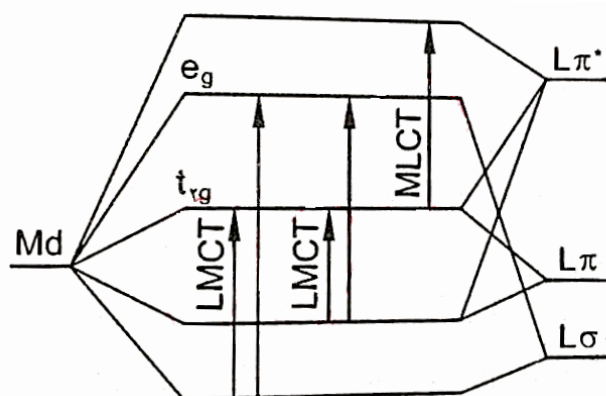
❖ در این مورد نیز، تمایل اتم مرکزی به کاهش بار الکتریکی منفی خود و انتقال آن به لیگاندها، انرژی اینگونه جهش های الکترونی را رقم می زند. برای مثال در کمپلکس  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  این جهش در ناحیه مرئی اتفاق افتاده و رنگ کمپلکس بخاطر نوار MLCT اش نارنجی است.

❖ تعیین نوع انتقال بار در یک کمپلکس همیشه مسأله ساده ای نیست و گاهی اوقات در طیف الکترونی برخی از کمپلکس ها یک سری پیک های جذبی در هم رفته در ناحیه مرئی و همچنین ناحیه فرابنفش مشاهده می شود و در چنین حالتی انتقالات d-d ممکن است کاملاً محو شوند.

**نکته:** این نوع جهش الکترونی را براساس نظریه میدان بلور، نمی توان توجیه نمود اما براساس نظریه اوربیتال مولکولی و همچنین با در نظر گرفتن امکان تشکیل پیوند  $\pi$  بین لیگاندها و اتم مرکزی، می توان آنها را به وضوح توجیه کرد.

### ۳- جهش های الکترونی انتقال بار از لیگاند به لیگاند (LLCT)

✓ در این نوع جهش، انتقال الکترون از یک اوربیتال در یک لیگاند به اوربیتال دیگری در همان لیگاند (مانند  $SCN^-$ ) صورت می گیرد و معمولاً با جذب انرژی در ناحیه فرابنفش اتفاق می افتد. در شکل زیر انواع جهش های انتقال بار نشان داده شده است.



خلاصه ای از انتقال های الکترونی از نوع انتقال بار در یک کمپلکس هشت وجهی.

✓ فرآیند انتقال بار بطور معمول به اکسایش و یا کاهش دائمی منجر نمی شود ولی برای مثال در سری یون های  $[CuCl_4]^{2-}$ ،  $[CuBr_4]^{2-}$  و  $[CuI_4]^{2-}$  جذب مربوط به انتقال بار  $Cu(II) \rightarrow X^-$  به ترتیب در طول موج های بلندتری اتفاق می افتد و در مورد یون  $[CuI_4]^{2-}$  به دلیل تمایل شدید یون  $I^-$  به کاهش، این فرآیند برگشت ناپذیر است.

**نکته مهم:** به همین ترتیب یون  $[FeF_6]^{3-}$  بی رنگ است و با جانشین کردن هالوژن های سنگین تر، رنگی می شود، یون  $[FeCl_6]^{3-}$  زرد و یون  $[FeBr_6]^{3-}$  قهوه ای است.

✓ در یون ناپایدار  $[FeI_6]^{3-}$  با کاهش  $Fe^{3+}$  به وسیله یون  $I^-$ ، ید آزاد می شود.

✓ یون  $Fe^{3+}$  در این کمپلکس ها دارای آرایش الکترونی  $d^5$  پراسپین است و در میدان هشت وجهی کلیه جهش های الکترونی d-d برای آن از نظر اسپین غیرمجازند و انتظار می رود یون های بالا بی رنگ باشند. اما نوارهای انتقال بار LMCT (جهش الکترون از اوربیتال های پر شده لیگاند به اوربیتال های خالی فلز) وجود دارند.

✓ در یون  $[FeF_6]^{3-}$  انتقال بار از  $Fe(III) \rightarrow F^-$  ناحیه فرابنفش صورت می گیرد و به همین دلیل این یون بی رنگ است.

✓ در یون های  $[FeCl_6]^{3-}$  و  $[FeBr_6]^{3-}$  این انتقال در گستره مرئی صورت می پذیرد (چون انتقال بار از  $Cl^-$  و  $Br^-$  به  $Fe(III)$  راحت تر است) و به همین دلیل این یون ها رنگی اند.

✓ انتقال بار از  $I^-$  به  $Fe(III)$  بسیار راحت و با انرژی کم انجام می شود و منجر به کاهش  $Fe(III)$  و آزاد شدن  $I_2$  می شود.

### قواعد گزینش و شدت جذب

➤ جذب تابش الکترومغناطیس در مورد جهش های دوقطبی با تغییر ممان دوقطبی الکتریکی مولکول و در مورد جهش های دوقطبی مغناطیسی با تغییر ممان دوقطبی مغناطیسی مولکول همراه است. نوارهای جذبی در مورد ترکیب های فلزهای واسطه که بطور معمول با آنها سر و کار داریم از نوع جهش های دوقطبی الکتریکی و در مورد ترکیب های خاک های کمیاب از نوع دوقطبی مغناطیسی اند.

➤ بطور کلی در انواع جهش های حالت های پایه و برانگیخته باید از شرایط معینی پیروی کنند که این شرایط قاعده های گزینش یا انتخاب نامیده می شوند.

➤ در صورت تبعیت از قاعده های انتخاب، جهش انجام شده مجاز و شدت (احتمال وقوع) آن زیاد است و در صورت عدم تبعیت از چنین قاعده هایی، جهش غیرمجاز و شدت آن پائین (بطور معمول کمتر از  $1 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) است.

➤ برای جهش های الکترونی (از نوع جهش های دوقطبی الکتریکی) دو قاعده گزینش اسپین و تقارن حاکم هستند:

### ۱- قاعده گزینش اسپین

✓ براساس این قاعده، تنها آن دسته از جهش های الکترونی مجازند که انتقال الکترون در آنها، بدون تغییر اسپین آن صورت گیرد و چندگانگی اسپین کل  $(2S+1)$  ضمن جهش تغییر نکند. به بیان دیگر، جهش الکترونی تنها بین دو حالت انرژی که چندگانگی اسپین آنها برابر باشد مجاز است  $(\Delta S=0)$ ، بنابراین جهش های یکتایی به یکتایی، دوتایی به دوتایی، سه تایی به سه تایی و... مجاز بوده و جهش های یکتایی  $(S=0)$  به سه تایی  $(S=1)$ ، چهار تایی به دوتایی و... غیرمجازند. برای مثال در کمپلکس  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  جهش بین حالت های  $^4\text{A}_{2g}$  و  $^4\text{T}_{2g}$  مجاز و جهش بین حالت های  $^4\text{A}_{2g}$  و  $^2\text{E}_{2g}$  غیرمجاز است.

✓ جفت شدن اسپین - اوربیت در بعضی موارد مکانیسمی برای نقض قاعده گزینش اسپین فراهم می نماید و موجب مشاهده انتقالات اسپین غیرمجاز می شود. شدت چنین پیک هایی معمولاً بسیار کم و در حدود  $0.01$  تا  $0.0001$  شدت انتقالات مجاز است. برای مثال تمام جهش های طیف مرئی کمپلکس های پراسپین  $\text{Mn}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  (با آرایش الکترونی  $d^5$  پراسپین) از نظر اسپین ممنوع اند و نوارهای فوق العاده ضعیف اند  $(\epsilon \approx 0.04 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$  و به همین دلیل نمک های  $\text{Mn}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  رنگ پریده اند.

✓ جفت شدن اسپین - اوربیت در اتم های سنگین و میدان قوی در مقایسه با اتم های سبک قوی تر است و از این رو نوارهای غیرمجاز از نظر اسپین در آنها شدت پیدا می کند (بیشتر اوقات نقض قاعده گزینش اسپین به وسیله جفت شدن اسپین - اوربیت را اثر اتم سنگین می نامند).

## ۲- قاعده گزینش تقارن یا لاپورت

❖ براساس این قاعده، در کمپلکس هایی که مرکز تقارن دارند تنها جهش های زوج به فرد ( $g \rightarrow u$ ) و یا فرد به زوج ( $u \rightarrow g$ ) مجازند و جهش های  $g \rightarrow g$  و یا  $u \rightarrow u$  غیرمجازند. به عبارت دیگر در یک مولکول یا یون دارای مرکز تقارن، تنها جهش هایی مجازند که با تغییر در پاریته همراه باشند.

❖ جهش های الکترونی  $d-d$  از قاعده لاپورت پیروی نمی کنند، زیرا اوربیتال های  $d$  نسبت به مرکز تقارن از نوع  $g$  اند و جهش های  $g \leftrightarrow g$  غیرمجازند، به همین دلیل شدت نوارهای جذبی آنها ( $10^0 < \epsilon < 10^5$ ) در مقایسه با جهش های الکترونی مجاز  $\epsilon$  حدود  $10^4$  یا کمتر، پائین است.

❖ قاعده لاپورت به اندازه قاعده گزینش اسپین دقیق و جدی نیست، تا حدودی به این دلیل که مکانیسم های غلبه بر آن مؤثرند.

**نکته مهم:** در کمپلکس های چهاروجهی که مرکز وارونگی ندارند، دسته بندی  $g$  و  $u$  کاربردی ندارد. در این کمپلکس ها اختلاط اوربیتال های  $p$  و  $d$ ، قاعده لاپورت را تضعیف کرده و جهش های  $d-d$  در آنها شدیدترند. به همین دلیل کمپلکس های چهاروجهی اغلب جذب های قویتری را نسبت به کمپلکس های هشت وجهی با همان فلز و در همان حالت اکسایش دارند.

**نکته:** در کمپلکس های هشت وجهی از آنجا که اوربیتال های  $p$  و  $d$  به ترتیب از نوع  $g$  و  $u$  هستند اختلاط آنها امکان پذیر نیست.

❖ قاعده لاپورت در کمپلکس های هشت وجهی، به دلیل مکانیسم ارتعاشی - الکترونی (vibronic) تضعیف می شود.

ارتعاش های نامتقارن متفاوت یک کمپلکس هشت وجهی می تواند مرکز تقارن هشت وجهی را از بین برده و

جهش هایی را که از نظر قاعده لاپورت غیرمجازند، مجاز سازد. در واقع یک جهش الکترونی خالص  $g \leftrightarrow g$  ممکن

است غیرمجاز باشد، اما اگر آن را با یک جهش ارتعاشی دارای تقارن  $u$  جفت کنیم، این جهش به دلیل جفت شدن

ارتعاشی - الکترونی ممکن است مجاز شود. جهش های ارتعاشی - الکترونی اگرچه ضعیف اند، اما مشاهده می شوند.

تعداد مولکول هایی که در لحظه کنفورماسیون نامتقارن دارند تنها کسر کوچکی از کل مولکول ها خواهد بود.

**نکته:** لازم به ذکر است، جهش های انتقال بار از دید قواعد گرینش کاملاً مجازند و به همین علت نوارهای آنها بسیار

شدید است. به این ترتیب، دامنه بسیار وسیعی از شدت ها برای نوارهای الکترونی مشاهده می شود. ضعیف ترین این

نوارها، آنهایی هستند که از نظر هر دو قاعده گرینش اسپین و لاپورت غیرمجازند و قویترین نوارها آنهایی هستند که از

نظر هر دو قاعده مجازند.

ε (ضریب جذب مولی):

انتقال بار مجاز <	کمپلکس های مربع مسطح ممنوع از نظر <	ممنوع از نظر لاپورت <	یونهای $d^5$ ممنوع از
از نظر لاپورت	لاپورت، مجاز از نظر اسپین مانند	مجاز از نظر اسپین مانند	نظر لاپورت ممنوع
مانند $MnO_4^-$	$Ni(CN)_4^{2-}$	$[Ni(OH_2)]^{2+}$	از نظر اسپین مانند
			$[Mn(OH_2)_6]^{2+}$
	افزایش شدت جهش الکترونی		



ضرایب جذب مولی ( $\epsilon$ ) برای انواع متفاوت انتقالهای الکترونی مشاهده شده در کمپلکسها

نوع انتقال	$\epsilon$ [ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	کمپلکسها
اسپین غیرمجاز (لاپورت غیرمجاز)	$10^{-3} - 1$	کمپلکسهای هشت وجهی یون های $d^5$ مانند $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
اسپین مجاز (لاپورت غیرمجاز)	$1 - 10$	کمپلکسهای هشت وجهی مانند $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
	$10 - 10^2$	برخی از کمپلکسهای مسطح مربعی مانند $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
	$10^2 - 10^3$	کمپلکسهای شش کوئوردینانسی با تقارن پائین، کمپلکسهای مسطح مربعی بویژه با لیگاندهای آلی
اسپین مجاز (لاپورت مجاز)	$10^2 - 10^3$	نوارهای انتقال بار فلز به لیگاند در مولکولهایی با لیگاندهای غیراشباع
	$10^2 - 10^4$	کمپلکسهای بالیگاندهایی مانند acac و یا لیگاندهایی با اتمهای P و As... به عنوان اتم دهنده
	$10^3 - 10^6$	نوارهای انتقال بار، انتقالات در گونه های آلی

### انرژی جمله های طیفی

✓ در تفسیر طیف الکترونی کمپلکس های ترم های طیفی یون آزاد و ترتیب انرژی آنها الزامی است. ترم های طیفی آرایشی

الکترونی  $d^2$  ( $\text{Ti}^{2+}$ ):  $^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$  می باشند و طبق قواعد هوند ترم حالت پایه  $^3F$  است.

✓ اتکا به قواعد هوند برای پیش بینی ترم حالت پایه معقول است ولی این قواعد برای پیش بینی ترتیب ترم هایی با انرژی

بالا تر قابل اطمینان نیستند. براساس این قواعد ترتیب زیر برای انرژی ترم های آرایش الکترونی  $d^2$  پیش بینی می شود:

$$^3F < ^3P < ^1G < ^1D < ^1S$$

ولی ترتیب تجربی مشاهده شده به صورت مقابل است:

$$^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$$

✓ انرژی جمله های طیفی مربوط به یک آرایش الکترونی، به دلیل دافعه کوئلی بین الکترون ها متفاوت است. انرژی های دافعه بین الکترونی را می توان به وسیله یک ردیف انتگرال های پیچیده بیان کرد. این انتگرال ها بطور ساده تر برحسب فقط سه پارامتر A، B و C که پارامترهای راکاه نامیده می شوند بیان می گردند. انرژی هر جمله طیفی را که از یک آرایش الکترونی ناشی می شود، می توان به صورت ترکیب خطی از سه پارامتر راکاه بیان کرد.

✓ بررسی آرایش  $d^2$  نشان می دهد که:

$$E(^1S) = A + 14B + 7C$$

$$E(^1G) = A + 4B + 2C$$

$$E(^3P) = A + 7B$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C$$

$$E(^3F) = A - 8B$$

مقادیر A، B و C را می توان به کمک تطبیق این روابط با انرژی های تجربی جمله های طیفی به دست آورد.

**نکته مهم:** از آنجا که هر سه پارامتر راکاه مثبت اند (چون معرف دافعه هستند) و با در نظر داشتن اینکه  $4B \approx C$  است

ترتیب انرژی ترم های مربوط به آرایش  $d^2$  به صورت  $^1S < ^1G < ^3P < ^1D < ^3F$  است.

✓ از آنجا که پارامتر A در تمام جملات مشترک است، تفاوت های انرژی بین ترم های طیفی تنها وابسته به پارامترهای B و

C است. از طرف دیگر، فاصله انرژی بین ترم هایی که ماکزیمم چندگانگی را دارند تنها تابعی از پارامتر B است،

بطوری که در آرایش  $d^2$  اختلاف انرژی دو ترم  $^3P$  و  $^3F$  برابر  $15B$  است  $(E(^3P) - E(^3F) = 15B)$ . در آرایش های

الکترونی  $d^3$ ،  $d^7$  و  $d^8$  نیز اختلاف بین دو حالت با ماکزیمم چندگانگی (ترم های F و P) برابر  $15B$  است.

✓ پارامترهای راکاه از این نظر مهم هستند که انرژی همه ترم های طیفی ممکن برای یک آرایش الکترونی معین را

جمع بندی می کنند. این پارامترها بیان کمی ایده های موجود در قواعد هوند هستند و به دلیل اینکه انحراف از این قواعد

را نیز به حساب می آورند، از کارایی بیشتری نسبت به قواعد هوند برخوردارند.

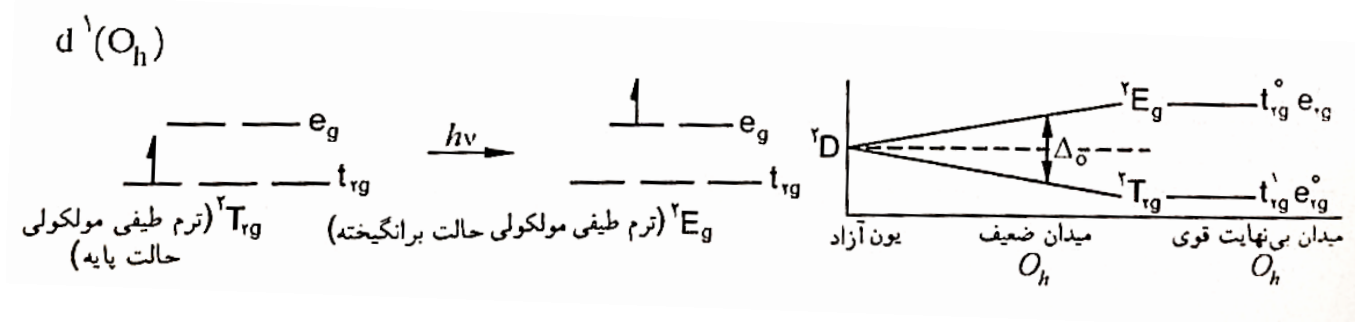
## ترم های طیفی مولکولی

❖ یک کمپلکس هشت وجهی از یک یون فلز واسطه را که دارای یک الکترون  $d$  است (مانند  $(Ti(H_2O)_6)^{3+}$ ) در نظر بگیرید. ترم طیفی حالت پایه یون آزاد با آرایش الکترونی  $d^1$  بصورت  ${}^2D$  است. در کمپلکس هشت وجهی نماد ترم طیفی  ${}^2D$  به ترم های طیفی مولکولی  ${}^2E_g$  و  ${}^2T_{2g}$  شکافته می شود زیرا اوربیتال های  $d$  در چنین میدانی به اوربیتال های  $t_{2g}$  و  $e_g$  تقسیم می شوند و آرایش الکترونی حالت های پایه و برانگیخته به ترتیب بصورت  $t_{2g}^1 e_g^0$  و  $t_{2g}^0 e_g^1$  می باشد. از آنجا که در مولکول ها و کمپلکس ها نیز، اوربیتال های تک الکترونی با همان نماد اوربیتالی نشان داده می شوند و در مورد ترم های طیفی مولکولی از حروف بزرگ استفاده می شود، این آرایش ها به ترتیب به حالت های  ${}^2E_g$  و  ${}^2T_{2g}$  تعلق دارند.



❖ در ترم های طیفی مولکولی، بالاوند سمت چپ چندگانگی اسپین است و حرف لاتین معرف گونه تقارنی حالت کلی اوربیتال است. بطوری که سطوحی که فقط یک حالت دارند (همترازی یگانه) با نماد  $A$ ، سطوحی که دو حالت هم ارز دارند (همترازی دوگانه) با نماد  $E$  و سطوحی که سه حالت هم ارز دارند (همترازی سه گانه) با نماد  $T$  نمایش داده می شوند. در میدان هشت وجهی، به دلیل وجود مرکز تقارن، زیروند  $g$  به حالت ها اضافه می شود.

**نکته مهم:** لازم به ذکر است تعداد الکترون های منفرد در حالت های پایه و برانگیخته یکسان می باشد.



❖ بنابراین، برای آرایش الکترونی  $d^1$  در میدان هشت وجهی، یک جهش الکترونی  $d \rightarrow d$  مجاز از نظر اسپین (و در غیاب

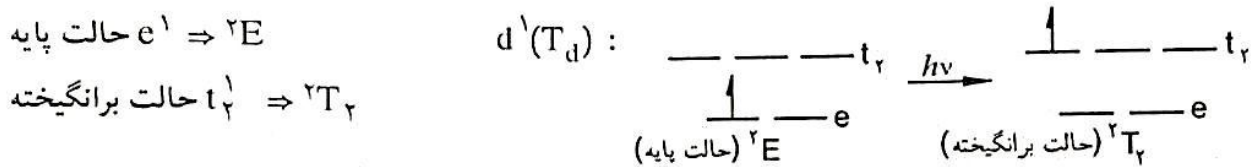
وایپچش یان - تله) امکان پذیر است که آن را به صورت  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  نمایش می دهند.

❖ حال یک کمپلکس چهار وجهی از یک یون فلز واسطه را که دارای یک الکترون  $d$  است در نظر بگیرید. ترم طیفی

حالت پایه یون آزاد  ${}^2D$  است. در کمپلکس چهار وجهی، نماد ترم طیفی  ${}^2D$  به حالت های  ${}^2E$  و  ${}^2T_2$  شکافته می شود

زیرا اوربیتال های  $d$  در چنین میدانی به اوربیتال های  $t_2$  و  $e$  تقسیم می شوند، آرایش الکترونی حالت های پایه و برانگیخته

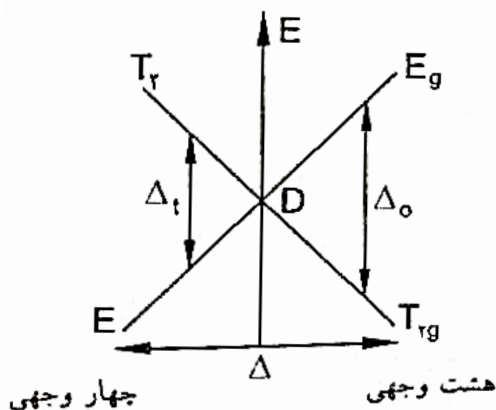
به ترتیب به صورت  $e^1 t_2^0$  و  $e^0 t_2^1$  است. این آرایش ها به ترتیب به حالت ها  ${}^2E$  و  ${}^2T_2$  تعلق دارند:



❖ بنابراین، برای آرایش الکترونی  $d^1$  در یک میدان چهار وجهی، تنها یک جهش الکترونی  $d \rightarrow d$  مجاز از نظر اسپین

امکان پذیر است و بصورت  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  نشان داده می شود.

❖ نمودار زیر شکافتگی ترم طیفی یون آزاد با آرایش الکترونی  $d^1$  در دو میدان هشت وجهی و چهار وجهی را نشان



نمودار اورگلن برای یون  $d^1$

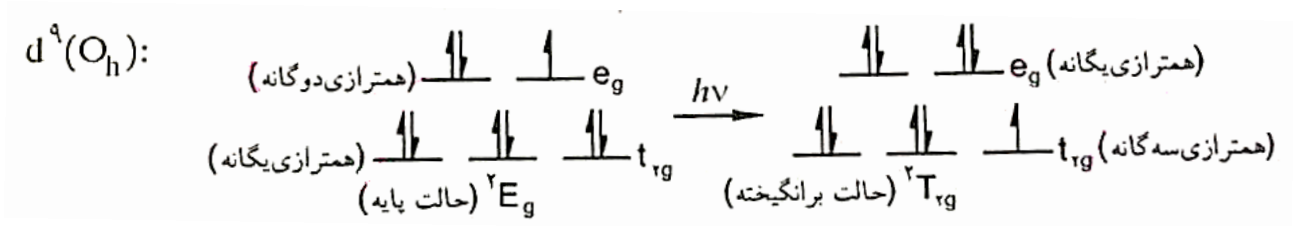
می دهد:

**نکته مهم:** همانطور که مشاهده می شود با افزایش قدرت میدان، میزان شکافتگی و فاصله دو حالت پایه و برانگیخته زیادت

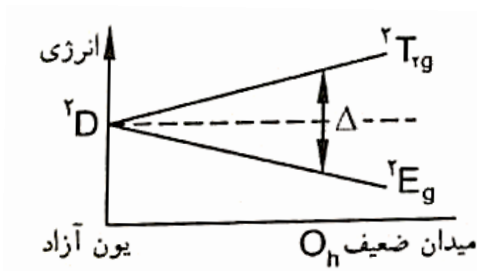
می شود.

❖ حال آرایش الکترونی  $d^9$  را در میدان هشت وجهی در نظر بگیرید. ترم طیفی حالت پایه یون آزاد  ${}^2D$  است و در میدان هشت وجهی به حالت های  ${}^2E_g$  و  ${}^2T_{2g}$  شکافتگی حاصل می کند، اما این بار برخلاف آرایش الکترونی  $d^1$  حالت پایه  ${}^2E_g$  و حالت برانگیخته  ${}^2T_{2g}$  است. آرایش الکترونی حالت پایه بصورت  $t_{2g}^3 e_g^6$  است. در این حالت اوربیتال های  $t_{2g}$  پرند و همترزی یگانه دارند و جابجایی الکترون ها تنها در اوربیتال های  $e_g$  صورت می گیرد و همترزی دوگانه دارند و الکترون منفرد می تواند در اوربیتال  $d_{z^2}$  یا  $d_{x^2-y^2}$  جای گیرد. بنابراین آرایش  $e_g^3$  مانند آرایش  $e_g^1$  است و ترم طیفی حالت پایه مولکول  ${}^2E_g$  می باشد (همترزی بیشتر، تعیین کننده ترم طیفی است).

❖ آرایش الکترونی حالت برانگیخته به صورت  $t_{2g}^5 e_g^4$  است. در این حالت اوربیتال های  $e_g$  پرند (همترزی یگانه دارند) و جابجایی الکترون ها در اوربیتال های  $t_{2g}$  صورت می گیرد (که همترزی سه گانه دارند و الکترون منفرد می تواند در هر یک از اوربیتال های  $d_{xy}$ ،  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  جای گیرد) بنابراین ترم طیفی حالت برانگیخته مولکول  ${}^2T_{2g}$  است.



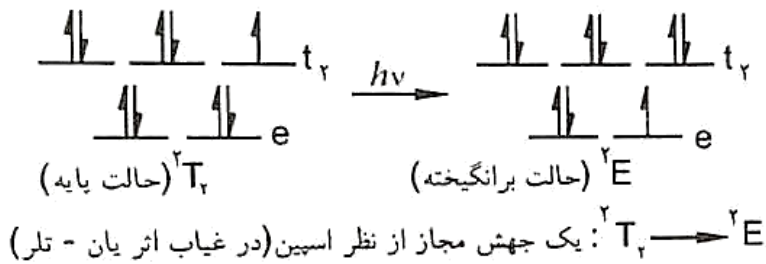
❖ بنابراین برای آرایش الکترونی  $d^9$  در یک میدان هشت وجهی (در غیاب اثر یان - تلر) تنها جهش الکترونی  $d-d$  بصورت  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  امکان پذیر است.



❖ ترم های طیفی حالت های پایه و برانگیخته برای آرایش الکترونی  $d^9$  در میدان چهاروجهی بصورت زیر است:

ترم طیفی یون آزاد بصورت  ${}^2D$  است

$d^9(T_d)$  :



✓ همانطور که ملاحظه می شود برای آرایش الکترونی  $d^1$ ، الگوی شکافتگی در تقارن  $O_h$ ، همانند آرایش  $d^9$  در تقارن  $T_d$  و وارون آرایش  $d^9$  در تقارن  $O_h$  است و برای آرایش الکترونی  $d^1$  در تقارن  $T_d$ ، الگوی شکافتگی همانند آرایش  $d^9$  در تقارن  $O_h$  و وارون آرایش  $d^9$  در تقارن  $T_d$  است.

✓ در فرمالیسم حفره الکترون چنانچه دو آرایش الکترونی  $d^1$  و  $d^{10-1} = d^9$  را در نظر بگیریم در اولی یک الکترون و در دومی یک حفره الکترون خواهیم داشت.

✓ حفره الکترون از دید الکتروستاتیکی در حکم یک پوزیترون است از این رو انتظار می رود که در یک میدان الکتروستاتیک رفتار یکی از آنها درست عکس دیگری باشد.

**نکته بسیار مهم:** بنابراین بطورکلی برای آرایش الکترونی  $d^n$ ، الگوی شکافتگی در تقارن  $O_h$ ، وارون آرایش  $d^{10-n}$  در تقارن  $O_h$  و همانند آرایش  $d^{10-n}$  در تقارن  $T_d$  است و برای آرایش الکترونی  $d^n$ ، الگوی شکافتگی در تقارن  $T_d$ ، وارون آرایش  $d^{10-n}$  در تقارن  $T_d$  و همانند آرایش  $d^{10-n}$  در تقارن  $O_h$  است.

❖ این روابط تعبیر طیف های جذبی کمپلکس ها را آسان می کند.

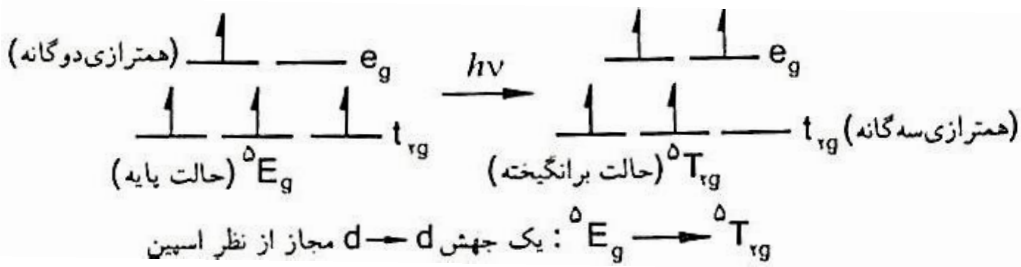
❖ ترم طیفی حالت پایه یون آزاد با آرایش های الکترونی  $d^4$  و  $d^6$  پراسپین  $^5D$  است. الگوی شکافتگی و حالت های پایه و

برانگیخته برای این یون در میدان های هشت وجهی و چهار وجهی بصورت زیر است:

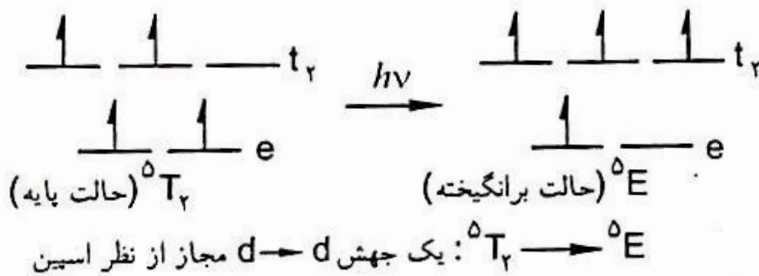
❖ ترم طیفی  ${}^5D$  در میدان  $O_h$  به ترم های  ${}^5E_g$  و  ${}^5T_{2g}$  و در میدان  $T_d$  به ترم های  ${}^5E$  و  ${}^5T_2$  شکافته می شود و برای

تشخیص ترم های حالت های پایه و برانگیخته از رسم آرایش های الکترونی استفاده می کنیم.

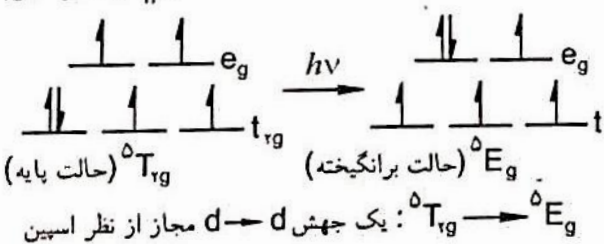
پراسپین  $d^4(O_h)$



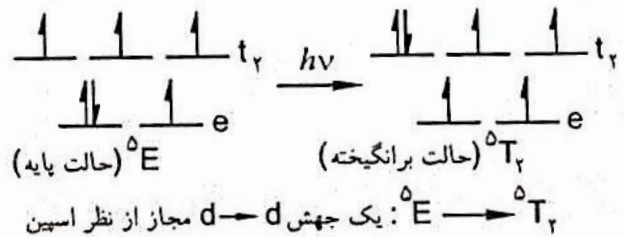
$d^4(T_d)$ :



$d^4(O_h)$  براسپین



$d^4(T_d)$ :



**نکته مهم:** تمام جهش ها بدون در نظر گرفتن اثر یان - تلمر نوشته شده اند زیرا با وجود این اثر تعداد جهش ها افزایش یافته و

بیکها پهن می شوند.

✓ بنابراین براساس فرمالیسم حفره الگوی شکافتگی  $d^4$  پراسپین در تقارن  $O_h$ ، وارون  $d^6$  پراسپین در تقارن  $O_h$  و همانند  $d^6$  در تقارن  $T_d$  است.

✓ علاوه براین، چنانچه مشاهده می شود، الگوی شکافتگی برای آرایش های الکترونی  $d^1$  و  $d^6$  پراسپین در میدان  $O_h$  (صرف نظر از چندگانگی اسپین حالت ها) یکسان است و به همین ترتیب آرایش های  $d^4$  پراسپین و  $d^9$  نیز در میدان  $O_h$  شکافتگی یکسانی دارند.

**نکته مهم:** بطور کلی الگوی شکافتگی برای آرایش های الکترونی  $d^n$  و  $d^{5+n}$  در میدان هشت وجهی (و همچنین در میدان چهاروجهی) یکسان است.

• در جدول زیر حالت های تقارنی یا به عبارتی ترم های طیفی مولکولی ناشی از هر یک از حالت های یون آزاد در میدان های الکتروستاتیک هشت وجهی و چهاروجهی نشان داده شده است.

**نکته بسیار مهم:** ترم های طیفی S و P با توجه به تقارنی که دارند، در میدان هشت وجهی و چهار وجهی شکافتگی حاصل نمی کنند.

**نکته مهم:** ترم طیفی D به ترم های طیفی مولکولی یا حالت های  $T_{2g}$  و  $E_g$  و ترم طیفی F به حالت های  $A_{2g}$ ،  $T_{2g}$  و  $T_{1g}$  در میدان هشت وجهی شکافته می شود.

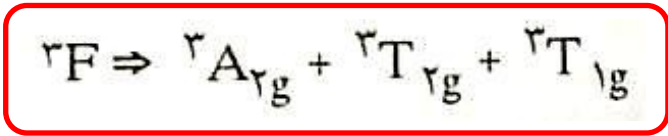
شکافتگی جمله های طیفی یون آزاد در میدان های هشت وجهی و چهاروجهی

جمله طیفی یون آزاد	حالت های تقارن در میدان بلور (ترم های طیفی مولکولی)
S	$A_1$
P	$T_1$
D	$E+T_2$
F	$A_2+T_2+T_1$
G	$A_1+E+T_1+T_2$
H	$E+2T_1+T_2$
I	$A_1+A_2+E+T_1+2T_2$

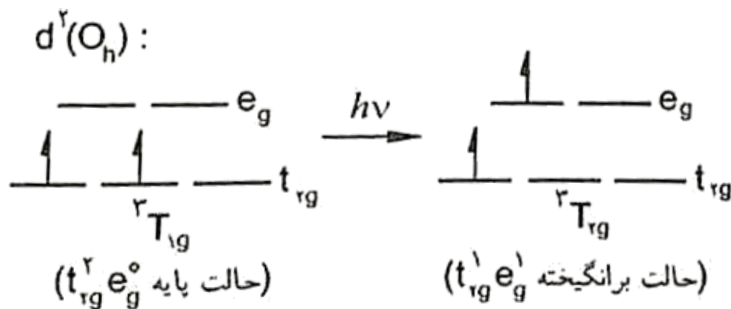
در مورد میدان هشت وجهی، زیروند g به حالتها اضافه می شود برای مثال  $A_1$  به  $A_{1g}$  و  $T_1$  به  $T_{1g}$  و... تبدیل می شوند زیرا میدان  $O_h$  دارای مرکز تقارن است و حالت های ناشی از آرایش های الکترونی  $d^n$  تمامی زوج (gerade) اند (اوربیتال های d نسبت به محل وارونگی متقارن اند).



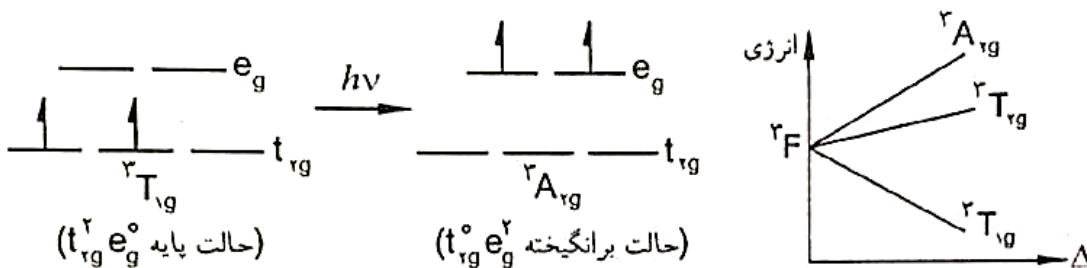
- ترم طیفی حالت پایه آرایش الکترونی  $d^2$  در میدان آزاد،  ${}^3F$  است که در میدان هشت وجهی به ترم های طیفی مولکولی  ${}^3A_{2g}$ ،  ${}^3T_{2g}$ ،  ${}^3T_{1g}$  شکافته می شود.



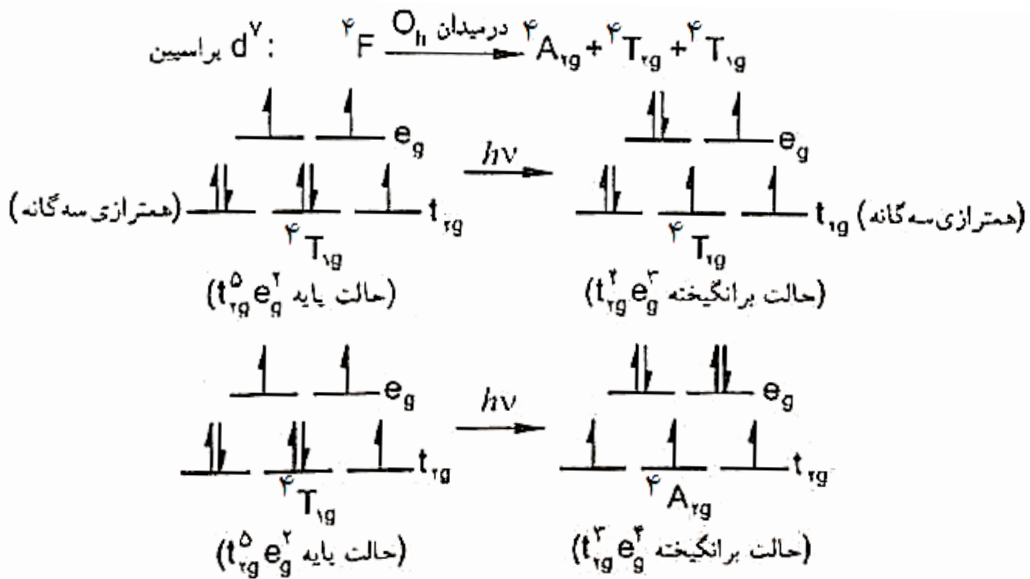
- ${}^3T_{1g}$  مربوط به حالت پایه و  ${}^3A_{2g}$  و  ${}^3T_{2g}$  مربوط به حالت های برانگیخته اند.
- چنانچه مولکول در حالت پایه، تحت تاثیر انرژی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) قرار گیرد اولین انتقالی که صورت می گیرد سبب جابجایی یک الکترون از  $e_g \rightarrow t_{2g}$  می شود و همانطور که مشخص است حالت برانگیخته نیز همترازی سه گانه دارد و با نماد T مشخص می شود.



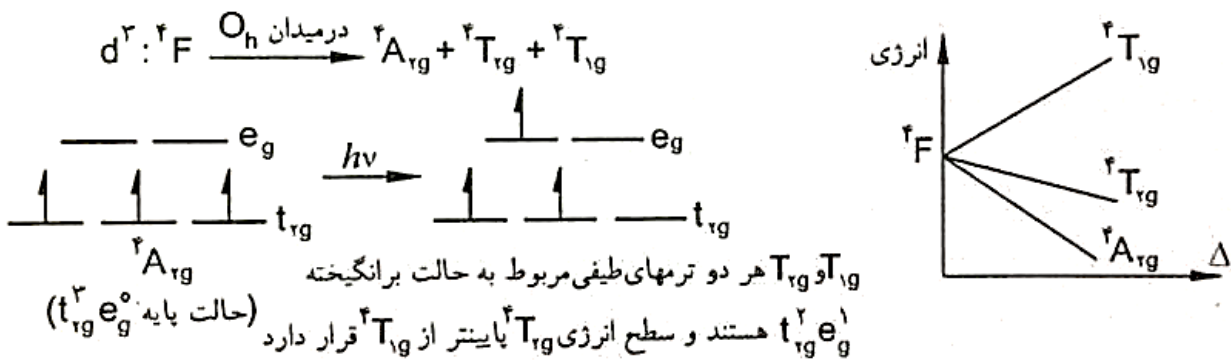
- ✓ اگر انرژی تاییده شده به ترکیب زیاد باشد هر دو الکترون به سطح  $e_g$  منتقل می شوند. در این حالت ترم طیفی حالت برانگیخته  ${}^3A_{2g}$  است.



- ✓ الگوی شکافتگی و ترتیب انرژی حالت ها برای آرایش الکترونی  $d^7$  پراسپین همانند آرایش  $d^2$  است با این تفاوت که چندگانگی اسپین مربوط به آن برای تمام حالت ها چهار است:



✓ ترم طیفی حالت پایه آرایش الکترونی  $d^3$  در یک میدان آزاد،  ${}^4F$  است که در میدان هشت وجهی به حالت های  ${}^4T_{1g}$ ،  ${}^4T_{2g}$  و  ${}^4A_{2g}$  شکافته می شود.  ${}^4A_{2g}$  مربوط به حالت پایه و  ${}^4T_{1g}$  و  ${}^4T_{2g}$  مربوط به حالت برانگیخته اند.



❖ در آرایش الکترونی  $d^3$ ، جهش الکترونی d-d مربوط به انتقال  $e_g^1 t_{2g}^2 \rightarrow e_g^0 t_{2g}^3$  می باشد. از آنجا که در حالت پایه، سه اوربیتال نیمه پر  $t_{2g}$  و دو اوربیتال خالی  $e_g$  وجود دارد، شش انتقال الکترونی بصورت زیر امکان پذیر خواهد بود:

$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	$d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	$d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$
$d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$	$d_{xz} \rightarrow d_{z^2}$	$d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$

✓ در انتقال الکترونی  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$  یک الکترون از صفحه  $xy$  به ناحیه  $z$  که از نظر الکترونی غنی است (چون در هر دو اوربیتال  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  الکترون وجود دارد) می رود. در حالی که انتقال الکترونی  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  تنها به جاگیری مجدد الکترون در صفحه  $xy$  منجر می شود. افزایش دافعه بین الکترونی در حالت اول به مراتب بیشتر از حالت دوم است. در نتیجه دو انتقال الکترونی، دارای دو انرژی متفاوت خواهند بود. بقیه انتقال های الکترونی که بین اوربیتال های  $t_{2g}$  و  $e_g$  رخ می دهند، با یکی از دو نوع انتقال مطرح شده مشابه است و از شش انتقال الکترونی مورد بحث، سه انتقال در یک گروه انرژی و سه انتقال دیگر در گروه هم انرژی دیگر قرار می گیرند. بنابراین برای این جهش الکترونی  $d-d$  در طیف دو پیک مشاهده می شود.

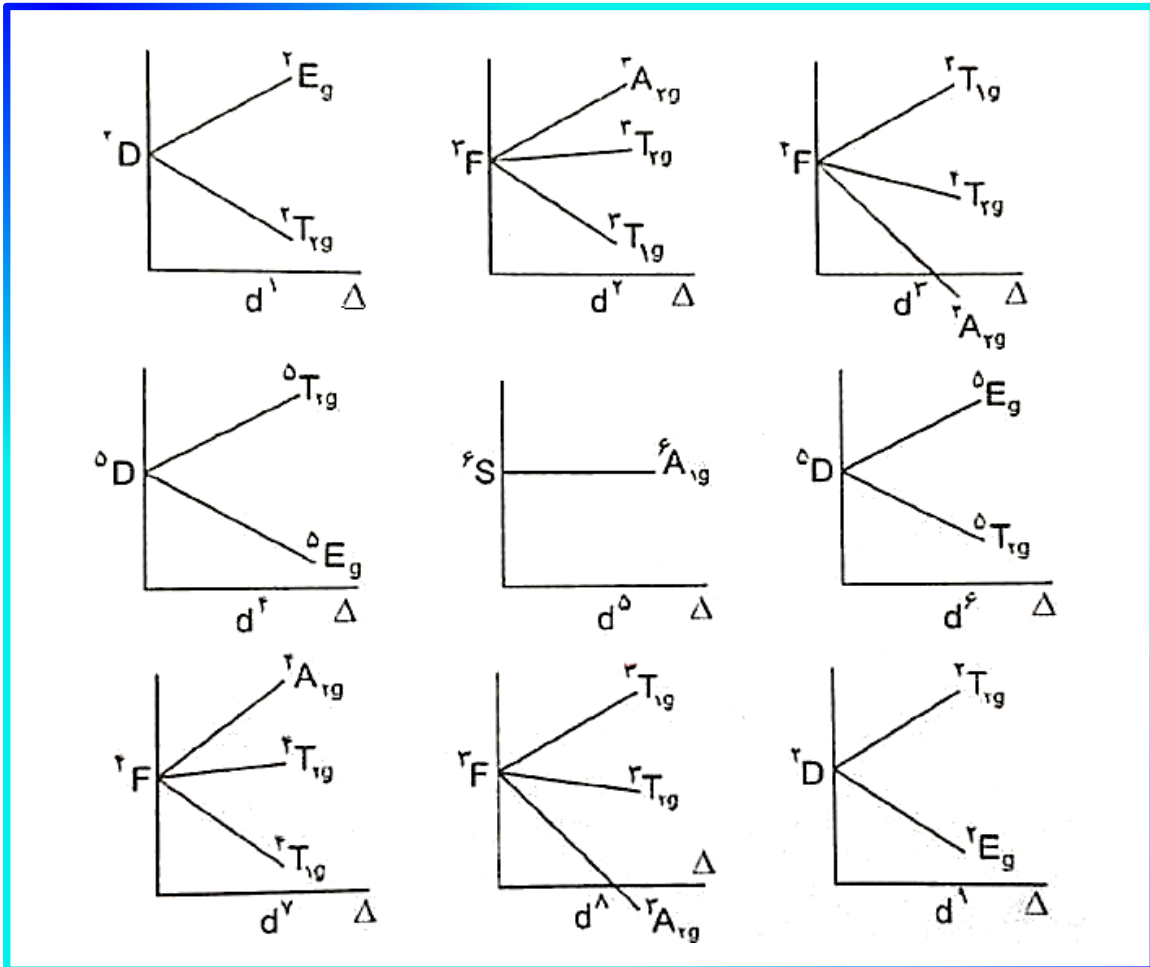
$\left\{ \begin{array}{l} d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2} \\ d_{xz} \rightarrow d_{z^2} \\ d_{yz} \rightarrow d_{z^2} \end{array} \right. \quad \text{هم انرژی}$	$: \quad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ <p style="text-align: center;">انرژی کمتر</p>	$\left\{ \begin{array}{l} d_{xy} \rightarrow d_{z^2} \\ d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2} \\ d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2} \end{array} \right. \quad \text{هم انرژی}$	$: \quad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ <p style="text-align: center;">انرژی بیشتر</p>
---	---	---	--

✓ الگوی شکافتگی و ترتیب انرژی حالت ها برای آرایش الکترونی  $d^8$  همانند آرایش  $d^3$  است و تنها چندگانگی اسپین مربوط به آن برای تمام حالت ها سه است.

✓  ${}^3A_{2g}$  مربوط به حالت پایه و  ${}^3T_{2g}$  و  ${}^3T_{1g}$  مربوط به حالت برانگیخته اند.

**نکته:** در آرایش های الکترونی  $d^2$ ،  $d^3$ ،  $d^7$  پراسپین و  $d^8$ ، ترم طیفی  $T_{2g}$  از نظر سطح انرژی بین دو ترم دیگر قرار می گیرد.

در شکل زیر نحوه شکافتگی ترم طیفی حالت پایه یون در میدان ضعیف هشت وجهی و ترتیب نسبی انرژی حالت ها، برای آرایش های الکترونی  $d^1$  تا  $d^9$  نشان داده شده است.



شکافتگی ترمهای حالت پایه آرایشهای الکترونی  $d^n$  ( $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ ) در میدان هشت وجهی ضعیف.

Configuration	Ground term	Excited terms with the same spin multiplicity as the ground term
$d^1_{oct}, d^9_{tet}$	${}^1T_{2g}$	${}^1E_{2g}$
$d^2_{oct}, d^8_{tet}$	${}^3T_{1g}(F)$	${}^3T_{2g}, {}^3A_{2g}, {}^3T_{1g}(P)$
$d^3_{oct}, d^7_{tet}$	${}^4A_{2g}$	${}^4T_{2g}, {}^4T_{1g}(F), {}^4T_{1g}(P)$
$d^4_{oct}, d^6_{tet}$	${}^5E_{2g}$	${}^5T_{2g}$
$d^5_{oct}, d^5_{tet}$	${}^6A_{1g}$	None
$d^6_{oct}, d^4_{tet}$	${}^5T_{2g}$	${}^5E_{2g}$
$d^7_{oct}, d^3_{tet}$	${}^4T_{1g}(F)$	${}^4T_{2g}, {}^4A_{2g}, {}^4T_{1g}(P)$
$d^8_{oct}, d^2_{tet}$	${}^3A_{2g}$	${}^3T_{2g}, {}^3T_{1g}(F), {}^3T_{1g}(P)$
$d^9_{oct}, d^1_{tet}$	${}^1E_{2g}$	${}^1T_{2g}$

(زیروند g برای کمپلکسهای هشت وجهی بکار رفته است.)

Ground and excited terms having the same spin multiplicities for weak field octahedral (oct) and tetrahedral (tet) complexes.

$d^1 : {}^2T_{2g}$	$d^2 : {}^3T_{1g}$	$d^3 : {}^4A_{2g}$	$d^4$ پراسپین ${}^5E_g$
$d^4$ کم اسپین ${}^3T_{1g}$	$d^5$ پراسپین ${}^6A_{1g}$	$d^5$ کم اسپین ${}^2T_{2g}$	$d^6$ پراسپین ${}^5T_{2g}$
$d^6$ کم اسپین ${}^1A_{1g}$	$d^7$ پراسپین ${}^4T_{1g}$	$d^7$ کم اسپین ${}^2E_g$	$d^8 : {}^3A_{2g}$
$d^9 : {}^2E_g$	$d^{10} : {}^1A_{1g}$		

نمودارهای ترم های طیفی برای تقارن های  $T_d$  و  $O_h$ :

❖ برای یون آزاد  $d^1$ ، ۱۰ ریز حالت وجود دارد که با ترم طیفی  ${}^2D$  مطابقت دارند.

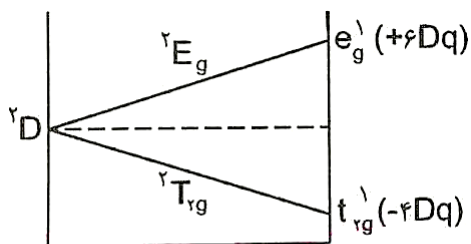
❖ در یک میدان هشت وجهی، اوربیتال های  $d$  به دو مجموعه  $t_{2g}$  و  $e_g$  و ترم  ${}^2D$  نیز به دو حالت  ${}^2E_g$  و  ${}^2T_{2g}$  شکافتگی حاصل می کنند.

❖ انرژی جدایی بین  ${}^2E_g$  و  ${}^2T_{2g}$  برابر  $10 Dq$  است و با افزایش شدت میدان هشت وجهی این فاصله و میزان  $10 Dq$  زیادتر می شود.

❖ در میدان بی نهایت قوی، اثر لیگاندها چنان قوی است که هرگونه اثراتی که ممکن است از جفت شدن  $L.S$  ناشی شود کنار گذاشته می شود و برای آرایش  $d^1$ ، دو آرایش مجزا و متمایز  $t_{2g}^1$  و  $e_g^1$  وجود خواهد داشت.

❖ برای  $t_{2g}^1$  شش ریز حالت وجود دارد (یک الکترون در سه اوربیتال همتراز با اسپین  $\frac{+1}{2}$  یا  $\frac{-1}{2}$ ) که با حالت  ${}^2T_{2g}$  مطابقت دارد (برای  ${}^2T_{2g}$  همترازی کل برابر است با حاصل ضرب چندگانگی اسپین در همترازی اوربیتالی که برای نماد  $T$  برابر سه است پس:  $6 = 3 \times 2$ ).

❖ چهار ریز حالت نیز برای  $e_g^1$  وجود دارد که به حالت  ${}^2E_g$  مربوط می شود (همترازی اوربیتالی برای نماد  $E$  برابر دو است بنابراین  $4 = 2 \times 2$ ).



میدان  $\infty$  قوی  $10 Dq$  یون آزاد  
(نمودار ارتباط برای آرایش  $d^1$  در یک میدان هشت وجهی)

❖ بر این اساس نمودار ارتباط برای آرایش  $d^1$  در یک میدان هشت وجهی، با اتصال دو حالت حد به یکدیگر با استفاده از خط های رابط، به صورت مقابل است:

✓ انرژی های نسبی آرایش های  $t_{2g}^1$  و  $e_g^1$  را می توان بصورت انرژی پایداری میدان لیگاند (LFSE) یعنی  $Dq - 4$  برای  $t_{2g}^1$  و  $+6 Dq$  برای  $e_g^1$  بیان کرد.

❖ برای یون آزاد  $d^2$  نیز تعداد ۴۵ ریز حالت وجود دارد که با حالت های:  $^1G, ^3P, ^1D, ^3F$  و  $^1S$  مطابقت دارند. در میدان هشت وجهی ضعیف هر یک از این جمله ها به حالت های تقارن مربوط به گروه نقطه ای  $O_h$  شکافته می شوند. (ترم های طیفی مولکولی در واقع نمایش های کاهش ناپذیر ترم طیفی یون آزاد در تقارن مربوطه هستند).

$$d^2: ^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$$

$$^3F \Rightarrow ^3A_{2g} + ^3T_{1g} + ^3T_{2g}$$

$$^3P \Rightarrow ^3T_{1g}$$

$$^1G \Rightarrow ^1A_{1g} + ^1E_g + ^1T_{1g} + ^1T_{2g}$$

$$^1D \Rightarrow ^1T_{2g} + ^1E_g$$

$$^1S \Rightarrow ^1A_{1g}$$

✓ در یک میدان بی نهایت قوی که فاصله اوربیتال های  $t_{2g}$  و  $e_g$  از یکدیگر زیاد است، برای سیستم  $d^2$  سه آرایش الکترونی به ترتیب افزایش انرژی بصورت زیر است:

$t_{2g}^2$	$t_{2g}^1 e_g^1$	$e_g^2$	تعداد ریزحالتها:
۱۵	۲۴	۶	

$$t_{2g}^2$$

$$t_{2g}^1 e_g^1$$

$$e_g^2$$

✓ نمایش کاهش پذیر برای هر یک از این آرایش ها از حاصل ضرب مستقیم نمادهای تقارنی بدست می آید و سپس با استفاده از فرمول کاهش، نمایش های کاهش ناپذیر موجود در این حاصل ضرب های مستقیم، تعیین می شوند. با تعیین چندگانگی اسپین حالت ها به وسیله روش نزول تقارن و مشخص نمودن ترتیب نسبی انرژی حالت ها، ترم های طیفی زیر بدست می آیند:

$$(T_{2g} \times T_{2g} = T_{1g} + T_{2g} + E_g + A_{1g})$$

$$t_{2g}^2: ^3T_{1g} + ^1T_{2g} + ^1E_g + ^1A_{1g}$$

۳(۳) ۱(۳) ۱(۲) ۱(۱) (۱۵ ریزحالت)

$$(T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g} + T_{1g} + T_{2g})$$

$$t_{2g}^1 e_g^1: ^3T_{1g} + ^3T_{2g} + ^1T_{1g} + ^1T_{2g}$$

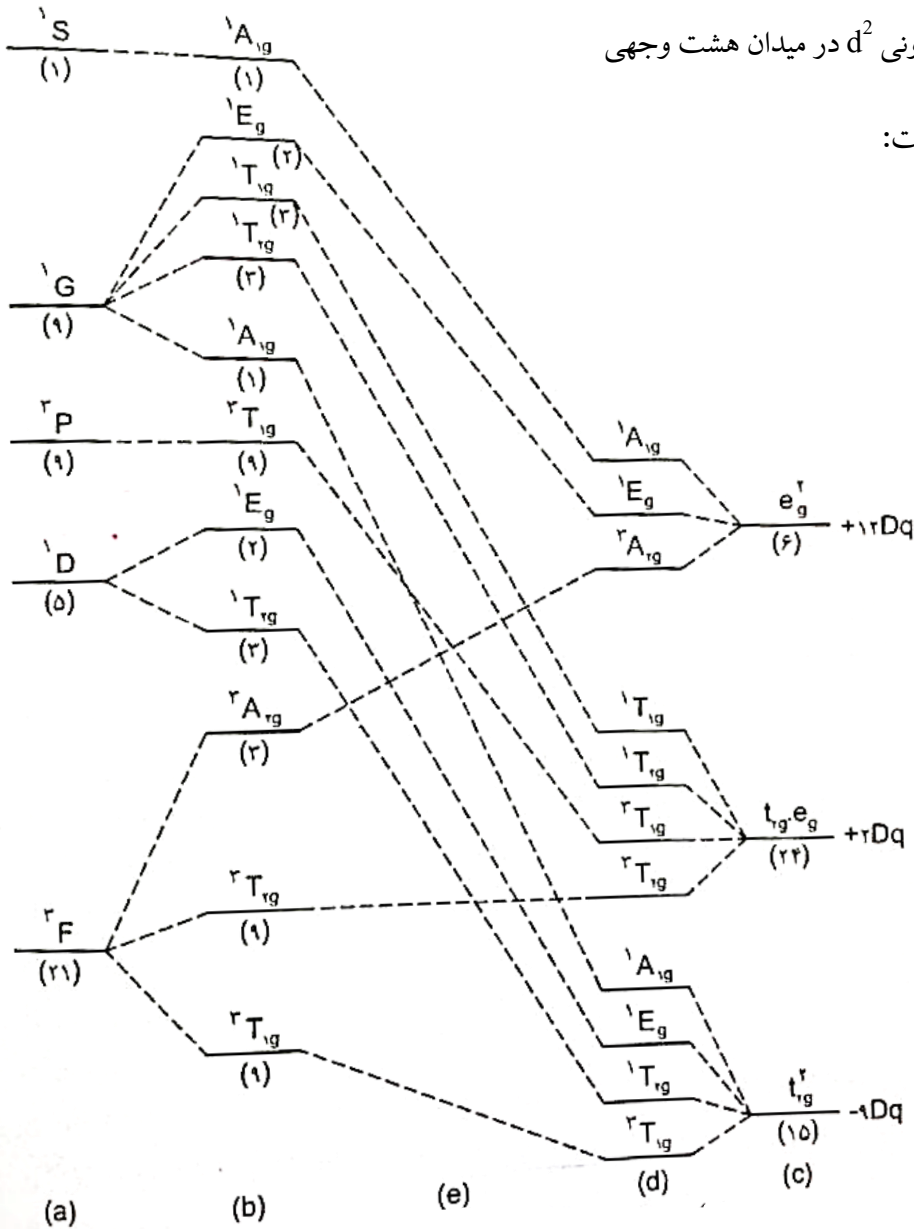
۳(۳) ۳(۳) ۱(۳) ۱(۳) (۲۴ ریزحالت)

$$(E_g \times E_g = E_g + A_{1g} + A_{2g})$$

$$e_g^r: {}^1E_g + {}^1A_{1g} + {}^2A_{2g}$$

$$1(2) \quad 1(1) \quad 2(1)$$

(۶ ریزحالت)



❖ نمودار ارتباط آرایش الکترونی  $d^2$  در میدان هشت وجهی

در شکل زیر رسم شده است:

(نمودار ارتباط یون  $d^2$  در میدان هشت وجهی. (a) ترمهای یون آزاد (b) ترمهای میدان ضعیف (c) آرایشهای برانگیخته و پایه میدان قوی (d) ترمهای میدان قوی (e) ناحیه میدان حدواسط (اعداد درون پرانتز تعداد ریز حالت های ترم یا آرایش را نشان می دهند)

✓ برای رسم نمودارهای ارتباط، حالت های (ترم های طیفی) یون آزاد در منتهی الیه سمت چپ و حالت های میدان بسیار قوی در منتهی الیه سمت راست نشان داده می شوند.

✓ ترم های طیفی مولکولی (نمایش های کاهش ناپذیر) هر یک از این حالت ها برای دو میدان ضعیف و قوی به یکدیگر مرتبط می گردند بطوری که کلیه میدان های حد واسط را در بر گیرند.

✓ از آنجا که از دو حالت حد، یک حالت حاصل می شود، این دو حالت باید با یکدیگر ارتباط داشته باشند.

✓ نمودارهای ارتباط برای کمپلکس های پراسپین هشت وجهی و چهار وجهی بنام نمودارهای اورگل شناخته شده اند و به کمک این نمودارها می توان جهش های مجاز از نظر اسپین را در این کمپلکس ها مشخص نمود.

**نکته مهم:** نمودارهای اورگل تنها برای جهش های مجاز از نظر اسپین به کار برده می شوند و هیچ ارتباطی برای حالت هایی

که چند گانگی اسپین متفاوت از چند گانگی اسپین حالت پایه دارند، نشان داده نشده است و به همین دلیل برای آرایش  $d^5$  نمودار اورگل وجود ندارد.

**نکته بسیار مهم:** نمودارهای اورگل را برای تفسیر طیف های الکترونی کمپلکس های کم اسپین نمی توان بکار برد.

۱- نمودار  $d^n$  و  $d^{\Delta \pm n}$  در میدان  $O_h$  یکسان است.

۲- نمودار  $d^n$  و  $d^{\Delta \pm n}$  در میدان  $T_d$  یکسان است.

۳- نمودار  $d^n$  و  $d^{\Delta \pm n}$  در میدان  $O_h$  و  $d^n$  و  $d^{\Delta \pm n}$  در میدان  $T_d$  است.

۴- نمودار  $(O_h)d^n$  و  $(O_h)d^{1^0-n}$  و نمودار  $(T_d)d^n$  و  $(T_d)d^{1^0-n}$  است.

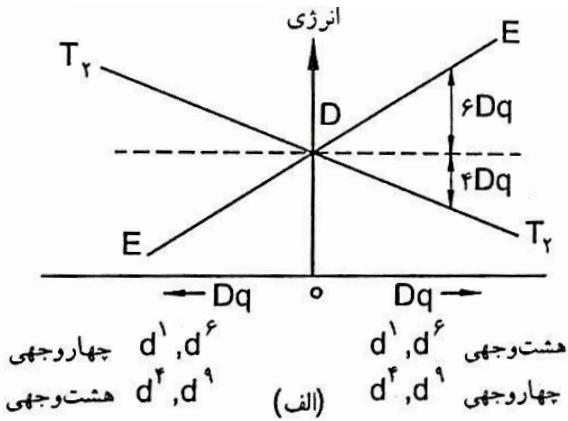
در نتیجه وجود این رابطه ها کفایت دو نمودار اورگل را بخاطر بسپاریم:

✓ در شکل قسمت الف: نمودار اورگل کمپلکس های هشت وجهی  $d^1$  و  $d^6$ ، چهاروجهی  $d^4$  و  $d^9$  در سمت راست و

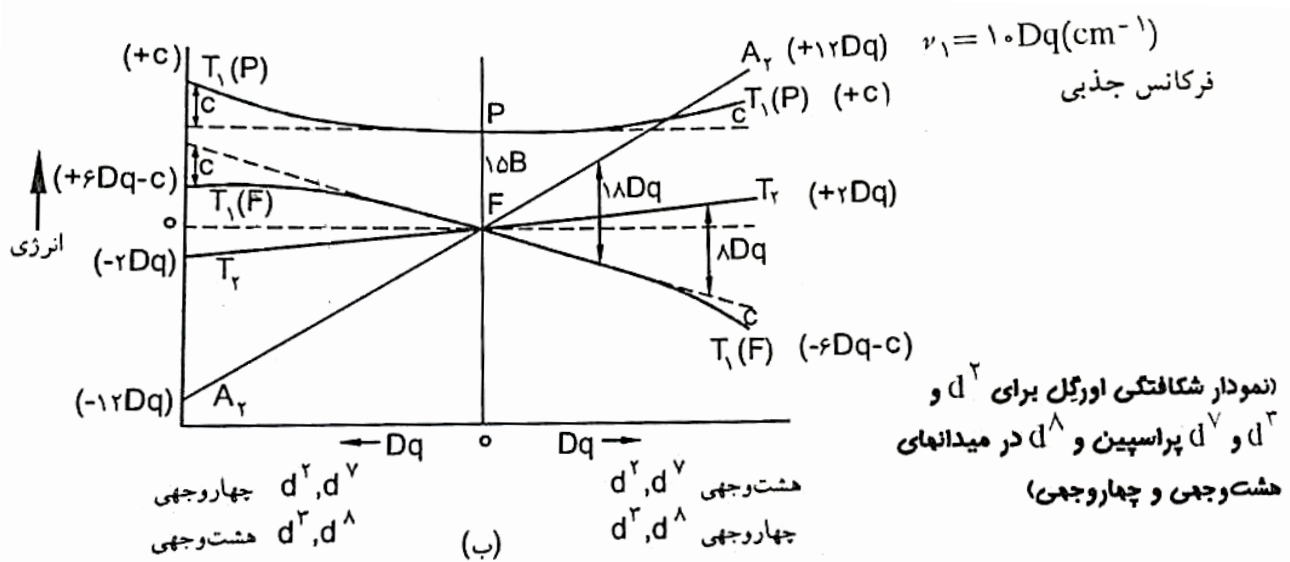
کمپلکس های هشت وجهی  $d^4$  و  $d^9$  و چهاروجهی  $d^1$  و  $d^6$  در سمت چپ مشاهده می شود. یادآور می شوم که تمام

آرایش های پراسپین هستند. برای این کمپلکس ها یک نوار جذبی الکترونی d-d اسپین مجاز انتظار می رود.





$$\begin{aligned}
 d^9, d^4(O_h) &: E_g \rightarrow T_{2g} & d^6, d^1(O_h) &: T_{2g} \rightarrow E_g \\
 d^6, d^1(T_d) &: E \rightarrow T_2 & d^9, d^4(T_d) &: T_2 \rightarrow E
 \end{aligned}$$



❖ تفاوت انرژی بین دو حالت برابر  $\Delta_0$  یا  $\Delta_t$  برحسب مورد است و فرکانس مشاهده شده با انرژی شکافتگی میدان بلور

مطابقت دارد. در این کمپلکس ها واپیچش یان - تدر در حالت پایه یا برانگیخته سبب شکافتگی نوار در طیف الکترونی

می شود.

❖ در قسمت ب، نمودار اوربیتال کمپلکس های هشت وجهی  $d^2$  و  $d^7$ ، چهاروجهی  $d^3$  و  $d^8$  در سمت راست و

کمپلکس های هشت وجهی  $d^3$  و  $d^8$  و چهاروجهی  $d^2$  و  $d^7$  در سمت چپ نشان داده شده است.

❖ ابتدا در سمت راست نمودار اوربیتال به بررسی انرژی نسبی حالت ها و انتقال های الکترونی ممکن پرداخت و برای نمونه

یک کمپلکس  $d^2$  هشت وجهی مد نظر قرار می گیرد. برای این آرایش الکترونی ( $d^2$ )، ترم طیفی حالت پایه یون آزاد  $^3F$

است که در میدان هشت وجهی به حالت های  $(F) T_{1g}^3$ ،  $T_{2g}^3$  و  $A_{2g}^3$  شکافته می شود، ترم طیفی حالت برانگیخته مجاز یون آزاد،  $^3P$  (که همان چندگانگی اسپین حالت پایه را دارد) بدون شکافتگی به حالت  $(P) T_{1g}^3$  تبدیل می شود که انرژی آن به قدرت میدان بستگی ندارد.

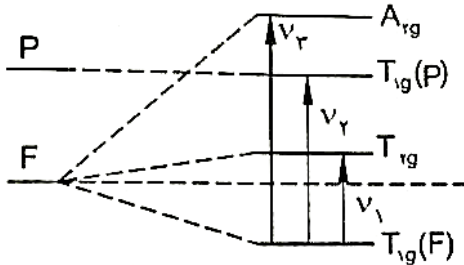
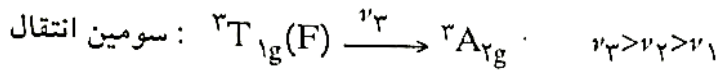
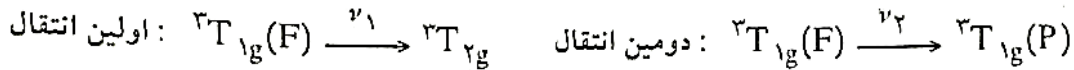
❖ برای حالت هایی که فقط یکبار در نمودار دیده می شود (مانند  $T_{2g}^3$  و  $A_{2g}^3$ )، انرژی نسبی از انرژی آرایشی که از آن ناشی می شوند بدست می آید مانند  $2Dq$  برای حالت  $T_{2g}^3$  که از آرایش  $e_g^1 t_{2g}^1$   $(-4Dq+6Dq)$  بدست می آید و  $12Dq$  برای  $A_{2g}^3$  که از آرایش  $e_g^2$   $(2 \times 6Dq)$  حاصل می شود. انرژی  $(F) T_{1g}^3$  از قاعده گرانیگاه ثابت با استفاده از همترازی اوربیتال (یک برای A و سه برای T) بدست می آید:

$$\begin{array}{ccc} A_{2g} & T_{2g} & T_{1g}(F) \\ 1 \times 12Dq + & 3 \times 2Dq + & 3 \times xDq = 0 \\ & x = -6Dq & \end{array}$$

بنابراین انرژی  $(F) T_{1g}^3$ ،  $-6Dq$  است.

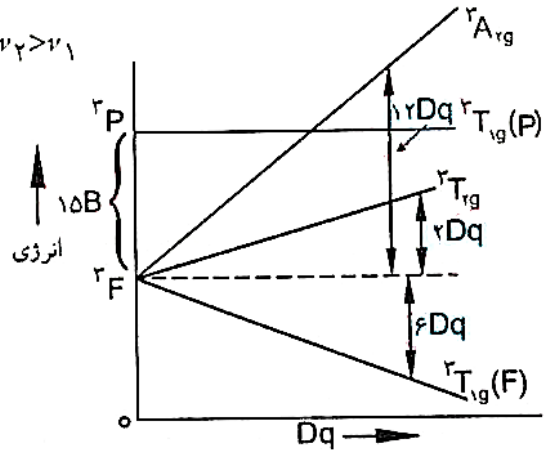
**نکته:** دو حالت  $(F) T_{1g}$  و  $(P) T_{1g}^3$  که تقارن یکسانی دارند به دلیل برهم کنش آرایش، هر یک به اندازه پارامتر خمش c از یکدیگر دور می شوند.

❖ همانطور که مشاهده می شود، با افزایش قدرت میدان، اختلاف انرژی بین حالت های حاصل از ترم طیفی  $^3F$  بیشتر شده و سطح انرژی  $A_{2g}^3$  بالاتر از  $(P) T_{1g}$  قرار می گیرد (حالت  $(P) T_{1g}$  مستقل از قدرت میدان است) در چنین میدانی برای آرایش الکترونی  $d^2$  هشت وجهی سه انتقال الکترونی  $d-d$  (اسپین مجاز) از حال پایه بصورت زیر انتظار می رود:

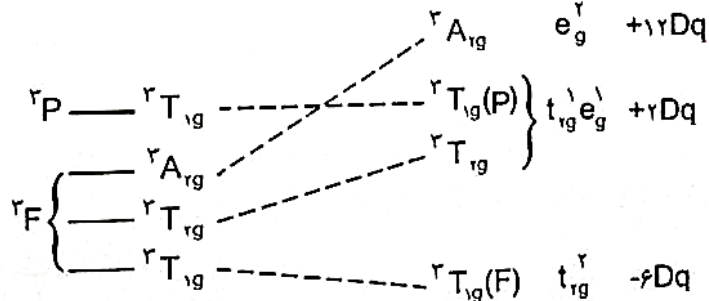


انتقال الکترونی d-d در  $d^7$  و  $d^9$  ( $O_h$ )

$$\nu_3 - \nu_1 = 10Dq$$



نمودار اورگل  $d^2$  هشت وجهی (بدون خمش)



یون آزاد  $O_h$  میدان ضعیف

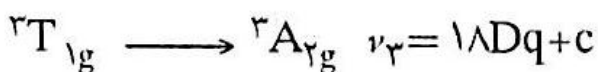
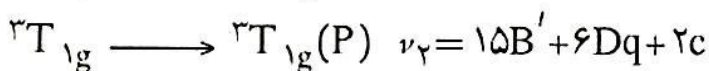
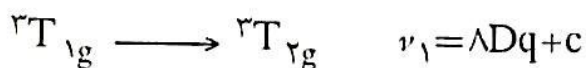
میدان بسیار قوی

**نکته مهم:** فاصله انرژی بین  ${}^3P$  و  ${}^3F$  برابر  $10B$  است (  $B$  پارامتر دافعه بین الکترونی را گاه است و برای یون آزاد در نظر

گرفته می شود. مقدار  $B$  در کمپلکس ها ( $B'$ ) به دلیل اثر نفلوکس و کاهش یافتن دافعه بین الکترونی ها از یون آزاد کمتر

است و  $B'$  حدود  $0.7-0.9 B$  است).

بنابراین انرژی جهش های الکترونی در کمپلکس  $d^2$  هشت وجهی بصورت مقابل می باشد:



**نکته بسیار مهم:** در کمپلکس های  $d^7$  و  $d^2$  پراسپین هشت وجهی اختلاف بین  $\nu_3$  و  $\nu_1$  برابر  $10Dq$  است:

$\nu_3 - \nu_1 = 10Dq \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  و مقادیر  $c$  و  $B'$  نیز قابل محاسبه اند. این پارامترها، به روش مشابهی در مورد کمپلکس های چهاروجهی کاربرد دارند اما مقدار  $Dq$  کوچک تر از  $Dq$  هشت وجهی است.

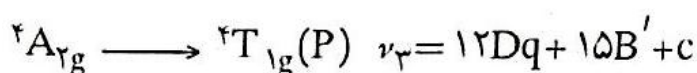
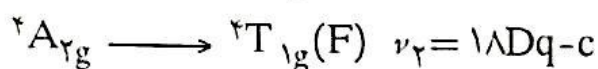
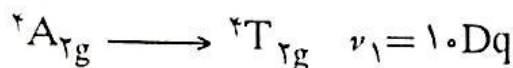
❖ برای بررسی سمت چپ نمودار اورگل، انرژی نسبی حالت ها و انتقال های الکترونی، یک کمپلکس  $d^3$  هشت وجهی در نظر گرفته می شود. ترم طیفی حالت پایه یون آزاد  $^4F$  است که تحت تأثیر میدان هشت وجهی به حالت پایه  $^4A_{2g}$  و دو حالت برانگیخته  $^4T_{2g}$  و  $^4T_{1g}(F)$  شکافته می شود.

❖ حالت های  $^4T_{1g}(F)$  و  $^4T_{1g}(P)$  از آنجا که تقارن یکسان دارند و سطح انرژی آنها نزدیک به هم است، با یکدیگر مخلوط می شوند و میزان اختلاط آنها با اختلاف انرژی بین سطوح  $^4F$  و  $^4P$  تناسب معکوس دارد. این اختلاط شبیه به تشکیل اوربیتال های مولکولی است که در آن دو اوربیتال دارای تقارن مناسب با هم مخلوط شده (ترکیب خطی) بوجود می آید که نسبت به اوربیتال های سهیم در آنها، یکی در سطح انرژی پائین تر و دیگری در سطح انرژی بالاتر قرار می گیرد. در نتیجه این اختلاط که برهم کنش آرایش نیز نامیده می شود انرژی حالت های  $^4T_{1g}(F)$  و  $^4T_{1g}(P)$  نسبت به وضعیتی که چنین اختلاطی در بین نباشد به ترتیب قدری کمتر (به اندازه پارامتر خمش  $c$ ) و قدری بیشتر (به اندازه  $c$ ) خواهد بود.

❖ این رفتار تحت عنوان قاعده عدم تقاطع نیز نام برده می شود و به این صورت بیان می شود که:

چنانچه افزایش قدرت میدان لیگاند باعث شود تا دو جمله طیفی هم تقارن میدان ضعیف به هم نزدیک شوند، این دو یکدیگر را قطع نمی کنند و با خمیده شدن از هم فاصله می گیرند.

انتظار می رود که کمپلکس  $d^3$  هشت وجهی سه نوار جذبی بدهد:



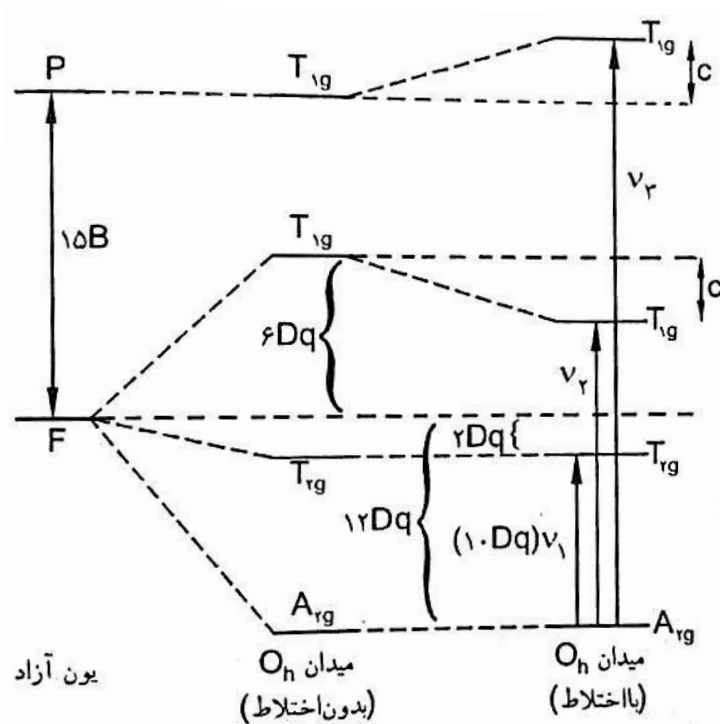
✓ در اینجا  $v_1$  به برهم کنش آرایش وابسته نیست و مقدار به نسبت دقیقی برای  $10Dq$  می دهد. جهش  $v_3$  همواره به بالاترین سطح انرژی مربوط است (در برخی موارد، انرژی  $v_3$  به حد کافی بالاست بطوری که نوار جذبی آن به وسیله نوارهای شدیدتر  $CT$  و با نوارهای جذبی لیگاند پوشیده می شود). اگر هر سه جهش مشاهده شود تعیین مقدار  $B'$  ساده است زیرا معادله زیر صادق است:

$$15B' = v_3 + v_2 - 3v_1$$

**نکته مهم:** بنابراین برای کمپلکس های هشت وجهی  $d^3$  و  $d^8$  مقدار  $v_1$  برابر  $10Dq$  است و پارامترهای  $c$  و  $B'$  قابل محاسبه اند.

✓ در نمودارهای اورگیل، جهش های الکترونی  $d-d$  اسپین مجاز برای همه آرایش های الکترونی به غیر از  $d^0$ ،  $d^5$  و  $d^{10}$  مورد توجه قرار دارد، البته هیچ جهش الکترونی  $d-d$  برای آرایش های  $d^0$  یا  $d^{10}$  و هیچ جهش اسپین مجاز  $d-d$  برای آرایش  $d^5$  پراسپین وجود ندارد.

**نکته بسیار مهم:** برای تمام آرایش های الکترونی  $d^n$  هشت وجهی (و پراسپین) به غیر از  $d^2$  و  $d^7$ ،  $v_1 = 10Dq$  است.



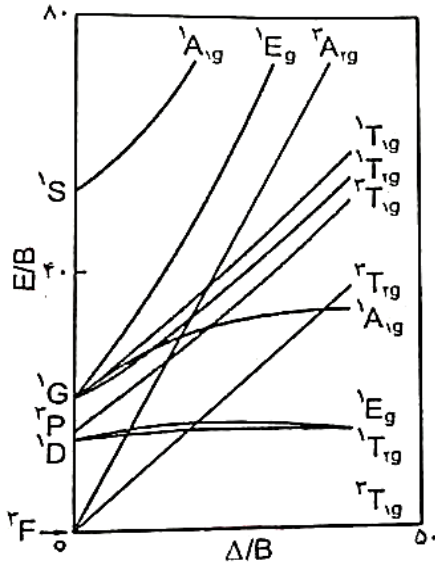
شکافتگی و اختلاط حالت های مربوط به یون های  $d^3$  و  $d^8$  در میدان هشت وجهی

## نمودارهای تانابه - سوگانو

- ❖ یکی از نارسائی های نمودار اورگل این است که سطح انرژی حالت پایه با افزایش قدرت میدان، کاهش می یابد.
- ❖ در نمودارهای تانابه - سوگانو (T.S) برای کمپلکس های هشت وجهی، حالت پایه روی محور افقی رسم می شود. این نمودارها، خاص هر آرایش  $d^n$  بوده و خم شدن مناسب خطوط حالت های برانگیخته را نسبت به حالت پایه نشان می دهند. در این نمودارها، محورها واحدهای بدون دیمانسیون  $\frac{E}{B'}$  و  $\frac{\Delta}{B'}$  را نشان می دهند. از این رو از آنها می توان برای کمپلکس های متفاوت با همان آرایش  $d^n$  و لیگاندهای متفاوت استفاده نمود.
- ❖ تغییر یون یا لیگاندها، سبب تغییر مقدار  $B'$  می شود.
- ❖ از آنجا که این نمودارها، حالت هایی با چندگانگی اسپین متفاوت با حالت پایه را نیز شامل می شوند، امکان در نظر گرفتن جهش های غیرمجاز از نظر اسپین را فراهم می سازند.
- ❖ در این نمودارها:

  - ✓ ترمهای سمت چپ مربوط به یون آزادند که در مورد آنها مقیاس انرژی از ترمهای طیفی ارزیابی می شود.
  - ✓ ترمهای سمت راست نیز به تقارن هشت وجهی مربوط اند.

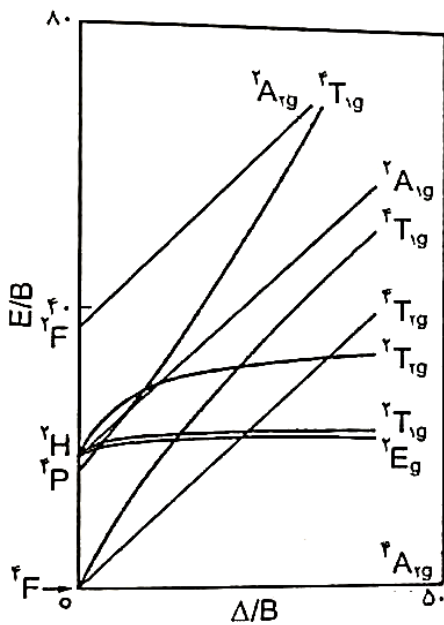
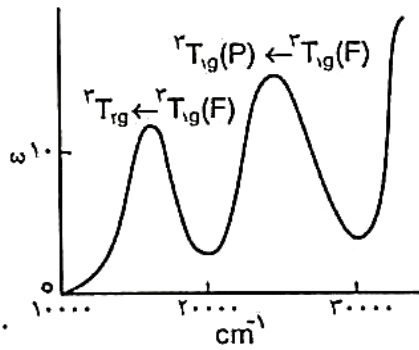
- ❖ برای آرایش های  $d^4$ ،  $d^5$ ،  $d^6$  و  $d^7$  هر نمودار به دو قسمت تقسیم می شود که توسط یک خط قائم از یکدیگر جدا می شوند. سمت چپ این نمودارها برای آرایش های پراسپین کاربرد دارد که با نمودار اورگل مناسب برای حالت های دارای چندگانگی مناسب، مطابقت می کند و سمت راست آنها برای آرایش های کم اسپین با حالت پایه متفاوت بکار می رود.
- ❖ برای آرایش های  $d^2$ ،  $d^3$  و  $d^8$  نمودار تانابه - سوگانو از یک بخش تشکیل می شود.



نمودار تراز انرژی نیم کمی تانابه - سوگانو برای تقارن هشت وجهی

(آرایش الکترونی  $d^2$ ) همراه با طیف الکترونی

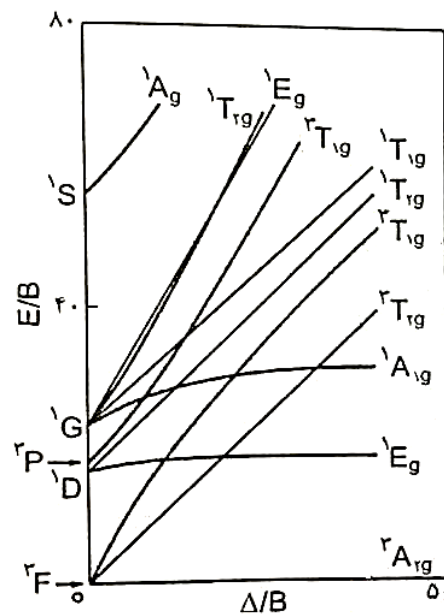
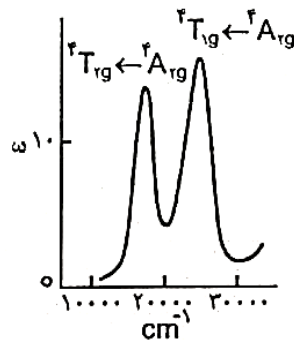
یون کمپلکس  $[V(urea)_6]^{3+}$



نمودار تراز انرژی نیم کمی تانابه - سوگانو برای تقارن هشت وجهی

(آرایش الکترونی  $d^3$ ) همراه با طیف الکترونی

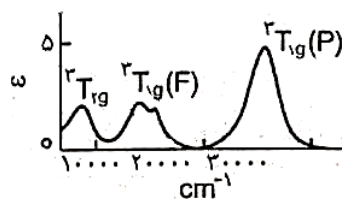
یون کمپلکس  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

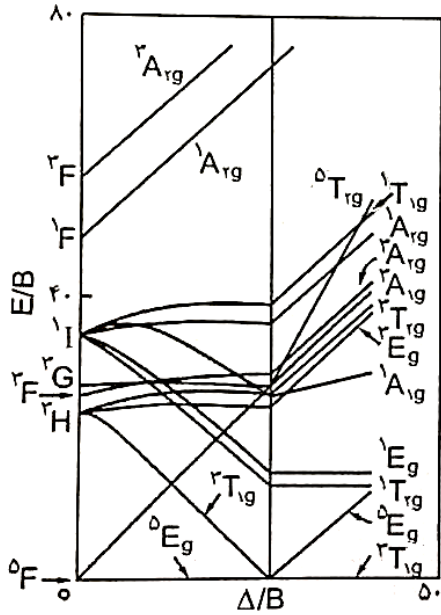


نمودار تراز انرژی نیم کمی تانابه - سوگانو برای تقارن هشت وجهی

(آرایش الکترونی  $d^8$ ) همراه با طیف الکترونی

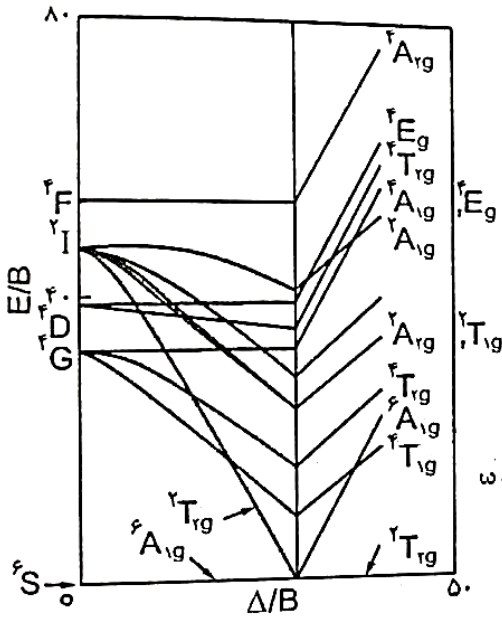
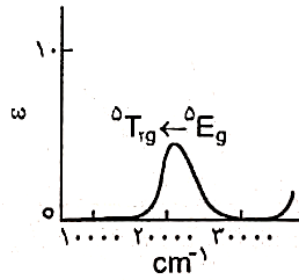
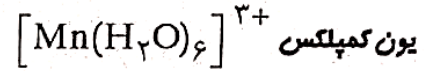
یون کمپلکس  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  (حالت پایه برای تمام جهش ها  $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$  است)





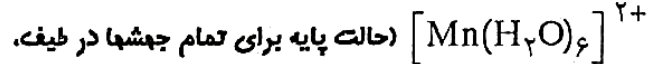
نمودار تراز انرژی نیم کمی تانابه - سوگانو برای تقارن هشت وجهی

(آرایش الکترونی  $d^5$ ) همراه با طیف الکترونی

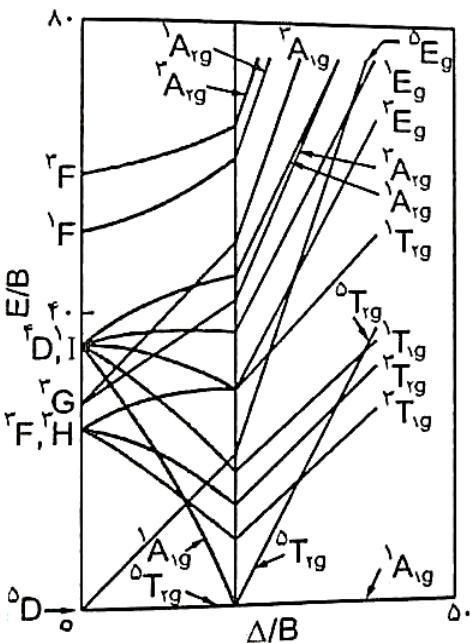
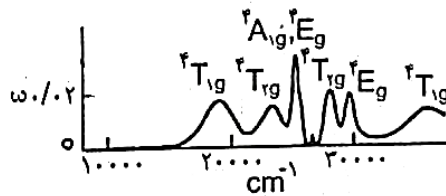


نمودار تراز انرژی نیم کمی تانابه - سوگانو برای تقارن هشت وجهی

(آرایش الکترونی  $d^5$ ) همراه با طیف الکترونی یون کمپلکس

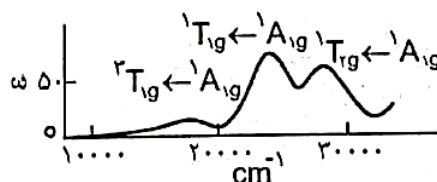
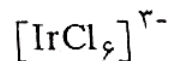


$6A_{1g}$  است)

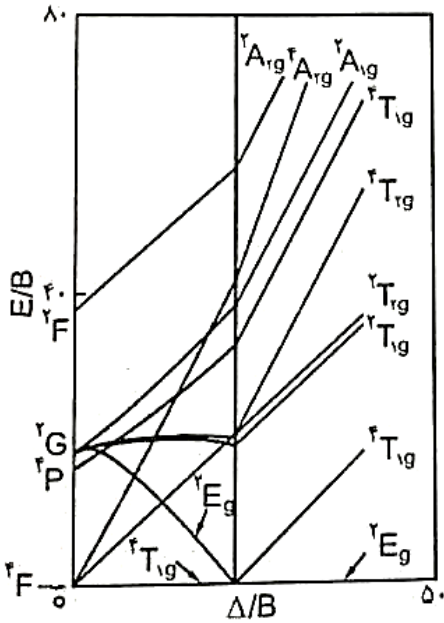


نمودار تراز انرژی نیم کمی تانابه - سوگانو برای تقارن هشت وجهی

(آرایش الکترونی  $d^6$ ) همراه با طیف الکترونی یون کمپلکس

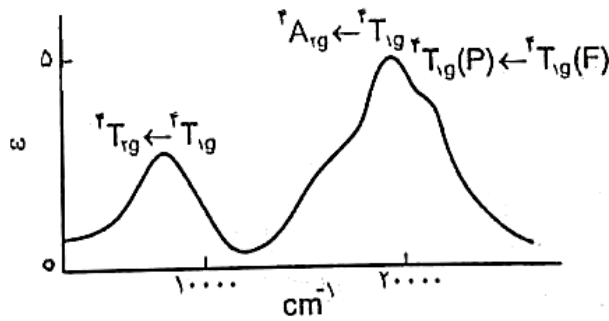
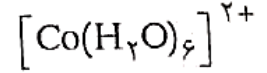






نمودار تراز انرژی نیم کمی تانابه - سوگانو برای تقارن هشت وجهی

(آرایش الکترونی  $d^5$ ) همراه با طیف الکترونی یون کمپلکس



بررسی کلی نمودارهای تانابه - سوگانو

در آرایش  $d^2$  هشت وجهی:

✓ حالت پایه  $3T_{1g}(F)$  است و سه جهش الکترونی مجاز از نظر اسپین به  $3T_{2g}(F)$ ،  $3T_{1g}(P)$  و  $3A_{2g}(F)$  امکان پذیر است.

✓ علاوه بر این جهش ها، نوارهای ضعیفی بصورت شانه یا خمیدگی ممکن است در طیف دیده شوند که آنها را به

جهش های غیرمجاز از نظر اسپین می توان نسبت داد، مانند جهش به حالت های  $1T_{2g}(D)$ ،  $1E_g(D)$  و  $1A_{1g}(G)$  که

ممکن است در ناحیه مرئی مشاهده شوند. اختلاف انرژی بین  $3T_{2g}(F)$  و  $3A_{2g}(F)$  برابر  $10Dq$  است.

✓ این نمودار را می توان برای آرایش  $d^8$  چهاروجهی نیز بکار برد.

در آرایش  $d^3$  هشت وجهی:

✓ حالت پایه  $4A_{2g}(F)$  است و سه جهش الکترونی اسپین مجاز به ترازهای  $4T_{2g}(F)$ ،  $4T_{1g}(F)$  و  $4T_{1g}(P)$  انتظار می رود

(اما بطور معمول دو جهش کم انرژی تر مشاهده می شوند)، خمیدگی های ضعیف ناشی از جهش های غیرمجاز از نظر

اسپین به حالت های  $2E_g(H)$ ،  $2T_{1g}(H)$  و  $2T_{2g}(H)$  ممکن است در طیف مرئی مشاهده شوند.

✓ انرژی جهش  $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$  برابر  $10 Dq$  است.

✓ این نمودار را می توان برای آرایش  $d^7$  چهاروجهی نیز بکار برد.

### آرایش $d^4$ هشت وجهی:

✓ دو حالت پایه دارد.

✓ برای میدان ضعیف و آرایش پراسپین، حالت پایه  $^5E_g(D)$  است و جهش الکترونی  $^5E_g(D) \rightarrow ^5T_{2g}(D)$  انتظار می رود

که مقدار آن برابر  $10 Dq$  است.

✓ جهش های ضعیف دیگر اسپین غیرمجاز هستند.

✓ در میدان قوی و آرایش کم اسپین، حالت پایه  $^3T_{1g}(H)$  است و جهش های پرنرژی به  $^3E_g(H)$ ،  $^3T_{2g}(H)$  و  $^3A_{1g}(H)$

مشاهده می شوند.

✓ جهش های غیرمجاز از نظر اسپین در گستره مرئی قرار دارند.

✓ این نمودار را می توان برای آرایش  $d^6$  چهاروجهی نیز بکار برد.

### آرایش $d^5$ هشت وجهی:

✓ دو حالت پایه دارد.

✓ برای میدان ضعیف و آرایش پراسپین، حالت پایه  $^6A_{1g}(S)$  است و کلیه جهش های الکترونی از نظر اسپین غیرمجازند و

طیف نوارهای بسیار ضعیفی دارد.

✓ در میدان قوی و آرایش کم اسپین، حالت پایه  $^2T_{2g}(I)$  است و جهش های الکترونی اسپین مجاز به حالت های  $^2A_{2g}(I)$

،  $^2E_g(I)$ ،  $^2T_{1g}(I)$  و  $^2A_{1g}(I)$  امکان پذیر است.

✓ جهش های غیرمجاز ممکن است در ناحیه مرئی دیده شوند.

✓ این نمودار برای آرایش  $d^5$  چهاروجهی نیز کاربرد دارد.

### آرایش $d^6$ هشت وجهی:

✓ دارای دو حالت پایه است.

✓ برای میدان ضعیف و آرایش پراسپین، حالت پایه  $^5T_{2g}(D)$  است و یک جهش مجاز  $^5T_{2g}(D) \rightarrow ^5E_g(D)$  دیده می شود که برابر  $10Dq$  است.

✓ برای میدان قوی و آرایش کم اسپین، حالت پایه  $^1A_{1g}(I)$  است و دو جهش مجاز پرنرزی به حالت های  $^1T_{1g}(I)$  و  $^1T_{2g}$  مشاهده می شود.

✓ جهش های غیرمجاز به  $^3T_{1g}$  و  $^3T_{2g}$  ممکن است بصورت **شانه** روی نوار مربوط به جهش  $^1T_{1g}$  دیده شوند.

✓ این نمودار برای آرایش  $d^4$  چهاروجهی نیز بکار می رود.

### آرایش $d^7$ هشت وجهی:

✓ دو حالت پایه دارد.

✓ برای آرایش پراسپین حالت پایه  $^4T_{1g}(F)$  است و جهش های مجاز به  $^4T_{2g}(F)$ ،  $^4T_{1g}(P)$  و  $^4A_{2g}(F)$  مشاهده می شوند.

✓ اختلاف انرژی بین  $^4T_{2g}(F)$  و  $^4A_{2g}(F)$  برابر  $10Dq$  است.

✓ در آرایش کم اسپین، حالت پایه  $^2E_g(G)$  است و سه جهش مجاز و پرنرزی به  $^2T_{1g}(G)$ ،  $^2T_{2g}(G)$  و  $^2A_{1g}(G)$  دیده می شود.

✓ یک جهش غیرمجاز به  $^4T_{1g}$  ممکن است مشاهده شود.

✓ این نمودار برای آرایش  $d^3$  چهاروجهی نیز استفاده می شود.

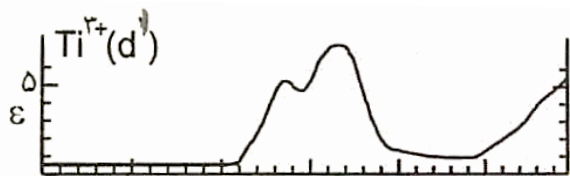
## آرایش $d^8$ هشت وجهی:

- ✓ حالت پایه  $^3A_{2g}(F)$  است و سه جهش مجاز به  $^3T_{2g}(F)$ ،  $^3T_{1g}(F)$  و  $^3T_{1g}(P)$  ممکن است مشاهده شوند و حالت های غیرمجاز  $^1E_g(D)$ ،  $^1A_{1g}(G)$  و  $^1T_{2g}(D)$  نیز ممکن است بصورت شانه روی جهش های مجاز دیده شوند.
- ✓ این نمودار برای آرایش  $d^2$  چهاروجهی استفاده می شود.

## طیف الکترونی $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

- یون  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  نمونه ای از یون فلزی با آرایش الکترونی  $d^1$  است و برای آن فقط یک نوار جذبی  $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$  (در غیاب اثر یان - تلمر) وجود دارد که انرژی آن برابر  $10Dq$  است.
- این نوار جذبی دارای شانه ای است که در نتیجه انحراف یان - تلمر برای آرایش حالت برانگیخته  $e_g^1$  ایجاد می شود. یعنی همترازی دوگانه حالت برانگیخته حذف شده و دو حالت برانگیخته نزدیک بهم حاصل می شود. نوار جذبی  $d-d$  از آنجا که از نظر قاعده لاپورت غیرمجاز است ( $g \rightarrow g$ ) شدت پائینی دارد.
- در طیف این کمپلکس، نوار جذبی در حدود  $20400 \text{ cm}^{-1}$  ( $500 \text{ nm}$ ) مشاهده می شود.
- پیک جذبی  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  در محلول آبی پهن است. علت این است که در این جهش، یک الکترون از اوربیتال های  $t_{2g}$  به اوربیتال های  $e_g$  منتقل می شود.
- اوربیتال های  $t_{2g}$  چه از دیدگاه نظریه میدان بلور و چه از دیدگاه نظریه اروبیتال مولکولی بطور نسبی تحت تأثیر لیگاندها قرار نمی گیرند در صورتی که اوربیتال های  $e_g$  مستقیماً تحت تأثیر لیگاندها قرار دارند و نسبت به تغییر طول پیوند  $M-L$  بسیار حساسند.
- در یک ارتعاش مولکولی، با نزدیک شدن لیگاندها، انرژی تراز  $e_g$  افزایش می یابد و با دور شدن لیگاندها انرژی آن کاهش می یابد. در حالی که انرژی تراز  $t_{2g}$  نسبتاً ثابت باقی می ماند.

- پهنای پیک جذبی، نتیجه این واقعیت است که جذب مذکور مجموعه‌ای از مولکول‌ها با کلیه ساختارهای مولکولی ممکن و مقادیر بیشماری برای  $10Dq$  را دربر می‌گیرد. این قبیل حرکات لیگاند از طریق برخوردهای بین مولکولی در محلول تشدید می‌شود.

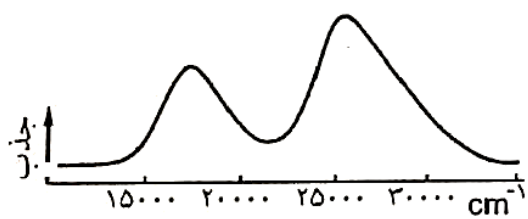


طیف جذبی الکترونی  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

- ❖ برای یون کمپلکس  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  نیز که در آن  $Cu^{2+}$  آرایش الکترونی  $d^9$  دارد، یک نواز جذبی  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  انتظار می‌رود که انرژی آن برابر  $10Dq$  است. عدم تقارن این نواز جذبی به اثر یان-تلر مربوط می‌شود.

### طیف الکترونی $[V(H_2O)_6]^{3+}$

- وانادیم در این یون، حالت اکسایش  $+3$  و آرایش الکترونی  $d^2$  دارد. در طیف جذبی آن سه نواز جذبی مشاهده می‌شوند ( $V_3$  در طیف نشان داده نشده است) که به ترتیب عبارتند از:



طیف جذبی  $[V(H_2O)_6]^{3+}$

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_1 &= 17800 \text{ cm}^{-1} & {}^3T_{1g} &\rightarrow {}^3T_{2g} \\ \bar{\nu}_2 &= 25700 \text{ cm}^{-1} & {}^3T_{1g} &\rightarrow {}^3T_{1g}(P) \\ \bar{\nu}_3 &= 39800 \text{ cm}^{-1} & {}^3T_{1g} &\rightarrow {}^3A_{2g} \\ 10Dq &= \bar{\nu}_3 - \bar{\nu}_1 = 39800 - 17800 = 22000 \text{ cm}^{-1} \\ Dq &= 2200 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

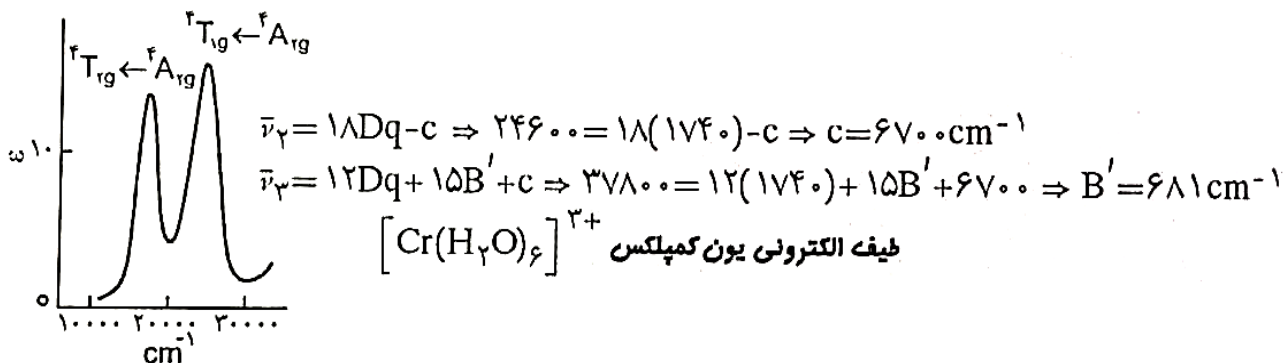
### طیف الکترونی $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

- کروم در این یون عدد اکسایش  $+3$  دارد و آرایش الکترونی  $d^3$  دارد.
- فرکانس‌های نوارهای جذبی در طیف این یون عبارتند از: ( $V_3$  طیف این ترکیب نشان داده نشده است)

$$\bar{\nu}_1 = 17400 \text{ cm}^{-1} \quad {}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$$

$$\bar{\nu}_2 = 24600 \text{ cm}^{-1} \quad {}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g} \quad \text{و} \quad \bar{\nu}_3 = 37800 \text{ cm}^{-1} \quad {}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$$

$$\bar{\nu}_1 = 10Dq = 17400 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow Dq = 1740 \text{ cm}^{-1}$$

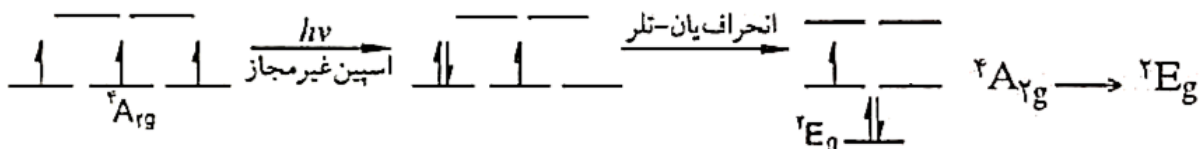


### طیف الکترونی $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

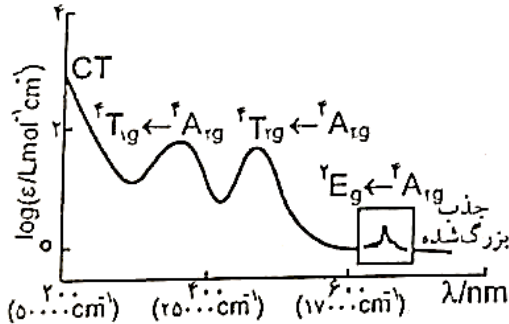
- $\text{Cr}^{3+}$  دارای آرایش الکترونی  $d^3$  است.
- در طیف جذبی این کمپلکس دو نوار جذبی میانی در  $21500 \text{ cm}^{-1}$  و  $28500 \text{ cm}^{-1}$  (که شدت متوسطی دارند) مربوط به انتقال های الکترونی  $d-d$  اسپین مجاز هستند.



- نوار با انرژی بالا و شدت بسیار زیاد مربوط به یک انتقال بار از نوع LMCT است.
- از آنجا که  $\text{NH}_3$  یک لیگاند  $\sigma$ -دهنده است و اوربیتال های مولکولی  $\sigma^*$  در سطح انرژی بسیار بالایی قرار گرفته اند، امکان انتقال الکترون از اوربیتال های  $d$  فلز به اوربیتال  $\sigma^*$  ناچیز است. اما فاصله بین اوربیتال های خالی فلز و اوربیتال های مولکولی  $\sigma$  پر، چندان زیاد نیست و انتقال الکترونی LMCT امکان پذیر است.
- نوار بسیار ضعیف در  $15300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به یک جهش الکترونی  $d-d$  اسپین غیرمجاز بصورت زیر است:



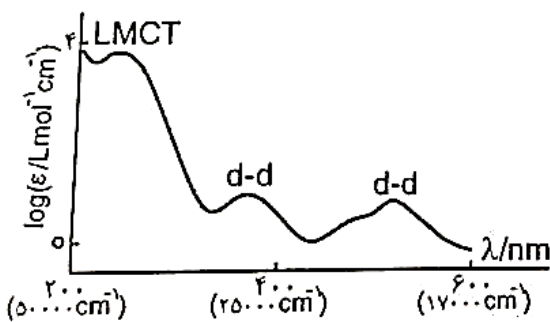
- انرژی جهش های غیرمجاز از نظر اسپین، مستقل از Dq است زیرا این جهش ها شامل زوج شدن الکترون ها در اوربیتال های یک تراز است و به برانگیختگی الکترون از یک مجموعه اوربیتالی به مجموعه دیگر مربوط نمی شود.



طیف جذبی الکترونی  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  که شامل جهش های اسپین غیرمجاز، اسپین مجاز و انتقال بار (CT) است.

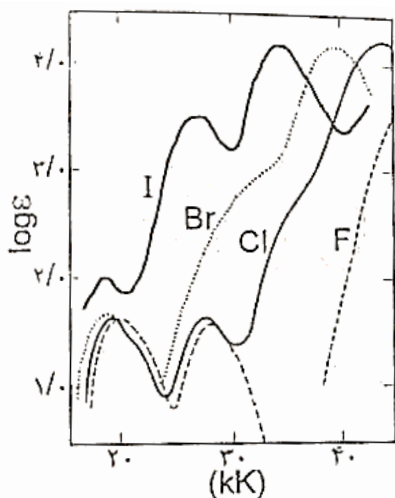
### طیف الکترونی $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$

- طیف مرئی و فرابنفش کامل یون کمپلکس  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  در شکل زیر نشان داده شده است. در این طیف مشابه طیف الکترونی  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  دو نوار جذبی میدان لیگاند در گستره مرئی، اما در انرژی پائین تر مشاهده می شود، جابجایی یک لیگاند  $\text{NH}_3$  با لیگاند ضعیف تر  $\text{Cl}^-$ ، باعث کاهش قدرت میدان لیگاند و کم شدن انرژی جهش های d-d می شود، اما کاهش تقارن از  $O_h$  به  $C_{4v}$  شکافتگی محسوسی را موجب نمی شود.
- نوار جذبی انتقال بار LMCT در طیف الکترونی یون کمپلکس  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  در انرژی پایین تری نسبت به  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ظاهر می شود زیرا این انتقال از زوج الکترون های  $\pi$  لیگاند  $\text{Cl}^-$  که بطور مستقیم در تشکیل پیوند دخالت ندارند، انجام می گیرد، در حالی که برای لیگاند  $\text{NH}_3$  انتقال الکترون از اوربیتال های مولکولی پیوندی  $\sigma$  (که بیشتر خصلت  $\text{NH}_3$  را دارند و در سطح انرژی پایین تری قرار گرفته اند) انجام می شود.



طیف الکترونی یون کمپلکس  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  نوار جذبی مربوط به جهش  ${}^4\text{A}_g \rightarrow {}^2\text{E}$  در این درشت نمایی قابل رویت نیست.

## طیف الکترونی $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$



طیف جذب یون های  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$   
( $\text{X}^-$  یک یون هالید است)

▪ طیف الکترونی یون کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  که در آن  $\text{X}^-$  یون هالید است در شکل مقابل نشان داده شده است.

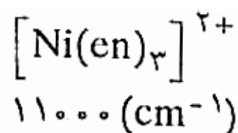
▪ مقدار انرژی جهش های  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{X}^-$  با برداشتن الکترون (اکسایش هر چند بصورت موقت) از  $\text{X}^-$  مطابقت دارد.

▪  $\text{F}^-$  کمترین تمایل و  $\text{I}^-$  بیشترین تمایل را برای اکسایش

دارد و به همین دلیل نوار جذبی انتقال بار LMCT برای  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$  در بالاترین مقدار انرژی (بعد از 40 kK) و برای سه کمپلکس دیگر در انرژی های پایین تر ظاهر شده است.

## طیف الکترونی $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ و $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

• برای  $\text{Ni}^{2+}$  با آرایش الکترونی  $d^8$  سه جهش الکترونی مجاز از نظر اسپین قابل پیش بینی است. انرژی این جهش ها برای دو کمپلکس عبارتست از:

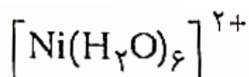


$$11000 (\text{cm}^{-1})$$

$$18000$$

$$30000$$

$$Dq = 1100 \text{cm}^{-1}$$

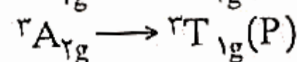
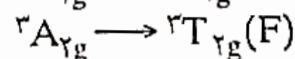
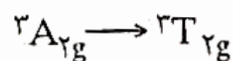


$$9000 (\text{cm}^{-1})$$

$$14000$$

$$25000$$

$$Dq = 900 \text{cm}^{-1}$$



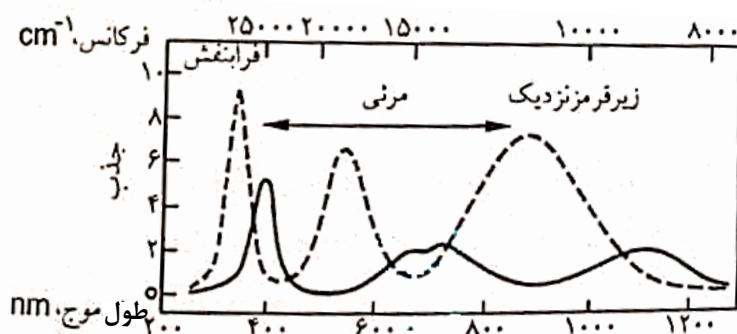


• همانطور که مشاهده می شود مقدار Dq برای کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  بیشتر است و کلیه انتقالات آن در انرژی های بالاتری نسبت به  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ظاهر می شوند زیرا اتیلن دی آمین لیگاند قویتری از آب است. علاوه بر آن شدت جذبها برای کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  به میزان قابل توجهی بیشتر از  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  است. زیرا این کمپلکس مرکز تقارن نداشته (تقارن  $D_3$ ) و قاعده گزینش مربوط به تقارن برای آن صادق نیست.

• شکافتگی نوار میانی در طیف  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  احتمالاً به کوپلاژ اسپین - اوربیت مربوط است که باعث اختلاط حالت های  ${}^1E_g$  و  ${}^3T_{1g}(F)$  می شود.

**نکته مهم:** به دلیل اثر کوپلاژ اسپین - اوربیت وقتی انرژی دو حالت با چند گانگی اسپین متفاوت، بهم نزدیک شود، این دو حالت با یکدیگر مخلوط می شوند. در نتیجه این اختلاط هر دو حالت به اندازه کافی خصلت سه تایی خواهند داشت بطوری که جهش الکترونی از حالت پایه سه تایی به هر دو حالت برانگیخته، از نظر اسپین مجاز می شود به عبارت دیگر جهش الکترونی  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$  بر اثر کوپلاژ اسپین - اوربیت بین دو حالت برانگیخته یکتایی و سه تایی، مجاز است.

• لازم به ذکر است دو حالت  ${}^1E_g$  و  ${}^3T_{1g}(F)$  در میدان حاصل از لیگاندهای آب به یکدیگر نزدیک اند اما در میدان قویتر حاصل از لیگاندهای اتیلن دی آمین به قدری از یکدیگر فاصله دارند که اختلاط قابل توجهی بین آنها صورت نمی پذیرد.



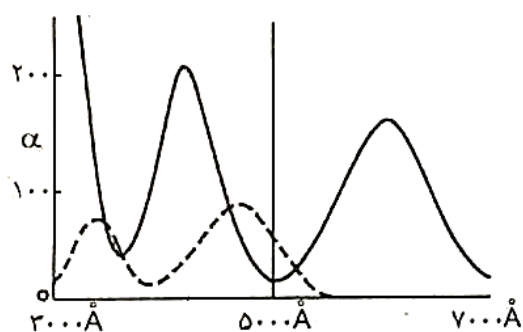
طیفهای الکترونی یونهای  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (منحنی سیاه) و  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  (منحنی خط چین)

• محلول آبی نیکل (II) سولفات  $\text{NiSO}_4$  سبز کم رنگ است زیرا یون  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  دو انتهای قرمز و آبی طیف را جذب می کند و رنگ سبز را از خود عبور می دهد.

- اگر به این محلول اتیلن دی آمین اضافه شود به رنگ آبی تند در می آید چون یون  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  قسمت میانی طیف مرئی (و کمی از قرمز) را جذب کرده و قسمت های ارغوانی و آبی را از خود عبور می دهد و به همین دلیل رنگ آبی تند دارد.
- برهم کنش شدیدتر لیگاندهای en با فلز نسبت به لیگاندهای  $\text{H}_2\text{O}$ ، سبب زیادتیر شدن شکافتگی بین اوربیتال ها و جابجایی به سمت طول موج کوتاه تر می شود.

### طیف های الکترونی $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ و $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$

- برای کمپلکس های کم اسپین  $\text{Co}^{3+}$  دو جهش اسپین مجاز در انرژی های نسبتاً پائین وجود دارد:  
 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  و  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  و در طیف آنها دو نوار جذبی مشاهده می شود (جهش های اسپین مجاز دیگر که در انرژی های بالاتر به وقوع می پیوندند عموماً به وسیله کل جهش های مجاز پوشانده شده و مشاهده نمی شوند).
- انرژی هر دوی این جهش ها با افزایش قدرت میدان زیادتیر می شود و از آنجا که تغییرات شیب  $^1T_{2g}$  بسیار سریع تر از  $^1T_{1g}$  است، اختلاف انرژی دو پیک در مقادیر بزرگتر  $\Delta$ ، بیشتر می شود.
- بنابراین جدایی دو پیک جذبی برای کمپلکس  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  بیشتر است.
- طیف کمپلکس زرد رنگ  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  و کمپلکس سبز  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  مطالب ذکر شده را تأیید می کند.



طیفهای یونهای کمپلکس  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (.....) و  
 $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  (————)

- برای کمپلکس های پراسپین  $Co^{3+}$  مانند  $CoF_6^{3-}$  فقط حالت های پنج تایی دارای اهمیت هستند و تنها جهش:  
 ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  مشاهده می شود. رنگ آبی این کمپلکس در نتیجه وجود یک نوار جذبی در  $13100\text{ cm}^{-1}$  است.

### وایپچس چهار گوشه ای (تراگونال) از تقارن هشت وجهی

❖ همانطور که مشاهده شد طیف های الکترونی کمپلکس های  $ML_6$  هشت وجهی و  $ML_4$  چهاروجهی به وسیله دیاگرام های اورگل یا تانابه - سوگانو قابل تفسیر است.

❖ برای کمپلکس هایی با تقارن پائین تر از تقارن مکعبی ( $O_h$  و  $T_d$ ) طیف های الکترونی پیچیده تر می شود زیرا با کاهش تقارن کمپلکس، سطوح انرژی که در تقارن های بالاتر همتراز بودند شکافته می شوند و با افزایش سطوح انرژی تعداد انتقالات ممکن و تعداد نوارهای مشاهده شده در طیف افزایش می یابد.

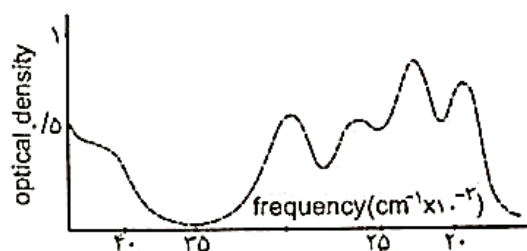
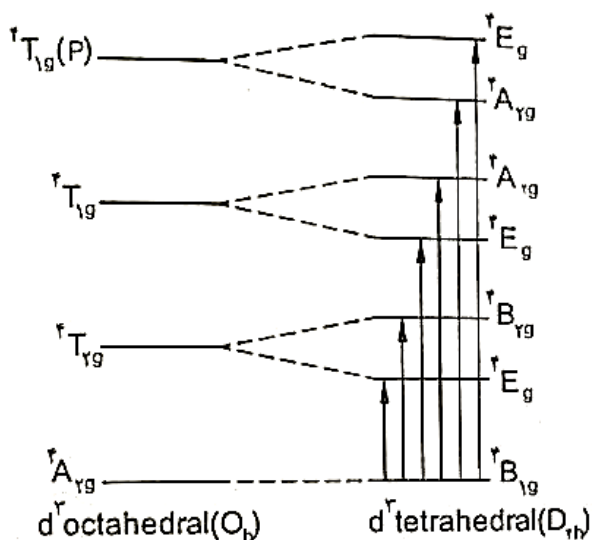
❖ برای کاهش تقارن یک کمپلکس شش کوئوردینه هشت وجهی ( $ML_6$  با تقارن  $O_h$ ) می توان برخی از لیگاندهای آن را با لیگاند دیگری جایگزین نمود.

برای مثال چنانچه دو لیگاند L را با لیگاند X تعویض کنیم، ایزومرهای  $trans-MX_2L_4$  با تقارن  $D_{4h}$  و  $cis-MX_2L_4$  با تقارن  $C_{2v}$  بدست می آیند.

• کمپلکس های کی لیت  $[Cr(en)_3]^{3+}$  و  $[Cr(ox)_3]^{3-}$  را در نظر بگیرید. این کمپلکس ها کاملاً هشت وجهی نیستند و به گروه نقطه ای  $D_3$  تعلق دارند اما تجزیه و تحلیل طیف الکترونی این دو کمپلکس بطور موفقیت آمیزی با در نظر گرفتن تقارن  $O_h$  برای آنها (و درست مانند جذب های مورد انتظار برای  $CrL_6^{3+}$  متقارن) انجام پذیر است.

• اگر یکی از لیگاندهای اتیلن دی آمین کمپلکس  $[Cr(en)_3]^{3+}$  با دو لیگاند  $F^-$  جابجا شود، کمپلکسی با فرمول  $trans-[Cr(en)_2F_2]^+$  بدست می آید. تفسیر طیف الکترونی این کمپلکس با شبه هشت وجهی در نظر گرفتن آن امکان پذیر نخواهد بود و باید آن را بصورت یک گونه با تقارن موضعی  $D_{4h}$  در نظر گرفت. هر یک از ترم های طیفی T

در میدان  $O_h$  به دو ترم جدید (یک  $E$  و یک  $A$  یا  $B$ ) شکافته می شود و در مجموع شش انتقال بجای سه انتقال، مورد انتظار است. چهار انتقال کم انرژی اول در شکل سمت راست نشان داده شده است. نوار پنجم بصورت شانه در ناحیه انتقال بار ظاهر می شود و نوار ششم در انرژی بالاتر نشان داده شده است.



طیف الکترونی کمپلکس  $trans - [Cr(en)_2F_2]^+$

تغییر سطوح انرژی برای یک یون  $d^2$  هنگامی که تقارن محیط آن از هشت وجهی ( $O_h$ ) به چهارگوشه ای ( $D_{th}$ ) تغییر می کند

داده های طیفی برای  $trans - [Cr(en)_2F_2] ClO_4$

فرکانس مشاهده شده ( $cm^{-1}$ )	انتقال
۱۸۵۰۰	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$
۲۱۷۰۰	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$
۲۵۳۰۰	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$
۲۹۳۰۰	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}$
۴۱۰۰۰ (شانه)	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}(P)$
۴۳۶۵۵ (محاسبه شده)	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g(P)$

❖ واپیچش چهار گوشه ای از تقارن هشت وجهی، اغلب در کمپلکس هایی که هر شش لیگاند آنها یکسان است نیز دیده می شود: دو لیگاند  $L$  که در موقعیت ترانس نسبت به یکدیگر قرار دارند، در مقایسه با چهار لیگاند دیگر به یون فلز

مرکزی نزدیک تر (z-in) و یا دورتر (z-out) می شوند (که در فصل قبل تحت عنوان واپیچش یان - تلمر راجع به آنها توضیح داده شد).

❖ برای آرایش های الکترونی که حالت پایه با همترازی یگانه دارند، یعنی  $d^3 (^4A_{2g})$ ،  $d^5 (^6A_{1g})$ ،  $d^6 (^1A_{1g})$  کم اسپین و  $d^8$  بطور خودبخود دستخوش واپیچش یان - تلمر نمی شوند.

آرایش های الکترونی در کمپلکس های  $ML_6$  هشت وجهی که برای آنها واپیچش یان - تلمر انتظار می رود.

واپیچش یان - تلمر	ترم حالت پایه	آرایش الکترونی
دارد	${}^2T_{2g}$	$d^1$
دارد	${}^3T_{1g}$	$d^2$
ندارد	${}^4A_{2g}$	$d^3$
دارد	${}^5E_g$ (پراسپین)	$d^4$
دارد	${}^3T_{1g}$ (کم اسپین)	$d^5$
ندارد	${}^6A_{1g}$ (پراسپین)	
دارد	${}^2T_{2g}$ (کم اسپین)	$d^6$
دارد	${}^5T_{2g}$ (پراسپین)	
ندارد	${}^1A_{1g}$ (کم اسپین)	$d^7$
دارد	${}^4T_{1g}$ (پراسپین)	
دارد	${}^2E_g$ (کم اسپین)	$d^8$
ندارد	${}^3A_{2g}$	
دارد	${}^2E_g$	$d^9$

### لومینسانس

✓ اگر کمپلکسی پس از برانگیخته شدن الکترونی در نتیجه جذب تابش، نشر نور داشته باشد، لومینسانس است.

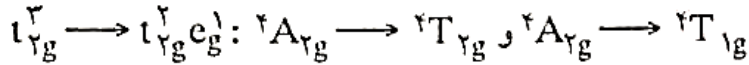
لومینسانسی که زوال آن سریع است و بدون تغییر در حالت اسپینی رخ می دهد ( $\Delta S=0$ ) فلورسانس و لومینسانسی که

سرعت کمتری دارد و با تغییر حالت اسپینی همراه است ( $\Delta S \neq 0$ ) فسفرسانس نامیده می شوند.

✓ یک نمونه بارز از خاصیت فسفر سانس به وسیله یاقوت که از جایگزین شدن تعداد کمی از یون های  $Al^{3+}$  به وسیله

$Cr^{3+}$  در آلومینا ( $Al_2O_3$ ) تشکیل می شود، ارائه شده است. هر یون  $Cr^{3+}$  (آرایش الکترونی  $d^3$ ) توسط شش یون  $O^{2-}$  با

آرایش هشت وجهی احاطه شده و انتقال های الکترونی اسپین مجاز برای آن بصورت زیر است:



✓ این دو جذب در گستره سبز و بنفش طیف صورت می گیرند و رنگ قرمز یاقوت را موجب می شوند.

✓ فرآیند عبور بین سیستمی به حالت  ${}^2E_g$  (با چندگانگی متفاوت) در مدت زمان بسیار کوتاه رخ می دهد و با بازگشت

نشری این حالت دوتایی به حالت پایه چهار تایی، نشر فسفر سانس قرمز در طول موج ۶۲۷ nm صورت می پذیرد. این

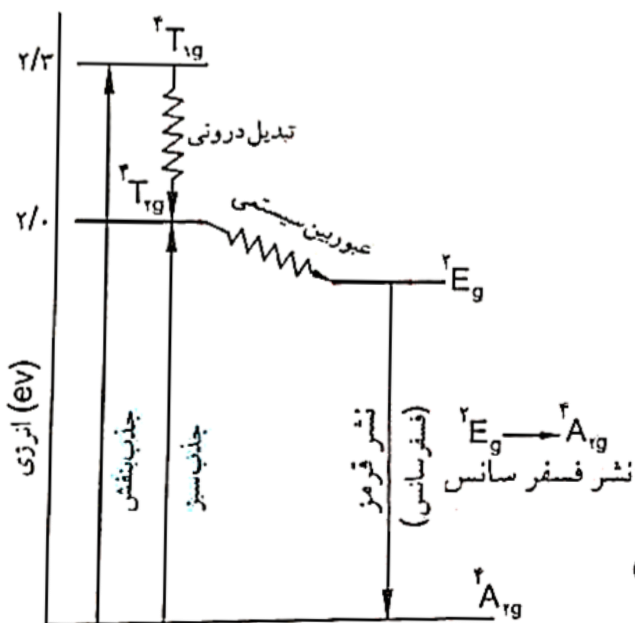
نشر قرمز به رنگ قرمز حاصل از جذب طول موج های سبز و بنفش افزوده شده و درخشندگی این سنگ قیمتی را بالا

می برد.

نکته مهم: مکانیسم فسفر سانس، در نتیجه یک فرآیند عبور بین سیستمی و انتقال به حالت برانگیخته ای با چندگانگی

اسپین متفاوت با حالت پایه (بدون نشر نور) و بازگشت نشری این حالت برانگیخته به حالت پایه (که اسپین غیر مجاز است)

ایجاد می شود.



(جبهشای مربوط به جذب و نشر نور توسط یونهای  $Cr^{3+}$  در یاقوت)

# شیمی معدنی

تست های فصل دهم

طیف های الکترونی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- جمله طیفی مولکولی مربوط به حالت پایه در کمپلکس هشت وجهی  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  کدام است؟

- ${}^3E_g$  (۴)       ${}^3T_{2g}$  (۳)       ${}^3A_{2g}$  (۲)       ${}^3T_{1g}$  (۱)

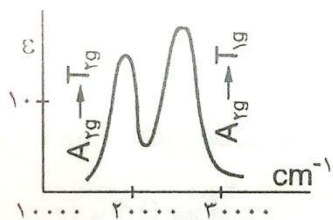
۲- شدت رنگ در کدامیک از کمپلکسهای زیر کمتر است؟

- $MnO_4^-$  (۴)       $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  (۳)       $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$  (۲)       $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (۱)

۳- ترتیب انرژی انتقال بار LMCT در کدامیک از موارد زیر صحیح است؟

- $MnO_4^{2-} < MnO_4^- < MnO_4^{3-}$  (۲)       $MnO_4^- < MnO_4^{3-} < MnO_4^{2-}$  (۱)  
 $MnO_4^- < MnO_4^{2-} < MnO_4^{3-}$  (۴)       $MnO_4^- < MnO_4^{2-} < MnO_4^{3-}$  (۳)

۴- طیف الکترونی زیر برای کدام کمپلکس انتظار می رود؟ (چندگانگی اسپین در نماد طیفی عمدا حذف شده است)



- $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  (۲)       $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  (۱)  
 $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  (۴)       $[V(urea)_6]^{3+}$  (۳)

۵- رنگ محلول کدام یون کمپلکس، تنها به جهش انتقال بار مربوط است؟

- $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$  X =  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  (۴)       $CoCl_4^{2-}$  (۳)       $CrO_4^{2-}$  (۲)       $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  (۱)

۶- کدام جهش از نظر قاعده لاپورت مجاز است؟

- $d \rightarrow d$  (۴)       $p \rightarrow f$  (۳)       $p \rightarrow p$  (۲)       $d \rightarrow f$  (۱)



۷- کدام مورد علت کاهش شدت جذب الکترونی در کمپلکسهای فلزهای واسطه است؟

(۱) حذف مرکز تقارن در گونه جذب کننده

(۲) جفت شدت اسپین - اوربیتال

(۳) متفاوت بودن چنگانگی اسپین حالت های انرژی پایه و برانگیخته

(۴) جفت شدن الکترونی - ارتعاشی

۸- جمله طیفی  ${}^4F$  شامل چند ریز حالت است و در میدان بلور هشت وجهی به کدام حالت های انرژی شکافته می شود؟

(۱)  ${}^4A_{2g}$  ،  ${}^4T_{2g}$  ،  ${}^4T_{1g}$  ، ۲۸ (۲)  ${}^4A_{1g}$  ،  ${}^4E_g$  ،  ${}^4T_{2g}$  ، ۲۸

(۳)  ${}^4A_{1g}$  ،  ${}^4E_g$  ،  ${}^4T_{1g}$  ، ۲۱ (۴)  ${}^4A_{2g}$  ،  ${}^4T_{2g}$  ،  ${}^4T_{1g}$  ، ۲۱

۹- برای کدام کمپلکس اولین انتقال الکترونی برابر با  $\Delta_0$  نیست؟

(۱)  $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$  (۲)  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  (۳)  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  (۴)  $[V(H_2O)_6]^{3+}$

۱۰- کمپلکس های  $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$  ( $X=Cl, Br, I$ ) نوارهای انتقال بار دارند. کدامیک از این کمپلکسها با تغییر  $X$  به

صورت زیر کمترین انرژی را برای انتقال بار لازم دارند؟

(۱) I (۲) Br (۳) Cl (۴) Cl, Br

۱۱- تقارن حالت پایه الکترونی یون فلز واسطه در  $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  کدام است؟

(۱)  ${}^2T_{2g}$  (۲)  ${}^2E_g$  (۳)  ${}^2T_{1g}$  (۴)  ${}^2T_{1g}(P)$

۱۲- ترتیب انرژی انتقال بار LMCT در کدامیک از موارد زیر صحیح است؟

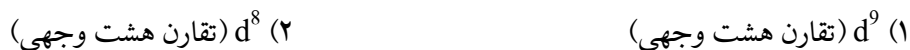
(۱)  $MnO_4^- > TcO_4^- > ReO_4^-$  (۲)  $CrO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < WO_4^{2-}$

(۳)  $VO_4^{3-} > NbO_4^{3-} > TaO_4^{3-}$  (۴)  $OsO_4^{2-} < RuO_4^{2-} < FeO_4^{2-}$

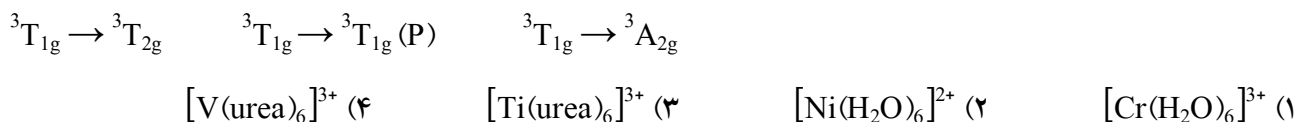
۱۳- طیف الکترونی کدام یون کمپلکس دارای شدت بیشتری است؟



۱۴- جمله طیفی حالت پایه کدام یون که با آرایش  $d^n$  مشخص شده،  $A_{1g}$  است (چندگانگی اسپین عمدا نوشته نشده است)



۱۵- سه جهش الکترونی مجاز از نظر اسپین مربوط به کدام یون کمپلکس است؟



۱۶- کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  سه نوار جذبی در ۱۱۲۰۰، ۱۸۳۵۰ و  $29000 \text{ cm}^{-1}$  دارد. مقدار  $\Delta_0$  و  $B'$  برای این کمپلکس بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب برابر است با:



۱۷- شدت نوارهای جذبی در کدام یون کمپلکس بیشتر است؟



۱۸- طیف الکترونی  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  در مقایسه با طیف الکترونی  ${}^{60}\text{Nd}^{3+}(\text{aq})$  بسیار پهن است (یون  $\text{Nd}^{3+}(\text{aq})$  دارای چندین نوار جذبی بسیار باریک است) علت چیست؟

(۱) جهشهای d-d به دلیل جفت شدن ارتعاشی - الکترونی پهن هستند

(۲) جهشهای f-f به دلیل اوربیتالهای f باریک هستند

(۳) در جهشهای f-f، جهشها از نوع  $u \rightarrow u$  هستند و بنابراین نوارها باریک می باشند

(۴) در جهشهای d-d، جهشها از نوع  $g \rightarrow g$  هستند و بنابراین نوارها پهن می باشند

۱۹- حالت پایه یون کمپلکس  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  کدام است؟

- (۱)  ${}^3T_{1g}(F)$  (۲)  ${}^3T_{2g}$  (۳)  ${}^3T_{1g}(P)$  (۴)  ${}^3A_{2g}$

۲۰- رنگ کدام ترکیب ناشی از جهش الکترونی اسپین مجاز d-d است؟

- (۱)  $CrO_4^{2-}$  (۲)  $MnO_4^-$  (۳)  $Mn(OH_2)_6^{2+}$  (۴)  $Cr(OH_2)_6^{3+}$

۲۱- تقارن حالت پایه الکترونی یون کمپلکسهای زیر داده شده است، کدام مورد نادرست است؟

- (۱)  $[Mn(urea)_6]^{3+}$  ،  ${}^5E_g$  (۲)  $[V(urea)_6]^{3+}$  ،  ${}^3T_{1g}$   
(۳)  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$  ،  ${}^4A_{2g}$  (۴)  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  ،  ${}^3A_{2g}$

۲۲- طیف الکترونی کدام گونه شیمیایی به طیف الکترونی حالت های اتمی شبیه تر است؟

- (۱)  $[{}_{22}Ti(H_2O)_6]^{3+}$  (۲)  $[{}_{24}Cr(H_2O)_6]^{3+}$   
(۳)  $[{}_{57}La(H_2O)_6]^{3+}$  (۴)  $[{}_{28}Ni(en)_3]^{2+}$

۲۳- شدت نوارهای جذبی در طیف الکترونی کدام نمونه بیشتر است؟

- (۱)  ${}_{25}MnO_4^-$  (۲)  ${}_{28}NiCl_4^{2-}$  (۳)  ${}_{28}Ni(en)_3^{2+}$  (۴)  ${}_{25}Mn(OH_2)_6^{2+}$

۲۴- شدت نوارهای الکترونی کدام گونه شیمیایی بیشتر است؟

- (۱)  $Mn(OH_2)_6^{2+}$  (۲)  $Co(en)_3^{3+}$  (۳)  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  (۴)  $Cu(H_2O)_6^{3+}$

۲۵- برای ترکیب  $K_2PbCo(NO_2)_6$  چند نوار مربوط به جهش الکترونی d-d انتظار می رود؟

- (۱) یک نوار (۲) سه نوار

- (۳) در غیاب یان-تلر یک نوار، با وجود یان-تلر دو یا سه نوار (۴) در غیاب یان-تلر یک نوار، با وجود یان-تلر یک نوار



۳۳- جمله طیفی حالت پایه چند آرایش الکترونی مختلف در کمپلکس های هشت وجهی  $ML_6$  داده شده است. در چند

مورد واپیچش یان-تلر انتظار می رود؟  ${}^5E_g$  (پراسپین)،  ${}^6A_{1g}$  (پراسپین)،  ${}^1A_{1g}$  (کم اسپین)،  ${}^2E_g$  (کم اسپین)

۱ (۱) ۲ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴)

۳۴- جمله های طیفی مولکولی آرایش های  $d^7$  پر اسپین و  $d^7$  کم اسپین به ترتیب از راست به چپ .....  
.....

۱)  ${}^2E_g$ ،  ${}^4T_{2g}$  (۲)  ${}^2T_{1g}$ ،  ${}^4E_g$  (۲)  ${}^2E_g$ ،  ${}^4T_{1g}$  (۳)  ${}^2T_{2g}$ ،  ${}^4E_g$  (۴)

۳۵- کمپلکس  $[Fe(Phen)_3]^{2+}$  در  $510\text{ nm}$  جذب دارد. این جذب بر حسب  $cm^{-1}$  کدام است؟

۱) ۵۱۰۰ ۲) ۱۹۶۰۸ ۳) ۲۵۵۰۰ ۴) ۵۱۰۰۰

۳۶- شدت نوارهای جذبی کدام گونه شیمیایی از همه کمتر است؟

۱)  $[{}_{24}CrCl_4]^{2-}$  ۲)  $[{}_{26}FeCl_4]^{2-}$  ۳)  $[{}_{28}Ni(en)_3]^{2+}$  ۴)  $[{}_{28}Ni(H_2O)_6]^{2+}$

۳۷- جمله طیفی حالت پایه یون  ${}^{25}Mn^{2+}$  در دو حالت پراسپین و کم اسپین در میدان الکترواستاتیک هشت وجهی از راست

به چپ کدام است؟

۱)  ${}^2T_{2g}$ ،  ${}^6A_{1g}$  ۲)  ${}^2T_{1g}$ ،  ${}^6A_{2g}$  ۳)  ${}^2T_{2g}$ ،  ${}^6A_{2g}$  ۴)  ${}^2E_g$ ،  ${}^6T_{1g}$

۳۸- کدام گزینه درست است؟

۱) الکترون های f در عمق اتم قرار دارند و با اوربیتال های لیگاند برهمکنش موثری ندارند

۲) جهش های f-f در گستره فرابنفش تابش الکترومغناطیسی قرار می گیرند

۳) برهمکنش اوربیتال های d با لیگاندهای پیرامون هسته مرکزی ناچیز است

۴) برهمکنش اوربیتال های f با لیگاندهای پیرامون هسته مرکزی قوی است

۳۹- در تشخیص دو گونه  $cis-[_{27}Co(en)_2F_2]^+$  و  $trans-[_{27}Co(en)_2F_2]^+$  به کمک طیف بینی، عبارت کدام گزینه درست است؟

(۱) شدت نوارهای سیس و ترانس در طیف بینی مرئی - فرابنفش با یکدیگر برابر است

(۲) به کمک طیف بینی مرئی - فرابنفش تشخیص این دو ایزومر از یکدیگر امکان پذیر است

(۳) تعداد نوارهای جذبی سیس و ترانس در طیف بینی مرئی - فرابنفش با یکدیگر برابر است

(۴) نوارهای جذبی ایزومر سیس ضعیف تر از ایزومر ترانس است

۴۰- در صورتیکه عدد موجی برای دو انتقال در یون  $MnO_4^-$  برابر با  $18500\text{ cm}^{-1}$  و  $32500\text{ cm}^{-1}$  باشد. مقدار  $\Delta_T$  کدام است؟

- (۱)  $18500$  (۲)  $32500$  (۳)  $14000$  (۴)  $4000$

۴۱- نوارهای جذبی کمپلکس  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  در  $17400\text{ cm}^{-1}$ ،  $24600\text{ cm}^{-1}$  و  $37800\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است. مقدار پارامترهای  $Dq$ ،  $c$  و  $B^1$  به ترتیب از راست به چپ کدام است ( $\text{cm}^{-1}$ )؟

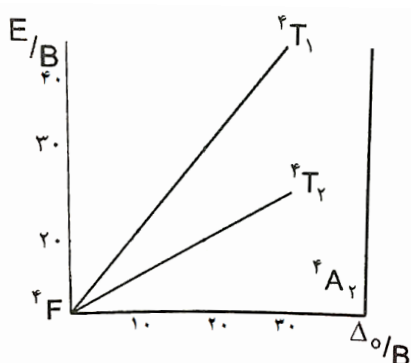
- (۱)  $17400$ ،  $672$ ،  $10200$  (۲)  $17400$ ،  $6720$ ،  $680$

- (۳)  $1740$ ،  $6720$ ،  $680$  (۴)  $17400$ ،  $672$ ،  $10200$

۴۲- تعداد جهش های اسپین مجاز در یون  $Fe^{3+}$  بصورت کم اسپین و پراسپین به ترتیب چه تعداد است؟

- (۱) ندارد- بیشتر از یک (۲) بیشتر از یک- ندارد (۳) بیشتر از یک- بیشتر از یک (۴) ندارد- ندارد

۴۳- با استفاده از نمودار تانابه- سوگانو، عدد موج دو نوار جذبی اسپین مجاز اول در طیف الکترونی کمپلکس



با استفاده از مقادیر  $\Delta_0 = 17600\text{ cm}^{-1}$  و  $B = 880\text{ cm}^{-1}$  کدام است؟

- (۱)  $1760$ ،  $2640$  (۲)  $2640$ ،  $19400$

- (۳)  $17600$ ،  $19400$  (۴)  $17600$ ،  $26400$

۴۴- دلیل بی رنگ بودن کمپلکس  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  و رنگی بودن کمپلکس  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  کدامیک از موارد زیر است؟

(۱) در  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  انتقال اسپین مجاز وجود دارد اما در  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  انتقال اسپین مجاز وجود ندارد

(۲) در هر دو کمپلکس انتقال های اسپین مجاز وجود دارد

(۳) در  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  انتقال اسپین مجاز وجود ندارد اما در  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  انتقال اسپین مجاز وجود دارد

(۴) در هر دو کمپلکس انتقال های اسپین مجاز وجود ندارد

۴۵- شیشه یک بطری معمولی به هنگام نگاه کردن از کنار شیشه بیرنگ دیده می شود. در صورتیکه اگر از ته بطری به آن نگاه شود (یعنی هنگامی که مسیر عبور نور از شیشه طولانی باشد) سبز کمرنگ است. این رنگ به وجود  $\text{Fe}^{3+}$  در شبکه سیلیکات مربوط می شود. منشا این رنگ چیست؟

(۱) اسپین مجاز (۲) لاپورت مجاز (۳) اسپین غیرمجاز (۴) انتقال بار

۴۶- ترم طیفی حالت پایه یون آزاد گازی  $^3F$ ،  $^3P$  و  $^1D$  به ترتیب در  $10642 \text{ cm}^{-1}$  و  $12920 \text{ cm}^{-1}$  بالاتر از  $^3F$  قرار دارند. انرژی ترمهای طیفی بر اساس پارامترهای راکاه بصورت زیر است:

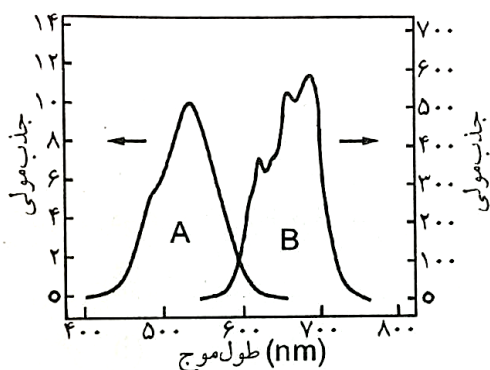
$$E(^1D) = A - 3B + 2C, \quad E(^3P) = A + 7B, \quad E(^3F) = A - 8B$$

مقادیر B و C برای این یون به ترتیب کدام است؟

(۱) ۳۱۶۸، ۸۶۱ (۲) ۸۶۱، ۳۱۶۸

(۳) ۵۶۱، ۱۱۶۸ (۴) ۱۱۶۸، ۵۶۱

۴۷- طیف های جذبی  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  در شکل زیر نشان داده شده است. مشخص کنید هر یک از



طیفهای A و B متعلق به کدام یون است؟

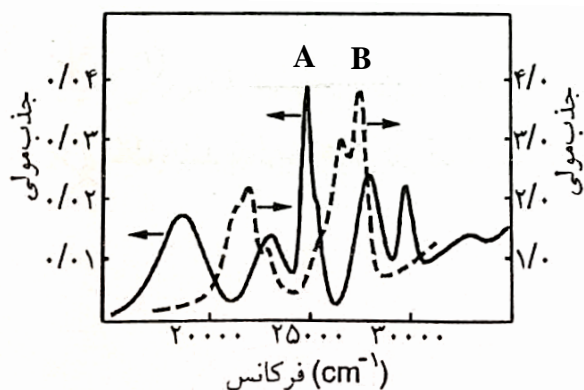
(۱)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  : A و  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  : B

(۲)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  : B و  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  : A

(۳) طیف الکترونی یون  $\text{Co}^{2+}$  قابل تشخیص نیست

(۴) اطلاعات کافی نیست

۴۸- طیف های جذبی  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$  در شکل نشان داده شده است. مشخص کنید هر یک از طیفهای



A و B متعلق به کدام یون است؟

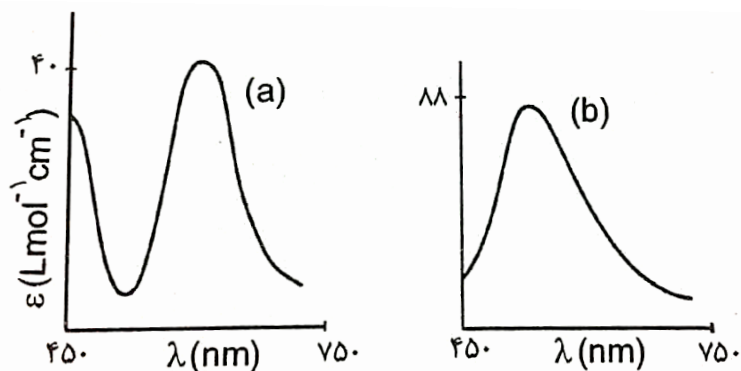
(۱)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  : A و  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$  : B

(۲)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  : B و  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$  : A

(۳) طیف الکترونی یون  $\text{Co}^{2+}$  قابل تشخیص نیست

(۴) اطلاعات کافی نیست

۴۹- طیف جذبی دو ایزومر  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$  در زیر آمده است. مشخص کنید کدام طیف متعلق به ایزومر سیس و کدام



متعلق به ایزومر ترانس است؟

(۱) a: سیس و b: ترانس

(۲) a: ترانس و b: سیس

(۳) اطلاعات کافی نیست

(۴) طیف الکترونی ایزومرهای یون  $\text{Co}^{3+}$  قابل تشخیص نیستند



# شیمی معدنی

کلید تست های فصل دهم

## طیف های الکترونی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

سوال	جواب
۲۶	۴
۲۷	۲
۲۸	۴
۲۹	۱
۳۰	۴
۳۱	۳
۳۲	۱
۳۳	۲
۳۴	۳
۳۵	۲
۳۶	۴
۳۷	۱
۳۸	۱
۳۹	۲
۴۰	۳
۴۱	۳
۴۲	۲
۴۳	۴
۴۴	۳
۴۵	۳
۴۶	۱
۴۷	۱
۴۸	۱
۴۹	۲

سوال	جواب
۱	۲
۲	۳
۳	۴
۴	۲
۵	۲
۶	۱
۷	۳
۸	۱
۹	۴
۱۰	۱
۱۱	۱
۱۲	۲
۱۳	۴
۱۴	۳
۱۵	۴
۱۶	۱
۱۷	۳
۱۸	۱
۱۹	۴
۲۰	۴
۲۱	۱
۲۲	۳
۲۳	۱
۲۴	۲
۲۵	۳

# شیمی معدنی

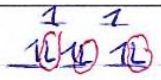
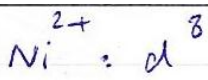
## پاسخ تست های فصل دهم

### طیف های الکترونی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

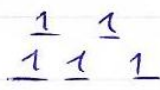
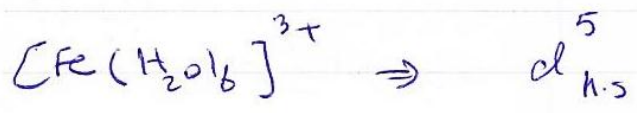
گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)



11 گ 2  
3 الکترون در تراز پایه 1  
در تراز 5 الکترون در کمان 1

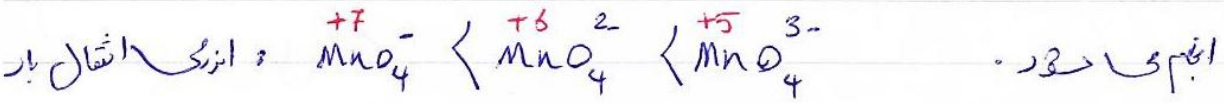
$2S+1 \Rightarrow 2(\frac{2}{2})+1 = 4$



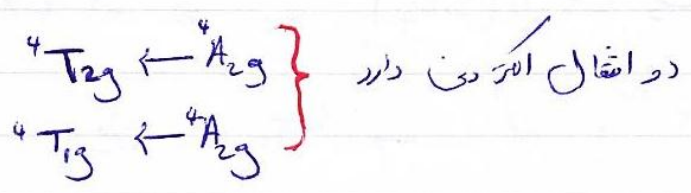
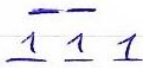
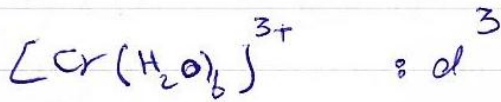
12 گ 3

هیچ جفتی این قاذوی ندارد پس دو جفت جفتی در  $d_{xy}$  /  $d_{xz}$  /  $d_{yz}$  است و به همین دلیل رنگ این کمپلکس بسیار کمتر از سایر کمپلکسهاست.

13 گ 4 با افزایش عدد اکسایش فلد رنگی و انتقال بار از لیگاند به فلز راحت تر و در انرژی کمتر



14 گ 2



15 گ 2 رنگ محلول  $CrO_4^{2-}$  تقابلی از جفتی LMCT است و در این کمپلکس ها جفتی هلی

$d-d$  پیدا کم این هستند و این کمپلکس ها به انتقال LMCT مربوط است.

- s → g
- p → u
- d → g
- f → u

16 گ 1 زیرا از نوع g → u است

3 (7)

4F : (2S+1)(2L+1) = (4)(2x3+1) = 28      تعداد ریزحالت ها      1 (8)

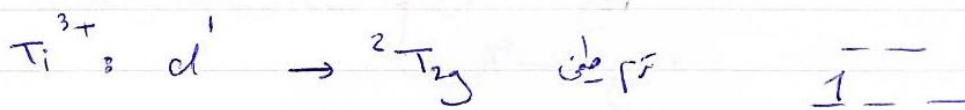
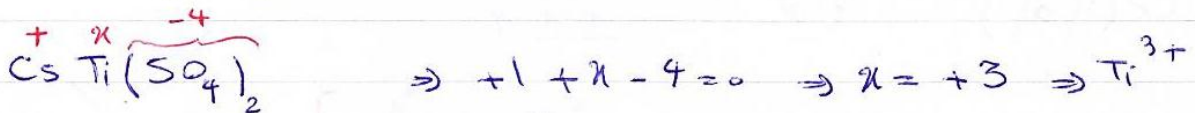
1) Mn<sup>3+</sup> : d<sup>4</sup>      v = D<sub>0</sub> }  
 2) Ti<sup>3+</sup> : d<sup>1</sup>      v = D<sub>0</sub> }      صدای اشغال دارند      4 (9)

3) Ni<sup>2+</sup> : d<sup>8</sup>      v<sub>1</sub> = D<sub>0</sub>

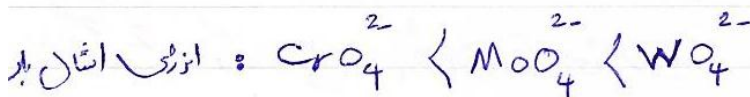
4) V<sup>3+</sup> : d<sup>2</sup>      v<sub>3</sub> - v<sub>1</sub> = D<sub>0</sub>

10 (10) I<sup>-</sup> الکترونی کمتری از یقه هالید ها دارد و با انرژی کمتری الکترون را به فلز منتقل می کند.

11 (11) ترم طیفی 2D در صورتی است که به ترتیب 2E<sup>2</sup> و 2T<sub>2g</sub><sup>2</sup> شکافت می شود.



2 (12)



هرکس که در بالا به پایین انرژی اشغال بار افزایش می یابد.

13 (13) 4 در این کمپلکس اشغال LMCT از  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  وجود دارد.

14) گ 3 مجله طیف حالت پایه یون  $d^6$  کم این در میدان هست و به  $A_1$  است.

15) گ 4 این به جی به کمپلکس  $V^{3+}$  به آرایش الکترون  $d^2$  مربوط است

16) گ 1 در همه آرایش های الکترون در میدان هست و به جز  $d^2$  و  $d^7$  ،  $\nu_1 = 10 \nu_2$

است ، پی در کمپلکس  $Ni^{2+}$  با آرایش الکترون  $d^8$   $\nu_2 = \nu_1 = 11200 \text{ cm}^{-1}$

و  $B' = 917$  است .

17) گ 3 فوارسی جذب در  $MnO_4^-$  اشغال های مجاز LMCT است ولی در سایر

گونه ها اشغال های  $d-d$  هستند .

18) گ 1

19) گ 4

20) گ 4 کمپلکس های  $CrO_4^{2-}$  :  $d^0$  و  $MnO_4^-$  :  $d^0$  در  $d-d$  ندارند و در کمپلکس

$Mn(OH_2)_6^{2+}$  :  $t_{2g}^3 e_g^2$  با آرایش  $d^5_{h.s}$  جی الکترون  $d-d$  این غیر مجاز است .  
 $\downarrow$   
 $+2$

21) گ 1 کمپلکس  $Mn(urea)_6^{3+}$  کم این است (  $t_{2g}^4 e_g^0$  ) و فوارس در حالت پایه  $A_1$  است .

22) گ 3 در  $La$  الکترون های داخلی  $f$  در حال پر شدن هستند که لینا ندها نمی تواند تأثیر چندانی

روی آنها بگذارند .

123 گ 1 اشغال بار (CT) بیشترین شدت فشارهای جذب را دارد

124 گ 2 هر دو تقارن گسسته هستند. شدت فشارهای جذب  $d-d$  در  $d^1$  بیشتر است.

$Co(en)_3^{3+}$  به گونه تقارنی  $D_3$  تعلق دارد و فاقد مرکز تقارن است و نه گسسته است.

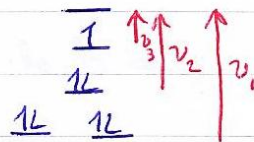
تقارن  $g_h$  دارند.

125 گ 3 در  $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ ،  $Co^{4+}$  با  $d^7$  کم این یک  $d$  به  $e_g$   $t_{2g}$

دارد و در حضور  $e_g$  - تکر دو یا سه اشغال ممکن است.



بدون اشغال  $e_g$  - تکر



با اشغال  $e_g$  - تکر

126 گ 4 به دلیل وابستگی  $e_g$  - تکر از نوع  $z-out$  برای آرایش الکترون  $d^2$  در میدان

هست و چپ نه چپ الکترون  $d-d$  وجود دارد.

127 گ 2 در  $CoF_6^{3-}$  میدان ضعیف است و قدرتی با  $z-out$  پایین تر جذب می شود و

زنگ مطلق می دهد. در  $d$  دارای  $z-out$  بالاتری از  $d$  مطلق در کمپلکس

$[Co(CN)_6]^{3-}$  که میدان قوی تر است و قدرتی با  $z-out$  پایین تر از  $d$  مطلق در کمپلکس

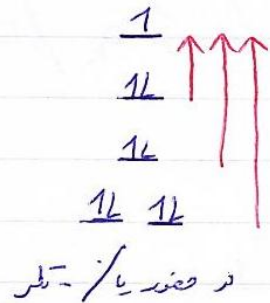
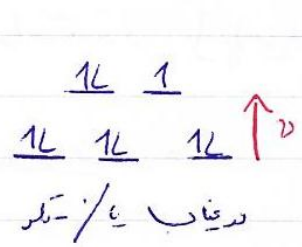
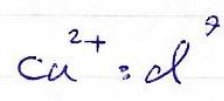
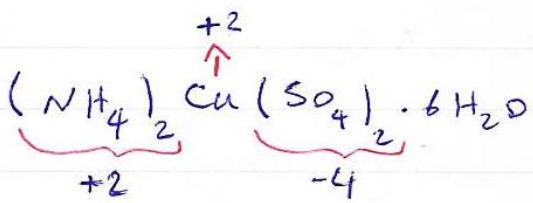
کمپلکس به طول میچسبند (ترتیب نفوذ) | ترتیب  $z-out$ .

128)  $d^4$  حالت زب در اچ پی بررسی اشغال فلز به فلزی باشد.

129)  $d^1$

130)  $d^4$

131)  $d^3$

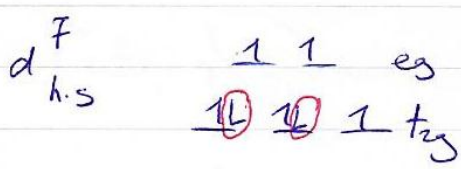


132)  $Mn^{2+}$  با  $d^5$  برای اشکالات اسپین پنجم دار پس سوت

میکنی دارند

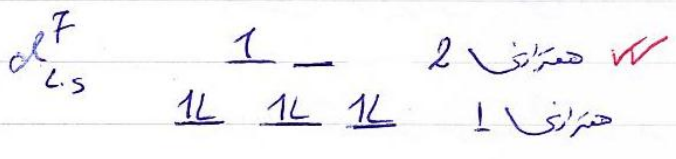
133) در جلات صیف به مقدار A است انشان یا - تکر نداریم و در ترم صی

$^5E_g$  و  $^2E_g$  انشان یا - تکر داریم.



$$t_{2g} \times t_{2g} = t_{1g} \Rightarrow ^4T_{1g}$$

134)  $d^3$



$^2E_g$



(35) گ 2  $\lambda = 510 \text{ nm} = 510 \times 10^{-7} \text{ cm} \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{510 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 19608 \text{ cm}^{-1}$

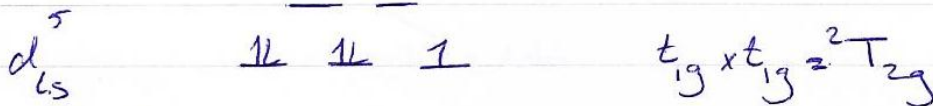
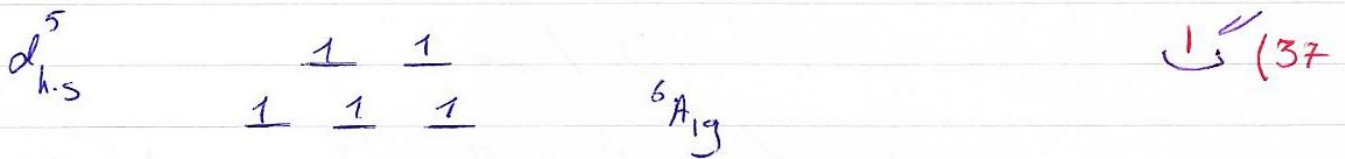
(36) گ 4 در کومپلکس های  $[\text{CrCl}_4]^{2-}$  و  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  نوارهای CT دیده می شود.

در نرینده های 3 و 4 نوارهای مربوط به مجبب های d-d وجود دارند ولی چون در

$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  با گروه تقارن  $D_3$  مرکز تقارن وجود ندارد، پس نوارهای مجبب

بیشتر است. در  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  با تقارن  $o_h$  مرکز تقارن وجود دارد و مجبب های d-d

لاهورت غیر مجاز هستند



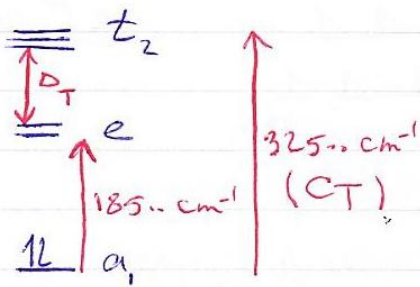
(38) گ 1 مجبب های f-f از آنجایی که تغییرات جذبان در طول پیوند ایجاد نمی کنند،

همراه با مجبب های ارتقاسی نیستند. براین اساس یک هی f-f نیز هستند.

(39) گ 2 چون در ترکیب بین مرکز تقارن وجود ندارند مجبب های d-d در آن صورت

بیشتری از اینزدر ترانس دارد که دارای مرکز تقارن است و مجبب های آن لاهوروت

غیر مجاز است. مجبب های d-d در ناصیه ترانس - سری س دیده می شوند.



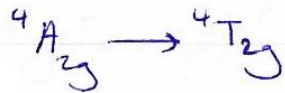
$$\left. \begin{aligned} a_1 \rightarrow e &: 18500 \text{ cm}^{-1} \\ a_1 \rightarrow t_2 &: 32500 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} D_T$$

$$\Rightarrow D_T = 32500 - 18500 = 14000 \text{ cm}^{-1}$$

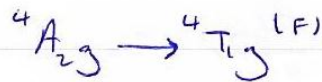
~~$t_2$~~

$mnO_4^-$

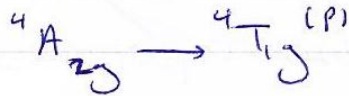
$Cr^{3+} : d^3$



$$\nu_1 = 10 P_7 = 17400 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_2 = 18 P_7 - C = 24600 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_3 = 12 P_7 + 15 B' + C = 37800 \text{ cm}^{-1}$$

$$10 P_7 = 17400 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \underline{P_7 = 1740 \text{ cm}^{-1}}$$

از اشغال اول :

$$24600 = 18(1740) - C \Rightarrow \underline{C = 6720 \text{ cm}^{-1}}$$

از اشغال دوم :

$$37800 = 12(1740) + 15(B') + 6720 \Rightarrow \underline{B' = 680 \text{ cm}^{-1}}$$

از اشغال سوم :

$$15 B' = \nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1$$

و یا

که با جایگزینی مقدار  $\nu_1$  و  $\nu_2$  و  $\nu_3$  در رابطه بالا مقدار  $B'$  بدست می آید.

$Fe^{3+} : d^5$

$\underline{1} \underline{1} \underline{1}$	$\underline{1} \underline{1}$
$\underline{1} \underline{1} \underline{1}$	$\underline{1} \underline{1} \underline{1}$

کم اسپین پر اسپین

بیشترین اشغال اسپین مجاز دارد اشغال اسپین مجاز ندارد

(برای کم اسپین تا 5 مدار تا 5 مدار مجاز است 4 اشغال اسپین مجاز دارد)

$d^3 : \quad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (43) 4

$\quad \quad \quad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$

$\frac{D_0}{B} = \frac{17600}{8800} = 2.0$  عدد اسپین 3

عدد ج. به صورت عددی رسم می کنیم تا به دو نمودار برخورد کند

دوین عدد های روی محور عمودی خوانده می شود که نشان دهنده  $\frac{E}{B}$  است و  $\frac{D_0}{B}$  در دوین عدد داریم پس  $E$  رابطه هر اشغال خطی را امتیابست می آوریم :

$\nu_1 : {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} : \frac{E}{B} = 2.0 \Rightarrow E = 2.0 \cdot B = 2.0 (8800 \text{ cm}^{-1}) = \underline{17600 \text{ cm}^{-1}}$

$\nu_2 : {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} : \frac{E}{B} = 3.0 \Rightarrow E = 3.0 \cdot B = 3.0 (8800 \text{ cm}^{-1}) = \underline{26400 \text{ cm}^{-1}}$

(44) 3

(45) 3

$$V^{3+} : d^2$$

(46) الف

$^3P$	$A + 7B$	} $A$ دراز حوزه کم کی کینم	$7B$	} حاصل + $8B$ کی کینم	$15B$
$^1D$	$A - 3B + 2C$		$-3B + 2C$		$5B + 2C$
$^3F$	$A - 8B$		$-8B$		$0$

تفاوت سطح انرژی  $^3P - ^3F$  برابر با  $15B$  بوده و سطح انرژی  $^1D =$

برابر با صفر است

$$^1D = 10642 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow 5B + 2C = 10642 \Rightarrow C = 3168 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

$$^3P = 12920 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow 15B = 12920 \Rightarrow B = 861 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

ابتدا  $B$  را بیست و یکم و  $C$  را بیست و دوم و سپس  $A$  را از  $(2)$  جایگزین کنیم و  $C$  را بیست و یکم

(47) الف  $A$  صیف  $A$  به کمپلکس  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  مربوط است زیرا:

(1) مقدار شکاف انرژی ترازی  $d$  برای کمپلکس هست و بهی نیست است و در جذب

آز در انرژی های بالاتر (طول موج کوتاهتر) ظاهر می شود

(2) در نور های جذبی برای کمپلکس هست و بهی برانگ تا کنده لا پورت از

کمپلکس چهار وجهی کعبه است.

صیف  $B$  متعلق به  $[CoCl_4]^{2-}$  است زیرا انرژی  $d-d$  کم است و در طول موج های

$$\text{بلند تر ظاهری شود} \left( D_T = \frac{4}{9} D_0 \right)$$

148 گ) مقدار جذب مولی جفت های الکترونی d-d برای کمپلکس های چهار وجهی

به دلیل نداشتن مرکز تقارن و انتقال اوربیتال های  $d \rightarrow p$  از کمپلکس های

هت و وجهی بیشتر است و نور های جذبی کمپلکس های چهار وجهی ضعیفتر

دارند. از طرف دیگر در کمپلکس چهار وجهی مقدار  $\Delta$  کمتر از هت و وجهی است و نورهای

آن به تعدیل نزدیک ترند و در انرژی های پایین تر ظاهری میشوند.

149 گ) مقدار ضریب جذب مولی در هر دو سطح کوچکتر از  $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  است، بنابراین

یک ها به جفت های الکترونی d-d مربوط می شوند. این دو سرسین  $(C_{2v})$  مرکز

تقارن ندارد و سطح این جفت ها بزرگ است از این دو سرسین که مرکز تقارن دارد زیرا

است.

# شیمی معدنی

## فصل یازدهم:

سینتیک و بررسی واکنشها در کمپلکس های معدنی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

✓ براساس سرعت واکنش های جانشینی، کمپلکس ها را به دو دسته ی بی اثر (inert) یا تغییر پذیر (labile) تقسیم بندی می کنند.

✓ اگر زمان نیمه عمر کمپلکس ها کمتر از يك دقیقه باشد این کمپلکس را تغییر پذیر گویند.

✓ در میدان هشت وجهی، آرایش های الکترونی  $d^1$ ،  $d^2$  و آرایش هایی که در سطح  $e_g$  الکترون ندارند جزء دسته ی بی اثر تقسیم بندی می شوند و سایر آرایش های الکترونی تغییر پذیر هستند.

✓  $Ni^{2+}$  در میدان هشت وجهی با وجود اینکه دو الکترون در سطح  $e_g$  دارد ولی در مرز بین کمپلکس های تغییر پذیر و بی اثر قرار می گیرد زیرا مقدار CFSE در آن بالا است.

✓ کمپلکس های  $Cu^{2+}$  در میدان هشت وجهی به دلیل انحراف یان - تلمر به شدت تغییر پذیر هستند چون در نتیجه انحراف z-out لیگاندهای روی محور z از فلز مرکزی فاصله زیادی می گیرند و جدا شدن آنها و یا به عبارتی، جانشین شدن آنها توسط يك لیگاند دیگر به سرعت صورت می گیرد.

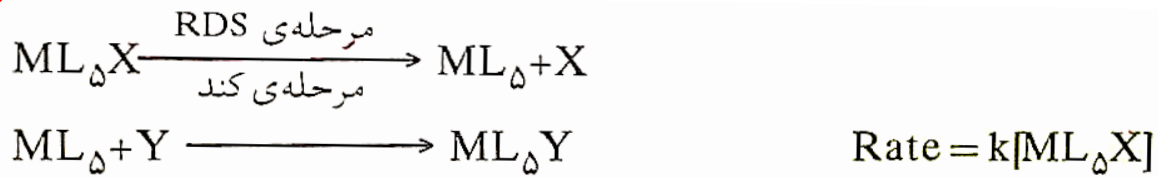
✓ توجه داشته باشید که هر چقدر پایداری میدان لیگاند بیشتر باشد، سرعت واکنش های جانشینی پایین تر است.

## مکانیسم واکنش های جانشینی

واکنش های جانشینی در کمپلکس های معدنی از سه مکانیسم استوکیومتری زیر تبعیت می کنند:

### ۱- مکانیسم گسستنی D (Dissociative)

در این مکانیسم که عمدتاً در کمپلکس های هشت وجهی دیده می شود در مرحله ی تعیین کننده ی سرعت یا مرحله ی کند واکنش (RDS)، ابتدا يك لیگاند جدا می شود و کمپلکس حدواسط با عدد کوئوردیناسیون يك واحد کمتر تشکیل می شود و در مرحله ی بعد این کمپلکس به سرعت، مکان خالی ایجاد شده را با لیگاند جدید وارد شونده می پوشاند:



در مکانیسم گسستگی یا D بستگی های زیر دیده می شود:

۱- **ممانعت فضایی:** هر چه ممانعت فضایی روی کمپلکس بیشتر باشد سرعت واکنش (از دست دادن لیگاند و رسیدن به حد واسط با عدد کوئوردیناسیون کمتر، راحت تر است) بیشتر است.

۲- **بار کلی کمپلکس:** هر قدر بار مثبت روی کمپلکس بیشتر باشد، جدا شدن لیگاند که بار منفی دارد سخت تر است و رسیدن به حد واسط با عدد کوئوردیناسیون يك واحد کمتر، مشکل تر می باشد و سرعت واکنش کمتر می شود.

۳- **وابستگی به لیگاند ترك کننده و لیگاند وارد شونده:** چون لیگاند ترك کننده در مرحله ی RDS جدا می شود در نتیجه نوع و ماهیت آن در سرعت واکنش های جانشینی D اهمیت زیادی دارد و چون لیگاند وارد شونده در مرحله ی RDS دخالتی ندارد پس نوع و غلظت آن تأثیر چندانی در سرعت واکنش جانشینی D ندارد.

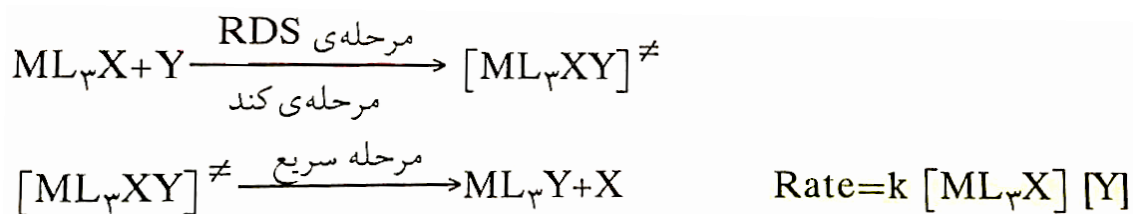
۴- **پارامترهای فعال سازی:** در واکنش های جانشینی از نوع D تغییرات حجم فعال سازی  $\Delta V^\ddagger$  و تغییرات انتروپی فعال سازی  $\Delta S^\ddagger$  مقادیر مثبت دارند:





## ۲- مکانیسم پیوستنی A (Associative)

در این مکانیسم که عمدتاً در کمپلکس های مسطح مربعی دیده می شوند ابتدا در مرحله ی کند واکنش یا RDS، لیگاند وارد شونده به کمپلکس افزوده می شود و حدواسطی با عدد کوئوردیناسیون یک واحد بیشتر تشکیل می شود که سپس این حدواسط به سرعت، لیگاند ترك کننده را از دست می دهد و به محصول تبدیل می شود:



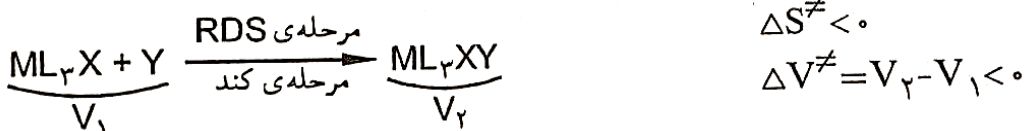
واکنش های نوع A وابستگی های زیر را نشان می دهند:

۱- **ممانعت فضایی:** ممانعت فضایی هر قدر بیشتر باشد، افزایش لیگاند وارد شونده و تشکیل کمپلکس با عدد کوئوردیناسیون یک واحد بیشتر در مرحله ی کند واکنش یا RDS مشکل تر است و سرعت واکنش جانشینی کمتر می شود.

۲- **بار کلی کمپلکس:** هر قدر بار مثبت روی فلز مرکزی بیشتر باشد جذب لیگاند وارد شونده آسانتر است و سرعت واکنش جانشینی بیشتر می شود.

۳- **وابستگی به لیگاند ترك کننده و لیگاند وارد شونده:** چون در مرحله ی کند واکنش یا همان مرحله ی RDS، لیگاند وارد شونده دخالت دارد در نتیجه سرعت واکنش های نوع A به نوع و غلظت لیگاند وارد شونده وابستگی زیادی دارند ولی وابستگی چندانی به نوع و غلظت لیگاند ترك کننده ندارند.

۴- **پارامترهای فعال سازی:** در واکنش های جانشینی از نوع A مقادیر  $\Delta V^\ddagger$  و  $\Delta S^\ddagger$  منفی هستند.



### ۳- مکانیسم تبادلی یا تعویضی I (Interchange)

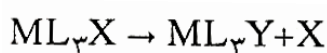
- ❖ در مکانیسم های نوع I حدواسطی با عدد کوئوردیناسیون کمتر یا بیشتر قابل تشخیص نیست. در واقع در این نوع مکانیسم، سرعت افزایش لیگاند وارد شونده با سرعت تفکیک لیگاند ترك کننده یکسان است.
- ❖ مکانیسم I خالص کمتر دیده می شود و معمولاً واکنش های تبادلی به یکی از واکنش های گسستی یا پیوستنی نزدیک تر هستند بر این اساس آنها را به صورت های  $I_h$  یا  $I_a$  نمایش می دهند که حدواسط بین A، D و  $I$  هستند:  $A, I_a, I, I_h, D$
- ❖ در مکانیسم  $I_h$  سرعت جدا شدن لیگاند ترك کننده کمی بیش از سرعت افزایش لیگاند وارد شونده است و همینطور در مکانیسم  $I_a$  سرعت افزایش لیگاند وارد شونده کمی بیش از سرعت جدا شدن لیگاند ترك کننده است.
- ❖ در واکنش های جانشینی  $I_h$  وابستگی های مکانیسم D و در واکنش های جانشینی  $I_a$  وابستگی های مکانیسم A با شدتی به مراتب کمتر دیده می شود.

### مکانیسم دقیق (Intimate)

چنانچه در يك واکنش فقط مرحله ی فعال سازی مورد بررسی قرار گیرد دو نوع مکانیسم دقیق (مکانیسم نزدیک) امکان پذیر است، این دو نوع مکانیسم را مکانیسم پیوستنی دقیق a و مکانیسم گسستی دقیق d می گویند.

### بررسی واکنش های جانشینی در کمپلکس های مسطح مربعی

در واکنش های جانشینی کمپلکس های مسطح مربعی، رابطه ی سرعت به صورت زیر است:



$$\text{Rate} = [k_s + k_1[Y]] [\text{complex}]$$

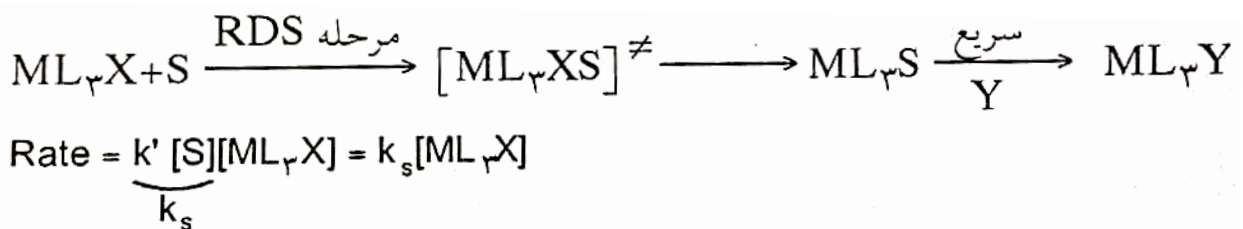
رابطه سرعت دوجمله‌ای فوق، مشخص کننده این است که واکنشگر از دو مسیر متفاوت به محصول تبدیل می‌شود. با توجه با اینکه رابطه سرعت واکنش‌های نوع A، دو جزئی و رابطه سرعت واکنش‌های نوع D، تک جزئی می‌باشد انتظار می‌رود این دو مسیر مجزا یکی گسستگی و دیگری پیوستگی باشد اما در اصل هر دو مسیر پیوستگی است:

$$\text{Rate} = \frac{k_s [\text{Complex}]}{A} + \frac{k_1 [Y][\text{Complex}]}{B}$$

این دو مسیر متفاوت عبارتند از:

**الف) مسیر حلال:** این مسیر در حلال‌هایی که قدرت کوئوردینه شونده زیادی دارند، اهمیت بیشتری دارد.

✓ در این مسیر ابتدا حلال به کمپلکس مسطح مربعی کوئوردینه می‌شود و حدواسط پنج کوئوردینه بدست می‌آید که این حدواسط با از دست دادن لیگاند ترک کننده و جانشینی سریع لیگاند وارد شونده با حلال کوئوردینه شده به محصول تبدیل می‌شود:



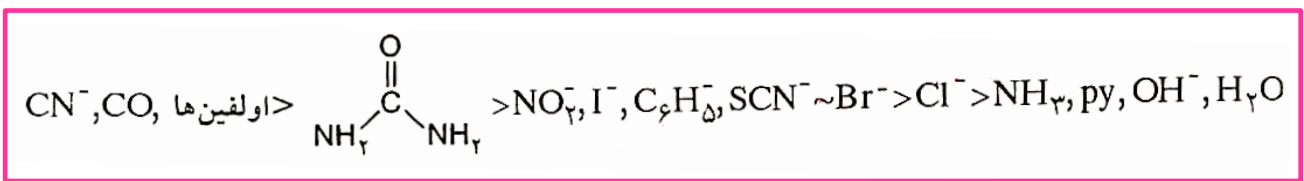
**ب) مسیر نوکلئوفیل:** در این مسیر، لیگاند وارد شونده به کمپلکس مسطح مربعی کوئوردینه می‌شود و حدواسط پنج کوئوردینه بدست می‌آید که این حدواسط پنج کوئوردینه به سرعت لیگاند ترک کننده را از دست می‌دهد و به محصول تبدیل می‌شود.

✓ توجه داشته باشید که در ساختار دو هرمی مثلثی حدواسط لیگاند وارد شونده، لیگاند ترک کننده و لیگاند ترانس نسبت به گروه ترک کننده در صفحه‌ی مثلثی قرار می‌گیرد.

✓ چون واکنش های جانشینی در کمپلکس های مسطح مربعی از مسیر پیوستی پیش می روند، سرعت آنها به شدت به نوع لیگاند وارد شونده وابسته است و همچنین افزایش بار مثبت روی کمپلکس، سرعت واکنش را افزایش می دهد و همین طور وجود ممانعت فضایی سرعت واکنش جانشینی را کاهش می دهد.

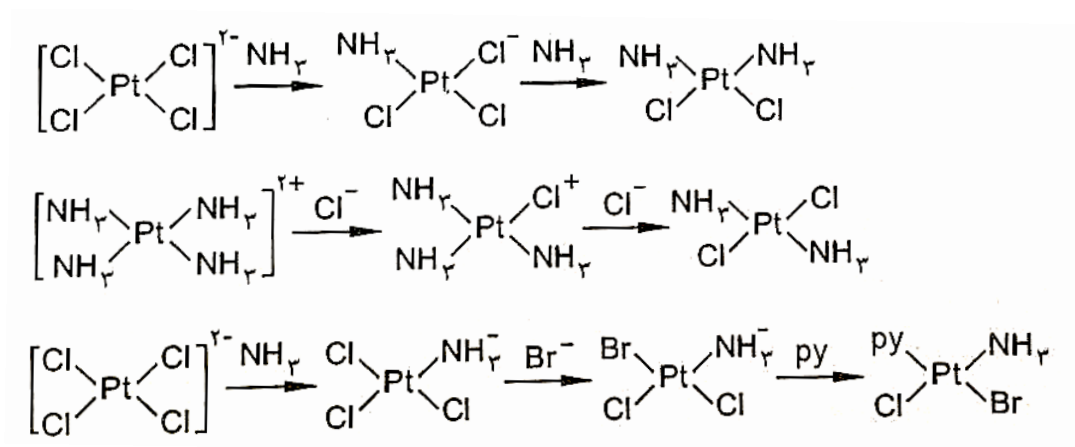
✓ در بسیاری از واکنش های جانشینی کمپلکس های مسطح مربعی، لیگاند ترانس نسبت به لیگاند ترک کننده تأثیر زیادی در سرعت واکنش دارد. در واقع اگر لیگاند ترانس  $\sigma$ -دهنده قوی و یا  $\pi$ -پذیر قوی باشد سرعت جدا شدن لیگاند ترک کننده را زیاد می کند.

ترتیب اثر ترانس به صورت زیر است:



❖ ترتیب اثر ترانس در سنتز بسیار مهم است.

❖ توجه داشته باشید در شرایط یکسان از نظر قدرت ترانس، پیوند M-N قوی تر از M-X است.



## واکنش های جانشینی در کمپلکس های هشت وجهی

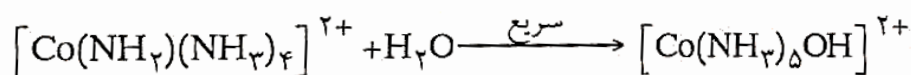
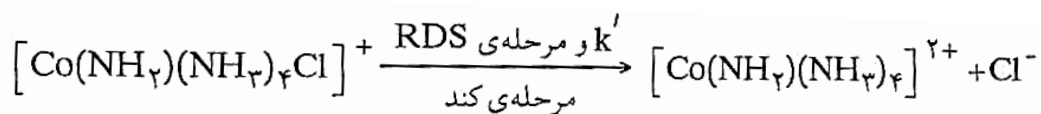
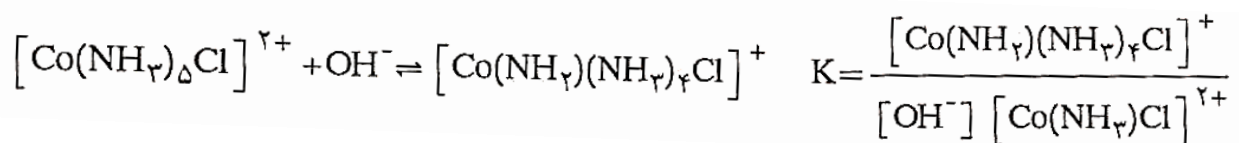
✓ در کمپلکس های هشت وجهی، مکانیسم واکنش های جانشینی عمدتاً  $I_d$  است (کمپلکس های هشت وجهی  $Cr^{3+}$  واکنش جانشینی را با مکانیسم  $I_a$  انجام می دهند).

✓ مکانیسم  $I_d$  وابستگی های مکانیسم D را با شدت کمتر نشان می دهد.

✓ یکی از واکنش های D خالص که در کمپلکس های هشت وجهی دیده می شود، واکنش گسستگی باز مزدوج DCB یا  $S_{NI}CB$  را نشان می دهند.

✓ این نوع واکنش زمانی دیده می شود که در کمپلکس هشت وجهی لیگاندهایی با پروتون اسیدی وجود داشته باشد و بطور معمول در مجاورت یون  $OH^-$ ، شدت این واکنش ها افزایش می یابد.

برای مثال واکنش هیدرولیز  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$  در محیط بازی، رابطه ی سرعت زیر را دارد:



$$\text{Rate} = k' [Co(NH_3)_4(NH_3)Cl]^+ = k' K [OH^-] [Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$$

$$\text{Rate} = k [OH^-] [Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$$

## سرعت جایگزینی مولکول های آب

❖ ثابت سرعت واکنش جایگزینی مولکول های آب فضای کوئوردیناسیون داخلی با لیگاندهای دیگر برای یون های فلزات

واسطه و غیرواسطه و همچنین نمودار مقادیر ثابت سرعت بر حسب تعداد الکترون های d برای یون های دو و سه ظرفیتی

فلزات واسطه ردیف اول در شکل پایین مشاهده می شود. نکات زیر قابل استنباط است:

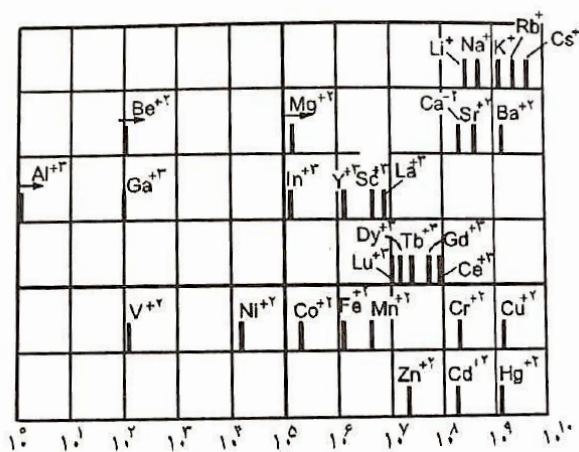
۱- ثابت سرعت واکنش جانشینی برای یک یون خاص تقریباً به ماهیت لیگاند وارد شونده بستگی ندارد (شاهدی برای مکانیسم گسستگی).

۲- یون های فلزی را می توان بر اساس سرعت واکنش جانشینی به چهار گروه تقسیم نمود:

**گروه اول:** واکنش بسیار سریع ( $k \geq 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ) اتفاق می افتد و شامل یون های گروه IA و IIA (به جز  $\text{Be}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$ ) و IIB (به جز  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Cr}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$ ) می باشد.

**گروه دوم:** ثابت سرعت در حدود  $10^4 - 10^8 \text{ sec}^{-1}$  می باشد. این گروه شامل بیشتر یون های دو ظرفیتی فلزات واسطه ردیف اول (به جز  $\text{V}^{2+}$ ،  $\text{Cr}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$ )،  $\text{Mg}^{2+}$  و یون های (+۳) لانتانیدها می باشد.

**گروه سوم:** ثابت سرعت در حدود  $1 - 10^4 \text{ sec}^{-1}$  است و  $\text{V}^{2+}$ ،  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{Be}^{2+}$  و برخی یون های سه ظرفیتی فلزات واسطه ردیف اول در این گروه قرار دارند.



**گروه چهارم:** ثابت سرعت در محدوده  $10^{-3} - 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$

است و یون های  $\text{Pt}^{2+}$  و  $\text{Ir}^{3+}$ ،  $\text{Rh}^{3+}$ ،  $\text{Co}^{3+}$ ،  $\text{Cr}^{3+}$  در این

گروه جای می گیرند.

ثابت سرعت ( $\text{sec}^{-1}$ ) واکنش جایگزینی

مولکول های آب فضای داخلی در تعدادی از یون های فلزی

✓ مانند سایر خواص ترمودینامیکی و سینتیکی، فاکتورهای متعددی ناشی از یون فلزی بر روی سرعت تبادل آب مؤثرند. برای مثال، در مورد یونهای گروه اول عامل شعاع یونی بسیار مهم است و سرعت واکنش با کوچکتر شدن شعاع یونی و افزایش بار مؤثر روی یون (و یا عوامل دیگری مانند همپوشانی اوربیتالی یون فلزی و لیگاند ترك کننده) کاهش می یابد.

✓ این روند در گروه های IIA و IIB نیز مشاهده می شود، اگرچه سرعت واکنش برای  $Be^{2+}$  (به دلیل واکنش های هیدرولیز و پیچیده تر شدن سینتیک واکنش جانشینی ساده) کمتر از حد مورد انتظار است.

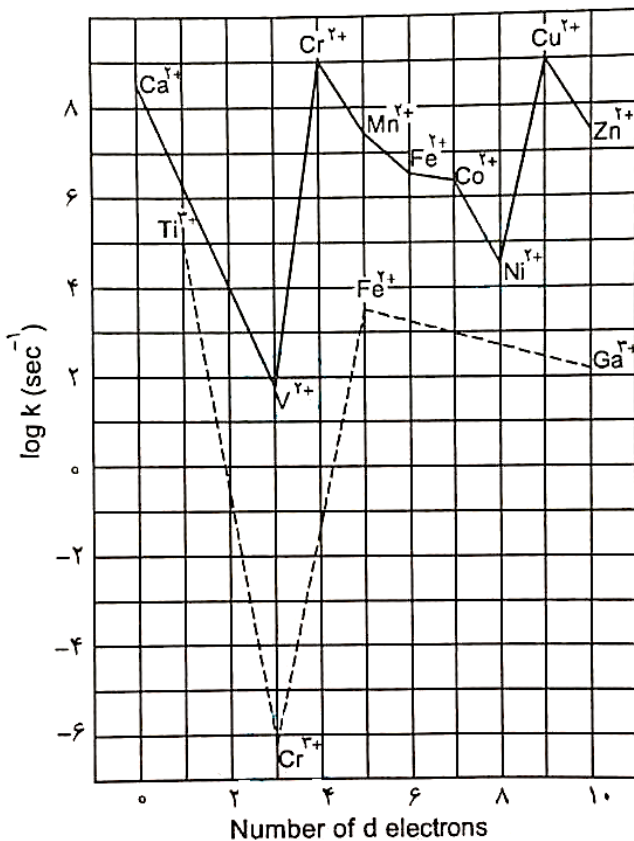
✓ اختلاف زیاد بین سرعت های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  می تواند ناشی از اثرات آنزیمی باشد.

✓ یون های  $Cu^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$ ،  $Cr^{2+}$  اگرچه شعاع یونی تقریباً یکسانی دارند اما  $Ni^{2+}$  در گروه دوم و  $Cr^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  در گروه اول قرار دارند. دلیل این امر وجود انحراف یان - تلو و واپیچش ساختاری در یون های  $Cr^{2+}(d^4)$  و  $Cu^{2+}(d^9)$  است که باعث افزایش طول پیوندهای محوری و ضعیف تر شدن آنها نسبت به پیوندهای استوایی می شود. بدین ترتیب سرعت

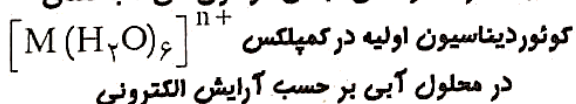
جایگزینی مولکول های آب محوری زیاد است.

✓ یون های سه ظرفیتی فلزات نسبت به یون های دو ظرفیتی بسیار کندتر واکنش می دهند و عمدتاً در گروه های سوم و چهارم قرار دارند، اما الگوی نمودار ثابت سرعت بر حسب الکترون های d در مورد آنها با یون های دو ظرفیتی (با آرایش الکترونی مشابه) یکسان است.

✓ در این نمودارها یون های  $V^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  که تغییرپذیر نیستند، کمترین سرعت واکنش جانشینی را دارند.



ثابت سرعت واکنش تبادل مولکول های آب فضای

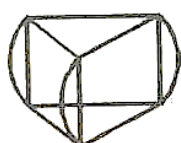


## پیچش ری دات و پیچش بیلار

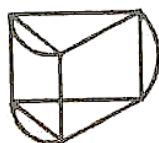
❖ در ترکیب های تریس کیلیت هشت وجهی امکان ایزومری  $\Delta$  و  $\Lambda$  بدون شکستن پیوند و با پیچش درون مولکولی وجود دارد.

❖ دو مسیر ممکن برای این نوع ایزومری شدن که از تبدیل آرایش هشت وجهی به منشور مثلثی انجام می شود را پیچش ری دات و پیچش بیلار می گویند.

❖ در پیچش بیلار و ری دات حدواسط تریس کیلیت بصورت زیر در می آیند:



بیلار



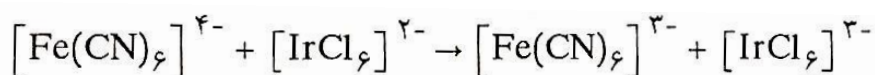
ری دات

## واکنش های اکسایش و کاهش (ردوکس)

• واکنش های انتقال الکترون در کمپلکس های فلزات واسطه از طریق دو مکانیسم فضای خارجی و فضای داخلی انجام می شود.

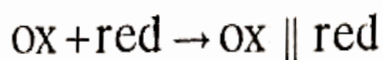
• برای انجام يك انتقال الكترونی مؤثر، باید اوربیتال الکترون دهنده عامل کاهنده (HOMO) و اوربیتال الکترون گیرنده عامل اکسنده (LUMO) از يك نوع بوده و هم تقارن باشند.

• در واکنش های انتقال الکترونی فضای خارجی، دو کمپلکس با یکدیگر برخورد نموده و الکترون از طریق فضای کوئوردیناسیون خارجی از عامل کاهنده به عامل اکسنده منتقل می شود. در پایان، فضای کوئوردیناسیون هر دو کمپلکس بدون تغییر باقی می ماند. برای مثال:

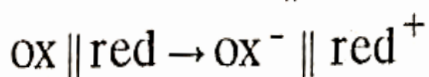




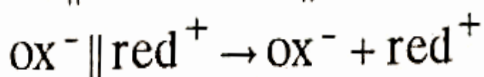
مکانیسم واکنش فضای خارجی به صورت زیر است:



۱- تشکیل کمپلکس پیشتاز

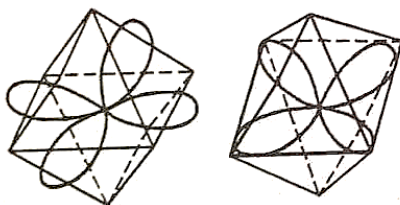


۲- انتقال الکترونی



۳- تجزیه کمپلکس پسایند

- در واکنش های فضای خارجی چنانچه الکترونی از اوربیتال  $t_{2g}$  عامل کاهنده به اوربیتال  $e_g$  عامل اکسنده انجام شود، تغییر چندانی در اندازهی کمپلکس ها ایجاد نمی شود و سرعت واکنش بالا است اما انتقال های  $e_g$  به  $e_g$  چون با تغییر زیاد اندازهی کمپلکس همراه هستند به کندی انجام می شوند.
- به بیان دیگر مهم ترین عامل تعیین کننده سرعت در واکنش های انتقال الکترون، ماهیت  $\sigma^*$  یا  $\pi^*$  اوربیتال های دهنده و گیرنده می باشد.
- برای انتقال الکترونی مؤثر از طریق فضای خارجی، لازم است که هر دو اوربیتال از نوع  $\pi^*$  باشند (زیرا در يك کمپلکس هشت وجهی اوربیتال های بین محوری  $d_{\pi^*}$  همپوشانی و اختلاط بهتری نسبت به اوربیتال های محوری  $d_{\sigma^*}$  دارند) و چنانچه این شرط برقرار نباشد، فعال سازی بیشتری (شامل تغییرات طول پیوند و آرایش الکترونی) قبل از انتقال باید صورت گیرد و سرعت واکنش کاهش می یابد.



- برای مثال اگر در يك واکنش فضای خارجی، کمپلکس  $\text{Co(III)}$  با آرایش الکترونی  $(\pi^*)^6$  در حالت پایه، به عنوان عامل اکسنده به کار رود، برای انتقال الکترون از اوربیتال  $\pi^*$  عامل کاهنده به اوربیتال  $\pi^*$  کمپلکس  $\text{Co(III)}$  باید ابتدا

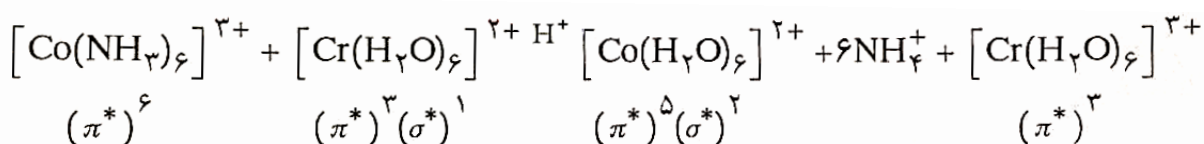
فعال سازی شیمیایی و تبدیل آرایش الکترونی Co(III) از  $(\pi^*)^6$  به  $(\sigma^*)^2$   $(\pi^*)^4$  یا  $(\sigma^*)^1$   $(\pi^*)^5$  اتفاق بیفتد تا اوربیتال پذیرنده الکترون از  $\sigma^*$  به  $\pi^*$  تغییر کند.

- مرحله فعال سازی باعث کاهش سرعت واکنش می شود.
- در برخی واکنش ها پس از انتقال الکترون، محصول در حالت برانگیخته به دست می آید که باید از نظر آرایش الکترونی و طول پیوندها به حالت پایه برگردد. برای مثال چنانچه Co(II) با آرایش الکترونی  $(\sigma^*)^2$   $(\pi^*)^5$  نقش عامل کاهنده را داشته باشد، پس از انتقال الکترون از اوربیتال  $\pi^*$  خود و تبدیل شدن به Co(III)، آرایش الکترونی  $(\sigma^*)^2$   $(\pi^*)^4$  را خواهد داشت که آرایش حالت برانگیخته است و باید به آرایش الکترونی حالت پایه Co(III) یعنی  $(\pi^*)^6$  تبدیل شود.
- بنابر دلایل ذکر شده، سرعت واکنش ردوکس فضای خارجی زوج  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+} / \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  با آرایش الکترونی  $(\pi^*)^5$  و  $(\pi^*)^6$  بسیار بیشتر از زوج  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (که قبل از انتقال الکترون نیاز به فعال سازی شیمیایی دارد) خواهد بود.
- لیگاندهایی با سیستم  $\pi$  غیرمستقر مانند O- فناترولین باعث تسهیل همپوشانی اوربیتال های  $\pi^*$  کاهنده و اکسنده شده و سرعت واکنش را بسیار بالا می برند.
- تاکنون به بررسی واکنش انتقال الکترون بین دو عدد اکسایش مختلف يك فلز یکسان پرداخته شد. این واکنش برای دو هسته فلزی متفاوت بسیار سریع تر انجام می شود. اگرچه مقدار انرژی فعال سازی شیمیایی  $\Delta E^\ddagger$  در این حالت بیشتر است اما بخش عمده ای از آن در نتیجه پایداری بسیار زیاد محصولات در مقایسه با مواد اولیه و  $\Delta G < 0$  است.
- مقدار  $\Delta G$  برای واکنش های بین دو هسته یکسان برابر صفر است زیرا محصولات و مواد اولیه یکسان هستند.
- به مقادیر ثابت سرعت واکنش تبادل الکترون بین یون های فلزی آبپوشیده زیر توجه کنید:

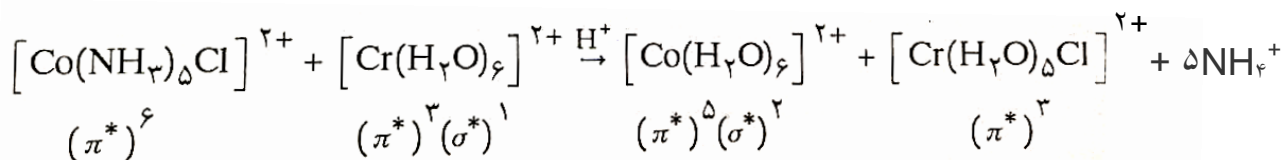
$$\Delta G = -nFE^\circ \text{ خنثی می شود.}$$

زوج یون فلزی	ثابت سرعت ( $M^{-1}sec^{-1}$ )
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	۴
Cr <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	$2/3 \times 10^3$
V <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	$1/8 \times 10^4$
Cr <sup>2+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	$2 \times 10^{-5}$
V <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup>	$1 \times 10^2$

- کاهش کمپلکس هگزامین کبالت (+۳) با هگزاآکواکرومیم (+۲) از طریق مکانیسم فضای خارجی بسیار آهسته  
( $k=10^{-3}M^{-1}sec$ ) اتفاق می افتد.

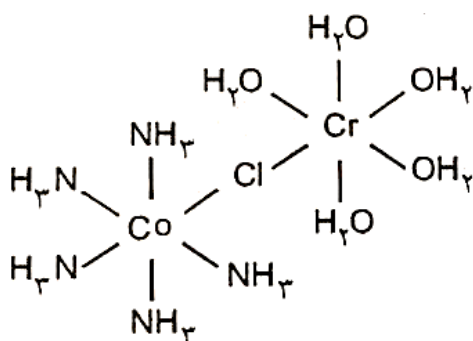


- اما اگر یکی از لیگاندهای NH<sub>3</sub> کمپلکس Co(III) با Cl<sup>-</sup> جایگزین شود، واکنش بسیار سریعتر ( $k=6 \times 10^5 M^{-1}sec$ ) انجام می گیرد.



✓ واضح است که واکنش دوم از طریق مکانیسم متفاوتی انجام شده است که مکانیسم فضای داخلی می باشد.

✓ در این مکانیسم، ابتدا توسط لیگاند پلساز Cl<sup>-</sup> حد واسطه زیر تشکیل شده و سپس لیگاند پلساز و الکترون در جهت

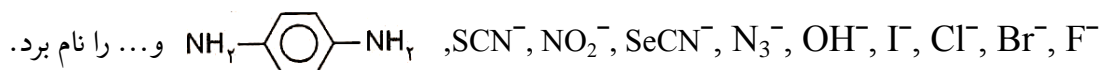


عکس یکدیگر منتقل می شوند.

در مکانیسم فضای داخلی وجود چند شرط زیر الزامی است:

۱- در این مکانیسم وجود يك لیگاند پل ساز الزامی است. لیگاندهای پل ساز، لیگاندهایی هستند که می توانند در يك زمان

به دو مرکز فلزی متصل شوند. از این دسته لیگاندها می توان لیگاندهایی نظیر:



**نکته مهم:** لیگاند پل ساز باید روی گونه ی اکسنده باشد.

۲- در واکنش های فضای داخلی گونه ی کاهنده باید تغییر پذیر باشد تا بتواند يك لیگاند را به آسانی از دست بدهد و فضای

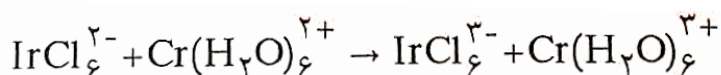
خالی برای اتصال لیگاند پل ساز را فراهم آورد.

**نکته:** به طور معمول در واکنش های فضای داخلی، انتقال لیگاند پل ساز از اکسنده به کاهنده انجام می شود اما توجه داشته

باشید که این انتقال همیشه دیده نمی شود به عبارتی دیگر اگر انتقال لیگاند از اکسنده به کاهنده دیده شود، واکنش حتماً از

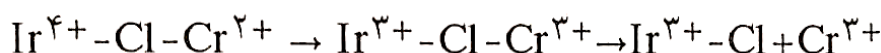
نوع فضای داخلی است ولی چنانچه این انتقال دیده نشود برای تعیین نوع واکنش باید دو مورد فوق بررسی شوند. توجه

داشته باشید که وجود لیگاندهای آروماتیک همیشه سرعت واکنش انتقال الکترونی را افزایش می دهد.



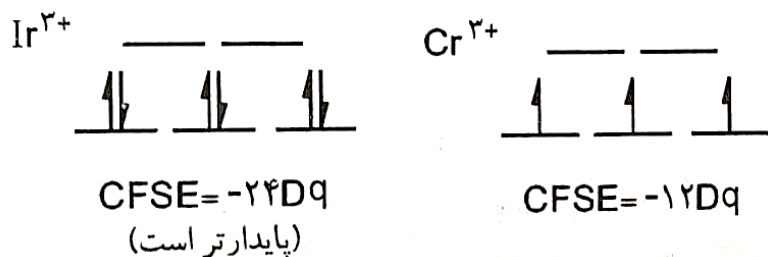
در واکنش فوق  $\text{IrCl}_6^{2-}$  گونه ی اکسنده ی ما است زیرا دارای لیگاند پل ساز است از طرفی  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  نیز گونه کاهنده

است زیرا  $\text{Cr}^{2+}$ ، تغییر پذیر است و همانطور که مشاهده می کنید در واکنش بالا انتقال لیگاند پل صورت نگرفته است:



زیرا پیوند از جایی می شکند که ضعیف تر است در نتیجه پیوند بین Cl-Cr شکسته می شود و انتقال لیگاند پل صورت

نمی گیرد زیرا با توجه به CFSE پایداری  $\text{Ir}^{3+}$  بیشتر است.



✓ برای انتقال الکترون از طریق مکانیسم فضای داخلی، باید هر دو اوربیتال HOMO ی عامل کاهنده و LUMO ی عامل اکسنده از نوع  $\sigma^*$  باشند.

✓ واکنش فضای داخلی در زوج  $\text{Cr}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  که هر دو اوربیتال LUMO و HOMO ،  $\sigma^*$  هستند بسیار سریع انجام می شود اما سرعت این واکنش برای زوج  $\text{V}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  کمتر است زیرا اوربیتال LUMO ی  $\text{Co}^{3+}$  (به عنوان عامل اکسنده و با آرایش حالت پایه  $(\pi^*)^6$ ) است اما اوربیتال HOMO ی  $\text{V}^{2+}$  (به عنوان عامل کاهنده و با آرایش حالت پایه  $(\pi^*)^3$ ) می باشد که نیاز به مرحله فعال سازی و انتقال الکترون به اوربیتال  $\sigma^*$  دارد تا اوربیتال  $\sigma^*$  به عنوان HOMO به کار رود.

✓ به همین ترتیب برای زوج  $\text{V}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  که هر دو از نوع  $\pi^*$  هستند واکنش تنها از طریق مکانیسم فضای خارج انجام می شود.

# شیمی معدنی

## تست های فصل یازدهم

سینتیک و بررسی واکنشها در کمپلکس های معدنی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

۱- واکنش جایگزینی لیگاند در کدامیک از کمپلکس های هشت وجهی با آرایش های الکترونی زیر از همه کندتر است؟

- (۱)  $d^1$       (۲)  $d^2$       (۳)  $d^0$       (۴)  $d^3$

۲- هیدرولیز بازی کمپلکس های  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$  نتیجه:

- (۱) مکانیسم  $\text{SN}_1\text{CB}$  است      (۲) مکانیسم  $\text{SN}_2$  به وسیله  $\text{OH}^-$  است  
(۳) اثر غیر عادی نمک است      (۴) قطبش گروه ترک کننده است

۳- آبکافت  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$  در مخلوط آب و متانول نشان می دهد که نسبت  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{OH})]^{3+}$  به  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  به عنوان محصول واکنش، تنها به ترکیب درصد حلال بستگی دارد و مستقل از گروه X است. ضمناً نسبت متانول به عنوان حلال به متانول به صورت محصول ثابت است. کدامیک از موارد زیر در مورد مکانیسم واکنش آبکافت صحیح است؟

کسر مولی	کسر مولی
$\text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{OH})]^{3+}$
در حلال	بعنوان محصول
۰/۲۸	۰/۲۰      ۰/۲۱
۰/۴۶	۰/۳۳      ۰/۳۴
۰/۶۴	۰/۴۷      ۰/۴۷

- (۱) واکنش از قانون سرعت درجه دوم پیروی می کند  
(۲) واکنش از نوع تجمعی (شرکت پذیری) است  
(۳) واکنش از نوع تفکیکی است  
(۴) واکنش از نوع  $\text{SN}_1\text{CB}$  است

۴- در صورت جایگزین کردن لیگاندهای سیانید در دو کمپلکس  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  و  $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$  به وسیله لیگاند آب کدامیک صحیح است؟

(۱) تغییر پذیری  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  نسبت به  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  افزایش شدید نشان می دهد، در صورتیکه در مورد کمپلکس کروم تغییر محسوسی ندارد

(۲) تغییر پذیری  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  نسبت به  $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$  افزایش شدید نشان می دهد، در صورتیکه در مورد کمپلکس آهن تغییر محسوسی ندارد

(۳) این جایگزینی در تغییر پذیری هیچ یک تاثیر محسوسی ندارد

(۴) این جایگزینی در تغییر پذیری هر دو کمپلکس تاثیر محسوسی دارد





۱۱- کدام واکنش هیدرولیز زیر سریعتر انجام می گیرد؟

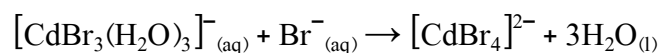


۱۲- محصول واکنش  $2\text{R}_3\text{P} + \text{K}_2\text{PtCl}_4 \rightarrow$  کدام است؟



۱۳- ثابت های متوالی تشکیل کمپلکس های  $\text{Cd}^{2+}$  با  $\text{Br}^-$  به ترتیب برابر با  $k_1 = 1.56$  و  $k_2 = 0.54$  و  $k_3 = 0.06$

و  $k_4 = 0.37$  است. با توجه به واکنش، دلیل بالا بودن  $k_4$  نسبت به  $k_3$  کدام است؟



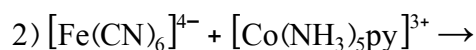
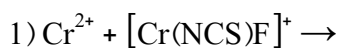
(۱) جایگزینی لیگاند سنگین منفی بجای سبک خشی

(۲) تغییر آتروپی

(۳) تغییر CFSE

(۴) جایگزینی یک لیگاند میدان ضعیف با یک لیگاند میدان متوسط

۱۴- مکانیسم واکنش های زیر به ترتیب از نوع فضای ..... و ..... است:



(۱) داخلی و داخلی      (۲) داخلی و خارجی      (۳) خارجی و داخلی      (۴) خارجی و خارجی

۱۵- کدام ترکیب تغییر پذیر است؟



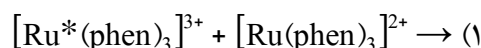
۱۶- وقتی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$  با  $\text{OH}^-$  در مجاورت  $\text{NO}_2^-$  واکنش می دهد، یکی از محصولات واکنش  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{NO}_2]^{2+}$  است. سرعت تشکیل این محصول، مستقل از غلظت  $\text{NO}_2^-$  است، اما به غلظت  $\text{OH}^-$  بستگی دارد. مکانیسم واکنش کدام است؟



۱۷- قوی ترین عامل کاهنده در یک فرآیند تک الکترونی، کدام کمپلکس است؟



۱۸- کدامیک از واکنش های زیر دارای مکانیسم خارجی بوده و کندتر صورت می گیرد؟



(۲) کاهش  $[\text{Cr}(\text{NCS})\text{F}]^+$  بوسیله  $\text{Cr}^{2+}$  که بطور عمده  $\text{CrF}^{2+}$  می دهد



(۴)  $\text{Cr}^{2+}$  با کاهش pH، سرعت آن کم می شود  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}]^{2+}$

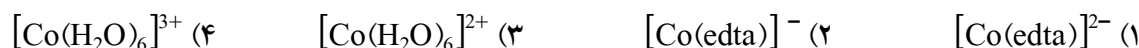
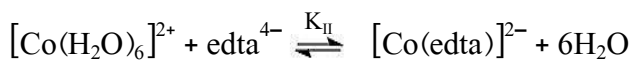
۱۹- کدام ترکیب تغییر پذیر است؟



۲۰- اگر مقدار ثابت تشکیل  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  و  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  به ترتیب  $۱۰^8$  و  $۱۰^{18}$  باشد، ثابت تعادل زیر کدام است؟



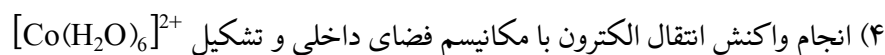
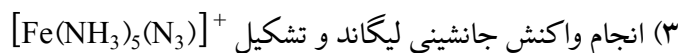
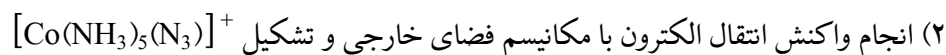
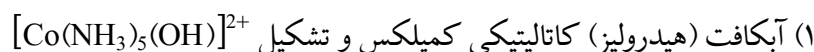
۲۱- با توجه به واکنش هایی که در زیر آمده است و با استفاده از پتانسیومتری، نسبت  $\frac{K_{III}}{K_{II}}$  برابر  $10^{24}$  تعیین شده است. بر این اساس در یک فرایند کاهش تک الکترونی، قویترین عامل کاهنده است؟



۲۲- ثابت سرعت مبادله مولکول های آب برای کمپلکس های  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  به ترتیب کدام است:



۲۳- آبکافت (هیدرولیز) محلول نارنجی رنگ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$  در آب بسیار به کندی صورت می گیرد. با افزودن مقدار کمی  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  به این محلول تغییر رنگ سریعی از نارنجی به صورتی مشاهده می شود. علت این تغییر رنگ کدام است؟

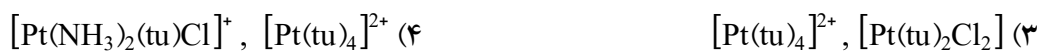


۲۴- سرعت واکنش آنیون دار کردن در مورد کدام یون کمپلکس بیشتر است؟



۲۵- محصول واکنش دو ایزومر سیس و ترانس کمپلکس  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  با تیواوره به ترتیب کدام است؟ (ترتیب اثر

ترانس:  $tu > Cl > NH_3$ )



۲۶- کدام عبارت در مورد یون کمپلکس  $trans-[Co(en)_2(py)Cl]^{2+}$  درست است؟

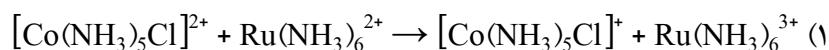
(۱) بی اثر است و سرعت آبکافت  $Cl^-$  در pH اسیدی و قلیایی تقریباً یکسان است

(۲) بی اثر است و سرعت آبکافت  $Cl^-$  در pH اسیدی بسیار سریعتر است

(۳) بی اثر است و سرعت آبکافت  $Cl^-$  در pH قلیایی بسیار سریعتر است

(۴) تغییر پذیر است و سرعت آبکافت  $Cl^-$  در pH قلیایی بسیار سریعتر است

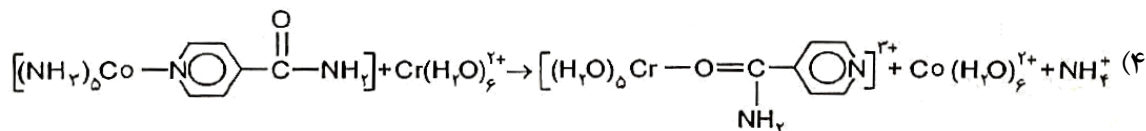
۲۷- کدامیک از واکنش های زیر، شامل انتقال الکترون با مکانیسم فضای خارجی است؟



(۲) سرعت کاهش  $[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$  به وسیله  $Ti^{3+}$ ،  $۳۶۰۰۰$  مرتبه کوچکتر از سرعت کاهش

است  $[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$

(۳) سرعت کاهش  $[(NH_3)_5Co-O-C(=O)-R]^{2+}$  بوسیله  $Eu^{2+}$  با کاهش pH کم می شود



۲۸- کدام گونه قدرت اسیدی بیشتری دارد؟



۲۹- مکانیسم عمل و محصول واکنش بین  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{SCN})]^{2+}$  و یون آبی  $\text{Cr}^{2+}$  در محیط اسیدی چه می باشد؟

(۱) مکانیسم فضای خارجی و محصول واکنش،  $(\text{آبی}) \text{Cr}^{3+}$  و  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OH}_2)]^{2+}$  می باشد

(۲) مکانیسم فضای داخلی و محصول واکنش،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  و  $71\%$  و  $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  می باشد

(۳) مکانیسم فضای داخلی و محصول واکنش،  $(\text{آبی}) \text{Cr}^{3+}$  و  $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NCS})]^{2+}$  می باشد

(۴) مکانیسم فضای داخلی و محصول واکنش،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $50\%$  و  $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  و  $50\%$  و  $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  می باشد

۳۰- ترکیبی با فرمول  $[\text{Pd}(\text{dienEt}_4)(\text{SeCN})]^+$  که در آن  $[\text{dienEt}_4 = (\text{Et})_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Et})_2]$  است

در  $25^\circ\text{C}$  در حلال قطبی به تدریج تغییر رنگ می دهد و  $\bar{\nu}_{\text{max}}$  از  $30\text{ kK}$  افزایش می یابد، چون:

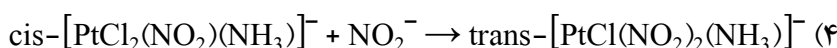
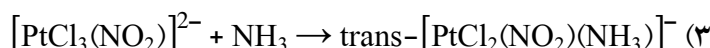
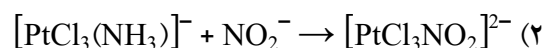
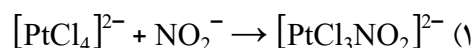
(۱) واکنش جانشینی  $\text{SeCN}$  بوسیله حلال صورت می گیرد

(۲) به ایزومر اتصال خود تبدیل می شود

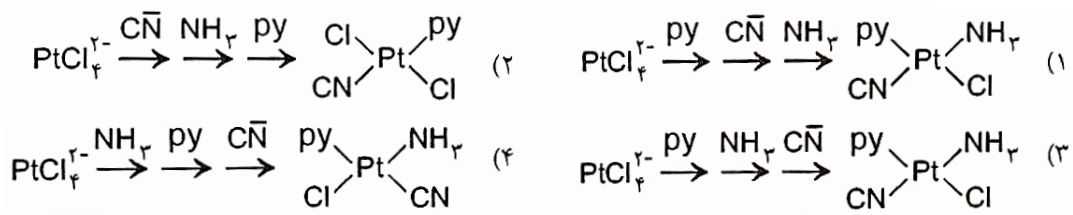
(۳) لیگاند حجیم  $(\text{dienEt}_4)$  بوسیله مولکولهای حلال جایگزین می شود

(۴) با کوئوردینه شدن در مولکول حلال، کمپلکس هشت وجهی با میدان لیگاند قوی تر تشکیل می شود

۳۱- با توجه به اثر ترانس محصول بدست آمده در کدام واکنش نادرست است؟



۳۲- با توجه به اثر ترانس، محصول نهایی در کدام واکنش نادرست است؟



۳۳- در واکنش  $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  با  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  حد واسط  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$  مشاهده می شود. مکانیسم

این واکنش کدام است؟

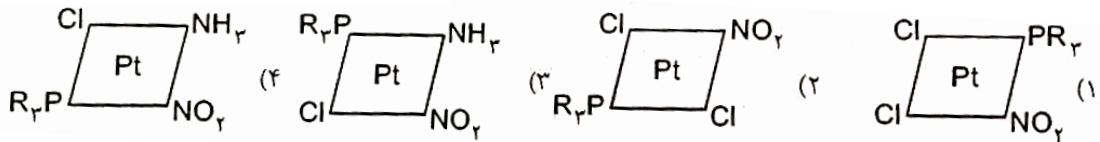
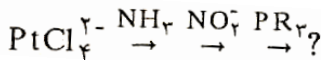
(۲) انتقال الکترون فضای خارجی

(۱) انتقال الکترون فضای داخلی

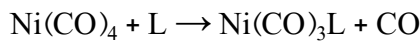
(۴) تبادل تجمعی ( $I_a$ )

(۳) تبادل تفکیکی ( $I_d$ )

۳۴- با توجه به روند اثر ترانس  $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$  محصول واکنش زیر چیست؟



۳۵- واکنش زیر با  $\text{L} =$  فسفین یا فسفیت با سرعت تقریباً یکسانی انجام می گیرد. با توجه به اینکه هیچ حدواسطی



شناخته نشده است. نوع مکانیسم کدام است؟

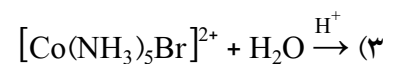
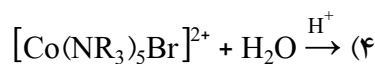
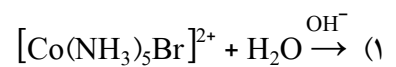
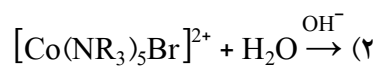
D (۴)

$I_d$  (۳)

A (۲)

$I_a$  (۱)

۳۶- کدام واکنش هیدرولیز سریعتر انجام می گیرد؟



۳۷- سرعت واکنش آبکافت یون کمپلکس  $trans-[Co(en)_2pyCl]^{2+}$  در pH اسیدی و pH قلیایی .....

(۱) متفاوت و واکنش در pH قلیایی بسیار سریعتر است

(۲) متفاوت و واکنش در pH اسیدی بسیار سریعتر است

(۳) قابل مقایسه نیست، چون مکانیسم واکنش در دو pH متفاوت است

(۴) تقریباً یکسان می باشد

۳۸- واکنش انتقال الکترون فضای خارجی در کدام زوج سریعتر صورت می گیرد؟

(۱)  $Fe(phen)_3^{3+} / Fe(phen)_3^{2+}$

(۲)  $Ru(NH_3)_6^{3+} / Ru(NH_3)_6^{2+}$

(۳)  $Co(NH_3)_6^{3+} / Co(NH_3)_6^{2+}$

(۴)  $Co(phen)_3^{3+} / Co(phen)_3^{2+}$

۳۹- کدام کمپلکس از نظر سینتیکی بی اثر است؟

(۱)  $[_{27}Co(CN)_3H_2O]^{3-}$

(۲)  $[_{14}Cr(H_2O)_6]^{2+}$

(۳)  $[_{27}Co(NH_3)_6]^{2+}$

(۴)  $[_{44}Ru(NH_3)_6]^{2+}$

۴۰- کدام یون کمپلکس بی اثر است؟

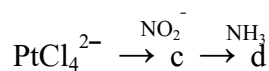
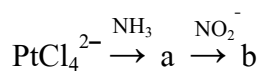
(۱)  $Ni(NH_3)_6^{2+}$

(۲)  $Co(NH_3)_6^{2+}$

(۳)  $Co(NH_3)_6^{3+}$

(۴)  $Cu(H_2O)_6^{2+}$

۴۱- با توجه به اثر ترانس در واکنش های مقابل فراورده b و d کدامند؟



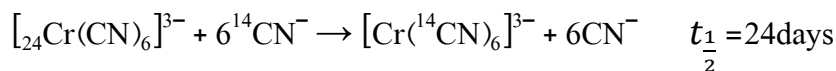
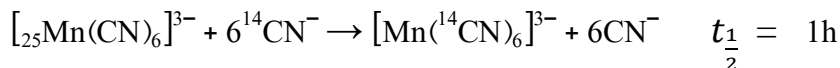
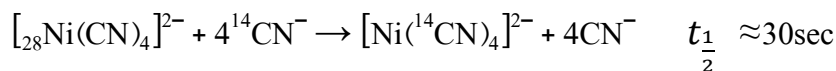
(۱)  $b = trans-[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^{1-}$ ,  $d = cis-[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^{1-}$

(۲)  $b = cis-[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^{1-}$ ,  $d = trans-[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^{1-}$

(۳)  $b = trans-[PtCl(NO_2)(NH_3)]^{1-}$ ,  $d = cis-[PtCl(NO_2)(NH_3)]^{1-}$

(۴)  $b = cis-[PtCl(NO_2)(NH_3)]^{1-}$ ,  $d = trans-[PtCl(NO_2)(NH_3)]^{1-}$

۴۲- با توجه به واکنش های زیر:



- (۱) یون  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  تغییر پذیر است  
 (۲) یون  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  تغییر پذیر است  
 (۳) یون  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  تغییر پذیر است  
 (۴) یون  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  پایدار و بی اثر است

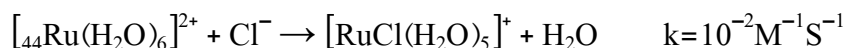
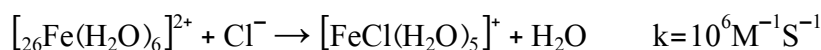
۴۳- کدام یون کمپلکس تغییر پذیر است؟



۴۴- کدام کمپلکس تغییر پذیر است؟



۴۵- با توجه به ثابت سرعت واکنش های زیر عبارت کدام گزینه درست است؟



- (۱) یون  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  پایدار است  
 (۲) یون  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  تغییر پذیر است  
 (۳) یون  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  تغییر پذیر است  
 (۴)  $\text{OH}^-$  دهنده  $\pi$  قوی و  $\text{CO}$  پذیرنده  $\pi$  قوی است

۴۶- برای رسیدن از  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  به  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$  به کدام ماده شیمیایی نیاز نیست؟





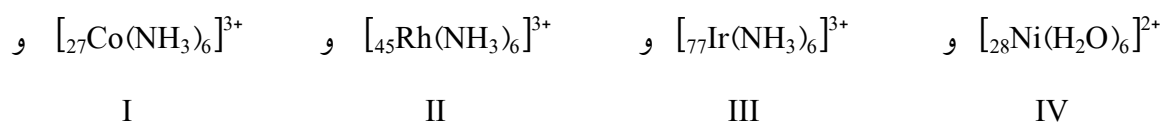
۴۷- کدامیک از ترکیبات زیر از نظر تبادل یک یا چند مولکول آب در محیط آبی  $H_2O^{18}$  پایدار است؟



۴۸- از یون های پراسپین زیر در میدان الکترواستاتیک هشت وجهی، آنتالپی آپیوشی کدام یون بیشتر است؟



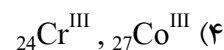
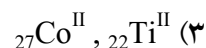
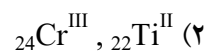
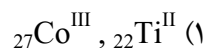
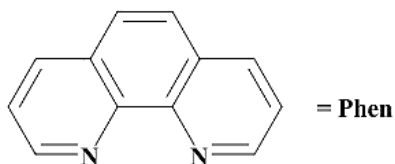
۴۹- کدام گزینه ترتیب درست سرعت واکنش جانشینی  $H_2O$  را در یون کمپلکس های زیر نشان می دهد؟



۵۰- ترتیب سرعت واکنش با  $PPh_3$  با ترکیب های (۱)  $Cr(CO)_4L_2$  ، (۲)  $Fe(CO)_3L_2$  ، (۳)  $Ni(CO)_2L_2$  کدام است؟



۵۱- ایزومرهای نوری کدام کمپلکس های زیر را می توان به آسانی جدا نمود؟



# شیمی معدنی

کلید تست های فصل یازدهم

سینتیک و بررسی واکنشها در کمپلکس های معدنی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

سوال	جواب
۵۱	۴

سوال	جواب
۲۶	۱
۲۷	۱
۲۸	۴
۲۹	۲
۳۰	۲
۳۱	۲
۳۲	۲
۳۳	۱
۳۴	۳
۳۵	۳
۳۶	۱
۳۷	۴
۳۸	۱
۳۹	۴
۴۰	۳
۴۱	۲
۴۲	۳
۴۳	۳
۴۴	۲
۴۵	۳
۴۶	۱
۴۷	۲
۴۸	۴
۴۹	۳
۵۰	۱

سوال	جواب
۱	۴
۲	۱
۳	۳
۴	۱
۵	۲
۶	۳
۷	۱
۸	۱
۹	۳
۱۰	۳
۱۱	۱
۱۲	۴
۱۳	۲
۱۴	۲
۱۵	۲
۱۶	۳
۱۷	۴
۱۸	۳
۱۹	۳
۲۰	۳
۲۱	۱
۲۲	۴
۲۳	۴
۲۴	۳
۲۵	۱

# شیمی معدنی

## پاسخ تست های فصل یازدهم

سینتیک و بررسی واکنشها در کمپلکس های معدنی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

[www.Endbook.net](http://www.Endbook.net)

1) 4) اثرات های  $d^0$  و  $d^1$  و  $d^2$  کمی کمتر از منفه هستند و تغییرپذیری در حالت  $d^3$

بی اثر است و واکنش های جانشینی در آن با سرعت کمتر انجام می گیرد

2) 1) با توجه به ایند که لیگاند ترانس بوده ترک لگنده H قابل زار سازی داره (H اصل)

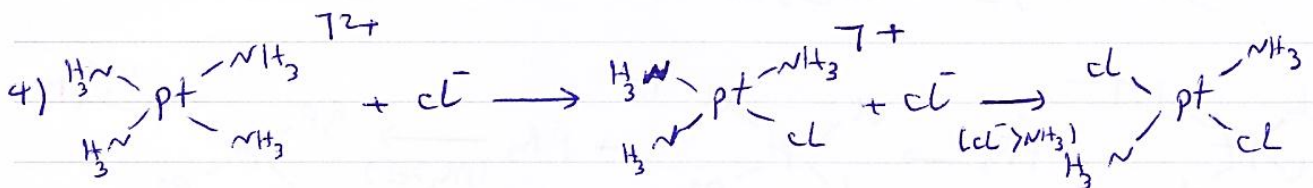
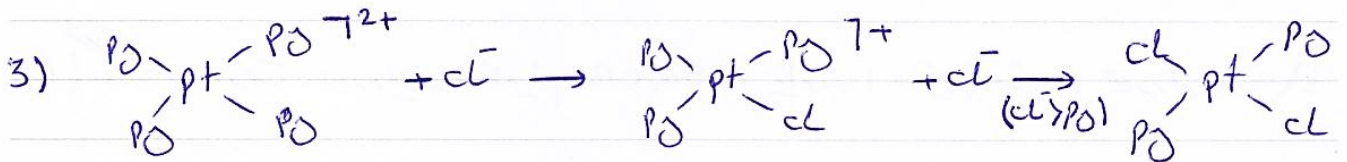
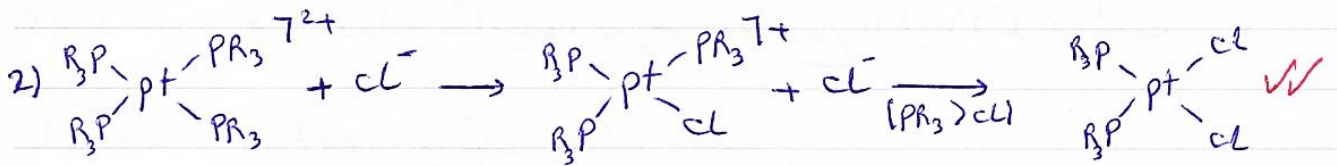
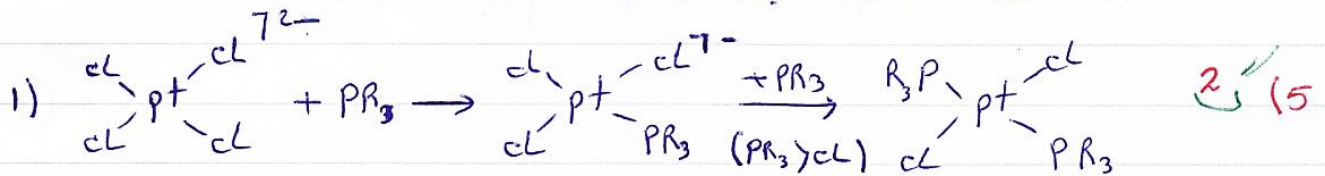
به سینه و / می تواند کمپلکس  $SN_1CB$  را در هیدروفلورید قلیایی داشته باشد.

3) 3) چون سرعت واکنش به خلقت نقطه گذر (وارر شونده) بستگی ندارد.

4) 1) با جایگزینی لیگاند  $CN^-$  توسط  $H_2O$  میوه در هر دو کمپلکس صفت می شود.  $Fe^{2+}$

ز  $d_{LS}^6$  بی اثر به  $d_{H.5}^6$  تغییر پذیر بتدین می شود ولی  $Cr^{3+}$  در هر دو میوه /

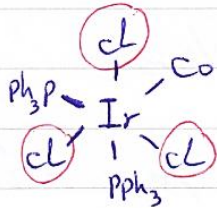
اثرات استرونی  $d^3$  داشته روی اثرات.



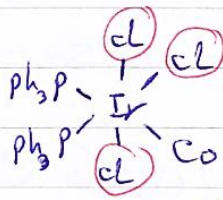
6) در این حالتی عدد اکسایش Ir = 2 و سه اترایی می یابد (3 + و 1 +) و عدد

کوآردیناسیون از 4 ← 6 افزایش می یابد. پس محصول تولید شده دارای 3 ایزومر هندسی

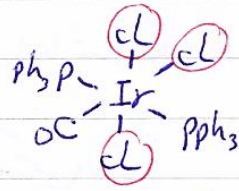
است. ایزومر درجه در ایزومر کوبندی :



و جاب



کوبندی



کوبندی

7) ایزومر / تر در  $Cu^2+(Cl)_4$  به دلیل اینکه در ایزومر های و است

بوده و شکل پیوند و نیم و شش  $Cu-N$  شکل است.

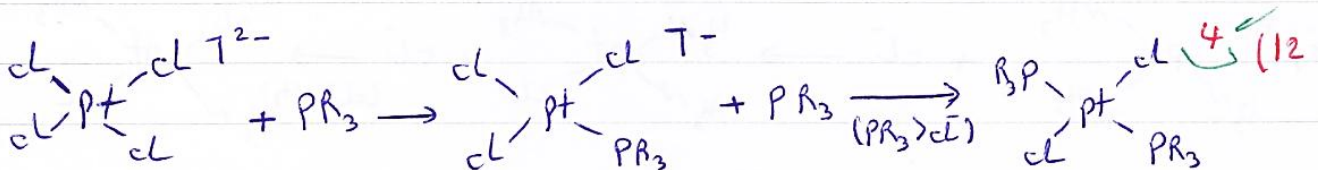
8) 1

9) 3 جزو حد واسطه شناسایی شده پس همان نوع تیاردلی (I) است.

10) 3  $e_{dof}$  : یک لیگاند تیاردلی

11) 1 درخت هیدروکربن در مکانیم  $S_N1CB$  ، و اورتبه (حداقل) بیشتر از هیدروکربن اسیدی یا

بازی معمولی است و تقاضا نیز از برای ایزومر شدن از مکانیم  $S_N1CB$  ندارد.



13)  $k_4 > k_3$  : ج/ا نتردپا هجوات افزایش یافته سین باعث :

14)  $Cr^{3+}$  که اکسده است در دایره کمانه به ساز است و  $Fe^{2+}$  با ارایه  $d_{(h.s)}^6$

بی اوست و اکسده شد دایره کمانه به سازیت سین واکتی اول مکانیم از

نوع داخلی و واکتی دوم از نوع خارجی است.

15)  $Co^{3+} : d_{L.S}^6$  بی ابر  $(1,3)$

2)  $Co^{2+} : d_{(h.s)}^7$  تقسیم بزم  $\Rightarrow$

4)  $Cr^{3+} : d^3$  بی ابر  $\Rightarrow$

16) 3

17) 1)  $V^{2-} : d_{(h.s)}^7$   $CFSE = -8P_f$   $\xrightarrow{-e} d_{(h.s)}^6$   $CFSE = -4P_f$

2)  $V^{3+} : d^2$   $CFSE = -8P_f$   $\xrightarrow{-e} V^{4+} : d^1$   $CFSE = -4P_f$

3)  $Fe^{2+} : d_{(h.s)}^6$   $CFSE = -4P_f$   $\xrightarrow{-e} Fe^{3+} : d_{(h.s)}^5$   $CFSE = 0$

4)  $Cr^{2+} : d_{(h.s)}^4$   $CFSE = -6P_f$   $\xrightarrow{-e} Cr^{3+} : d^3$   $CFSE = -12P_f$  ✓

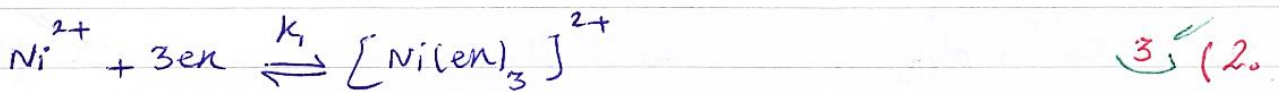
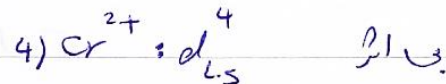
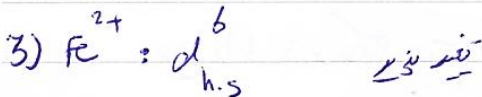
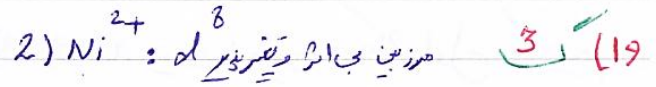
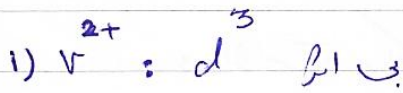
18) 3) در نرنده های 1 و 3،  $d_{L.S}^6$  به مدار گاهنده و بی ابر است در نتیجه با مکانیم فضای خارجی

شش می رود. اما در نرنده 1 وجود پیوندهای  $\pi$  مزدوج و همچنین حجم بالایی کمانه امان بر خود

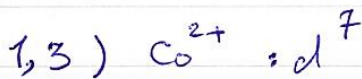
دو که کوردیناسیون و اشغال الکترون را بالا برده و در نتیجه اترایی می یابد. در نرنده 2، 4 گاهنده

$Cr^{2+}$  است که با اریلو  $d_{h.s}^4$  تغییر پذیر است و در هر دو زمینه لیگاندین ساز وجود دارد در نتیجه

برای این واکنش ها مکانیسم فضای داخلی قابل تصور است.

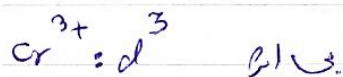
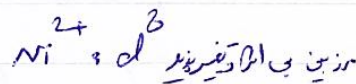
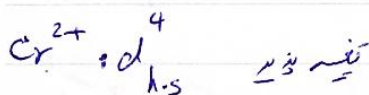


$$K_{eq} = \frac{[Ni(en)_3]^{2+} [NH_3]^6}{[Ni(NH_3)_6]^{2+} [en]^3} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow K_{eq} = \frac{10^{18}}{10^8} = 10^{10}$$



2, 4)  $Co^{3+} \Rightarrow$  نمی توانند کاهش دهند با اریلو

تبدیل شدن  $d_{L.S}^7$  در  $[Co(edta)]^{2-}$  راحت تر و سریعتر از تبدیل شدن  $d_{h.s}^7$  در



$Fe^{2+}$  به همزاد / کاهش نمی پذیرد!  $[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$  که دارای لیگاندین ساز  $N_3^-$  است و (23) 4

در مکانیسم فضای داخلی شرکت می کند

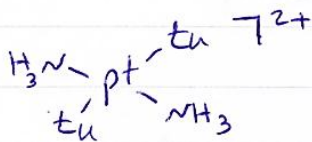
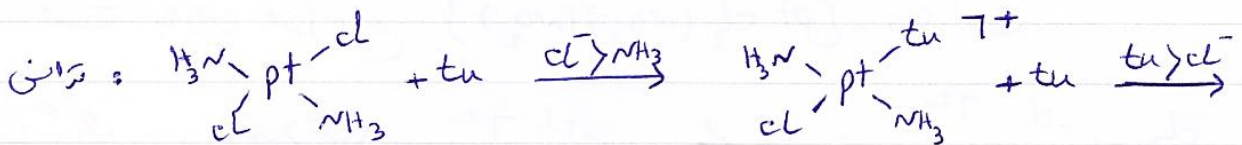
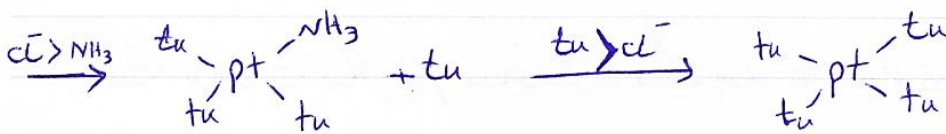
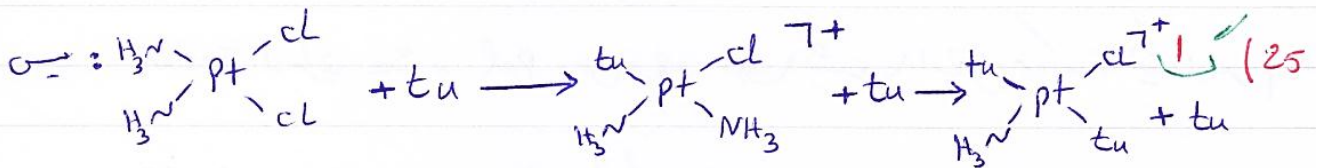


3 (24) دوگزین 2 و 4 دارای کاتید/های مرکزی  $d_{h.s}$  بوده و سرعت جانشینی در آنها

بسیار کم است  $V^{3+} (d^2)$  تغییر نوبی ناشی از عدم تقارن در  $t_{2g}$  می باشد در حالی که

$Cr^{2+} (d_{h.s}^4)$  تغییر نوبی ناشی از وجود است که این تغییر نوبی بسیار شدیدتر و سریعتر

است و براساس توانی گری - گلفورد  $Cr^{2+}$  در برتر واکنش جانشینی را انجام می دهد.



3 (26)  $Co^{3+} (d_{L.S}^6)$  بی اثر است و با توجه به ایند که لیگاند ترانس کرده ترک گفته شده بدون

قابل عرضه ندارد همه رو نیز در محوطه اسیدی و قلیایی تقریباً یکسان است.

3 (27) زیرا با وجود داشتن لیگاند پل ساز  $(\text{Cl}^-)$  ،  $Ru^{2+} (d_{L.S}^6)$  تغییر نوبی نیست پس شرط

نوع برقرار است و مکانیسم انتقال الکترون فضای خارجی است.

4 (28)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  بار مثبت بیشتری دارد.

2 (29) هر دو در شرایط لازم برای داشتن مکانیسم انتقال الکترون فضای داخلی دارند

می باشد : (1) داشتن لیگاند  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (2) دارا بودن گاهنده تغییر بزرگ  $\text{Cr}^{2+}$

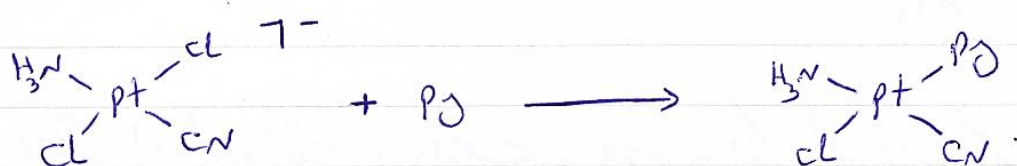
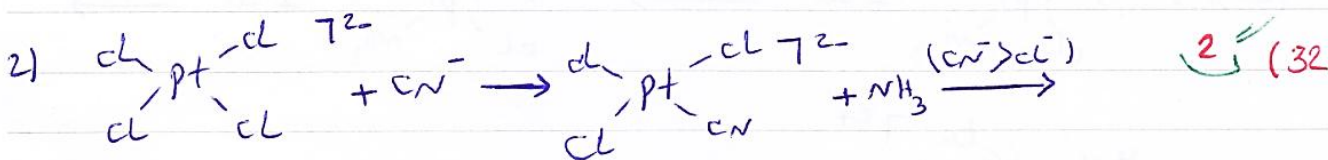
2 (30) لیگاند  $\text{dienEt}_4$  لیگاند چینی است که صافیت فضایی ایجاد می کند و در صورتی که لیگاند

$\text{SecN}$  از طریق  $\text{Se}$  به  $\text{Pd}$  وصل شود جای بیشتری انتقال می کند تا اینکه از طریق  $\text{N}$

متصل شود. بنابراین در طحال قطبی کمپلکس به ایندوس انتقال خود تبدیل می شود.

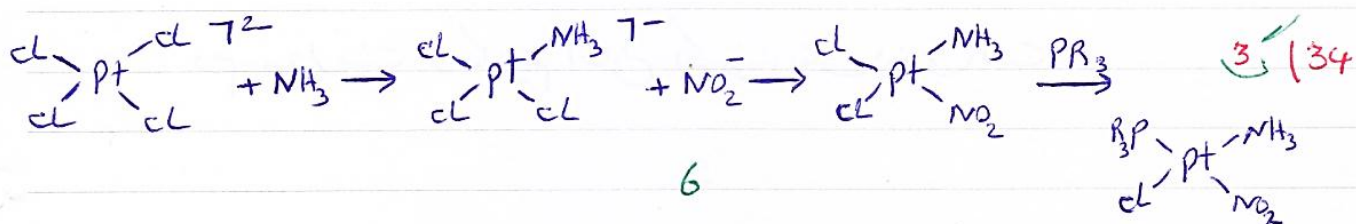
2 (31) در صورت یکسان بودن سایر شرایط، یک پیوند فلز-حالوژن تغییر پذیرتر از یک پیوند فلز-N

است. بنابراین محصول صحیح  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]^-$  cis است.



1 (33) تبدیل  $\text{Fe}^{2+}$  به  $\text{Fe}^{3+}$  منبسط کننده واکسی اشغال الکترون است و عوامل اشغال لیگانده

می شود، واکسی اشغال الکترون از نوع فضای داخلی است.



35) گ 3 چون حد واسطی ساخته شده است مکانیسم نوع I است و چون سرعت واکنش به نوع

لیگاند وارد شده وابستگی چندانی ندارد مکانیسم دقیق از نوع  $AC$  است.

36) گ 1 واکنش هیدرولیز تیلاپی با مکانیسم  $SN_1CB$  بسیار سریعتر از هیدرولیز اسیدی یا تیلاپی

تیلاپی انجام می گیرد

37) گ 4 هیدرولیز تیلاپی کمپلکس  $Co(III)$  که در حقیقت ترانسی کرده ترک گفته شده است و

هیدرولیز قابل عرضه ندارد با مکانیسم  $SN_1CB$  پس نمی رود و در نتیجه هم هیدرولیز اسیدی و هم

هیدرولیز تیلاپی از مکانیسم تیلاپی انجام می گیرد و سرعت برابر دارند.

38) گ 1 در واکنش های اشغال اکسید/فکلی خارجی، اشغال اکسید  $t_2 \rightarrow t_2$  و  $t_2$  سریعتر

از اشغال  $e_2 \rightarrow e_2$  و  $e_2 \rightarrow e_2$  است. اشغال اکسید/فکلی از  $e_2$  به

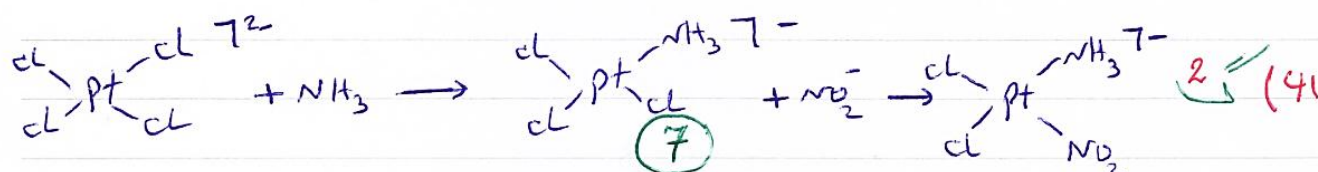
$e_2$  از نوع  $e_2 \rightarrow e_2$ ،  $Fe^{2+}$  کم این به  $Fe^{3+}$  کم این از نوع  $t_2 \rightarrow t_2$  و  $Ru^{2+}$  به

$Ru^{3+}$  نیز  $t_2 \rightarrow t_2$  است. در نتیجه 1، سیستم  $\pi$  لیگاند متاثر دین به انتقال سریعتر

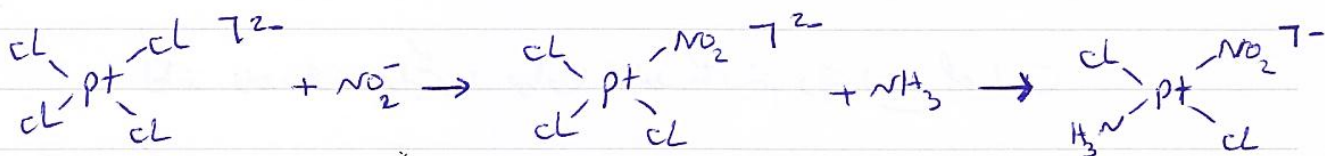
اکسید/فکلی کند می کند.

39) گ 4 در  $Ru^{2+}$  در حیدرولیز و جابجایی آریل  $t_2$  دارد و بی اثر است.

40) گ 3



ایترانس  $Cl^-$  بیشتر از  $NH_3$  است و تغییر پذیری پیوندها  $M-Cl$  بیشتر از  $M-N$  است.



(42) اگر زمان نیند محرم از یک دقیقه کمتر باشد، کمپلکس تغییر پذیر است. 3

(43) 1, 2, 4 ← بی اثر هستند و 3, 3 برزین بی اثر و تغییر پذیر است. 3

(44) 2

(45) 3

(46) 1

(47)  $Rh^{3+} : d^6_{L.S}$  بی اثر 2

(48) مقدار CFSE این گونه بیشتر است پس آنتالپی پیوستگی / نیند بیشتر است. 4

(49) در یک گروه از بالا به پایین سرعت واکنش جانشینی  $H_2O$  بیشتر می شود. 3

و سرعت جانشینی در  $Co^{2+}$  از  $Ni^{2+}$  بیشتر است.

(50) در هر کمپلکس که معانت فضایی کمتر (عدد کوئوردیناسیون کم) باشد سرعت واکنش بیشتر است. 1

(51) هر دو کمپلکس در نیند 1 بی اثر هستند و جابجایی امکان پذیر است. 4