



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 دوازدهم:

شیمی آلی فلزی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

www.Endbook.net

مقدمه‌ای بر شیمی آلی فلزی

- ✓ شیمی آلی فلزی، شیمی ترکیبات حاوی پیوندهای کربن - فلز، یکی از زمینه‌های بسیار جالب و در حال توسعه در تحقیقات شیمی به شمار می‌رود. مولکول‌های آلی - فلزی به صورت قابل توجهی از سایر ترکیبات کلاسیک معدنی و آلی متمایز می‌شوند.
- ✓ لیگاندهای آلی حلقوی، حاوی سیستم‌های غیرمستقر نظیر حلقه‌های بنزن و سیکلوپنتادی‌انیل، می‌توانند با اتم‌های فلز، ترکیبات ساندویچی تولید کنند که در آنها فلز بین دو لیگاند ساندویچ می‌شود.
- ✓ گاهی اتم‌های سایر عناصر، از قبیل فسفر یا گوگرد، نیز در ساختار این لیگاندها به کار رفته‌اند.
- ✓ یکی از خواص اتم‌های فلزی متصل به لیگاندهای آلی به ویژه CO (معمول‌ترین لیگاند در شیمی آلی فلزی)، این است که چنین اتم‌های معمولی قادرند که با سایر اتم‌های فلزی پیوند داده و ترکیبات خوشه‌ای (کلاستر) تولید کنند.
- ✓ ترکیبات خوشه‌ای می‌توانند حاوی دو یا سه و یا حتی تعداد زیادی اتم فلزی باشند. هیچ محدودیتی برای تعداد و اندازه اتم‌های فلزی وجود ندارد. این اتم‌های فلزی می‌توانند پیوند یکتایی، دوتایی، سه‌تایی یا چهارتایی داشته باشند و در برخی موارد ممکن است در ساختار ترکیبات خوشه‌ای لیگاندهای پل‌سازی وجود داشته باشند که هر دو یا چند فلز را به هم وصل کنند.
- ✓ به طور واضح ترکیبات آلی فلزی تنها ترکیباتی هستند که دارای پیوندهای فلز - کربن می‌باشند، اما در عمل، کمپلکس‌های حاوی بسیاری دیگر از انواع لیگاندها مشابه CO (از نظر نوع پیوندها) مانند NO و N_2 نیز جزو این دسته از مواد طبقه‌بندی می‌شوند.
- ✓ سایر لیگاندها، نظیر فسفین‌ها (PR_3) و دی‌هیدروژن (H_2) نیز معمولاً در ساختار کمپلکس‌های آلی فلزی مشاهده می‌شوند و شیمی این ترکیبات را می‌توان همراه شیمی لیگاندهای آلی بررسی کرد.

برخی از مباحث آلی فلزی در دروس معدنی ۱ و ۲ ارائه شده است. در اینجا به سرفصل آن مباحث و فصلی که در آن ارائه شده، اشاره می شود و نکات جدید مربوط به آلی فلزی نیز در ادامه فصل ارائه می شود.

فصل ارائه شده	سرفصل مباحث
فصل هفتم	قاعده عدد اتمی موثر یا ۱۸ الکترونی (EAN) استثناهای قاعده 16e و 18e ساختار فلز کربونیل ها فرکانس های کششی در فلز کربونیل ها نیتروزیل های فلزی
فصل پنجم و ششم	بوران ها و هتروبوران ها

شباهت های هم لپی

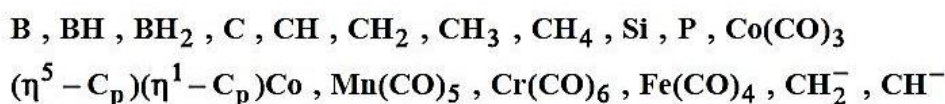
❖ در صورتیکه تعداد، خواص تقارنی، انرژی تقریبی و شکل اوربیتال های مرزی دو گونه مشابه باشند آن دو را هم لپ می گویند.

❖ در واقع در دو گونه هم لپ تعداد الکترون های لازم برای پایدار شدن، یکسان است.

❖ در عناصر اصلی جدول تناوبی رسیدن به هشت تایی لوییس باعث پایداری گونه ها می شود و در ترکیبات آلی فلزی رسیدن به ۱۸ الکترون (EAN) سبب پایداری می شود.

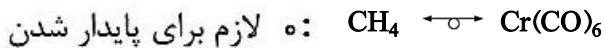
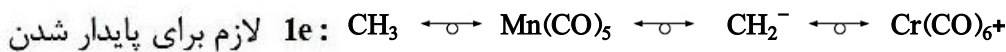
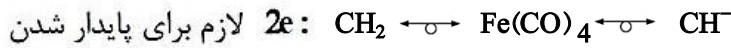
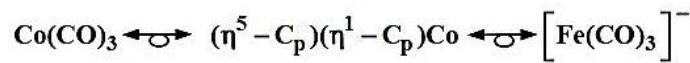
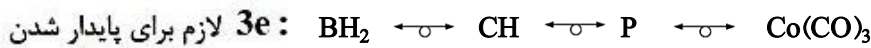
❖ نماد هم لپی برای دو گونه بصورت \longleftrightarrow است.

مثال: گونه های هم لپ را مشخص کنید:



5e: B لازم برای پایدار شدن

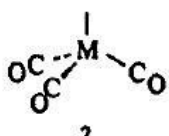
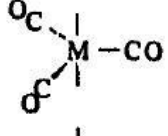
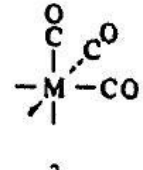
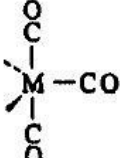
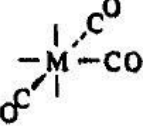
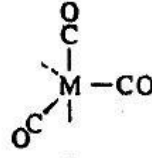
4e: BH \longleftrightarrow C \longleftrightarrow Si لازم برای پایدار شدن



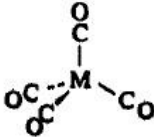
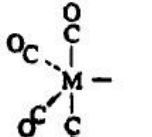
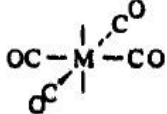
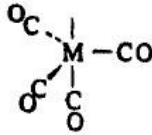
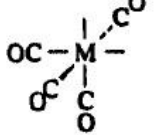
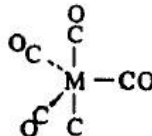
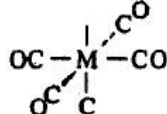
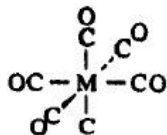
فرکانس کششی کربونیل و ساختار مولکول

- ✓ از روی تعداد نوارهای ناحیه کربونیل می توان ساختار را تا حدی توجیه کرد. تعداد نوارهای ناحیه کربونیلی در واقع محیط های مختلف کربونیل و نیز ارتعاش های متفاوت آنرا نشان می دهد.
- ✓ طبق اصول تقارنی، ارتعاش های کششی متقارن زمانی فعال است که گروه نقطه ای مولکول C_1 ، C_s ، C_n یا C_{nv} باشد.
- ✓ در سایر گروههای نقطه ای فقط ارتعاش های کششی نامتقارن فعال هستند.

نوارهای کششی کربونیل

تعداد گروههای کربونیل	عدد کوانتوم پداسیون		
	4	5	6
3			
نوارهای IR	2	1	2
			
نوارهای IR		3	3
			
نوارهای IR		3	

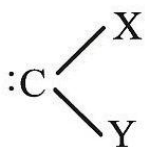
نوارهای کششی کربونیل

تعداد گروههای کربونیل	عدد کوئوردیناسیون		
	4	5	6
4	 1	 4	 1
IR نوارهای			
4		 3	 4
IR نوارهای			
5		 2	 3
IR نوارهای			
6			 1
IR نوارهای			

کاربن

❖ ترکیباتی که پیوند دوگانه فلز-کربن ($M=C$) دارند کاربن نامیده می شوند. لیگاندهای کاربنی، دهنده دو الکترون به فلز هستند.

❖ X و Y در کاربن می توانند گروههای R، Ar، H^- و یا هترو اتم هایی مانند O، N، S و هالوژن ها باشند.

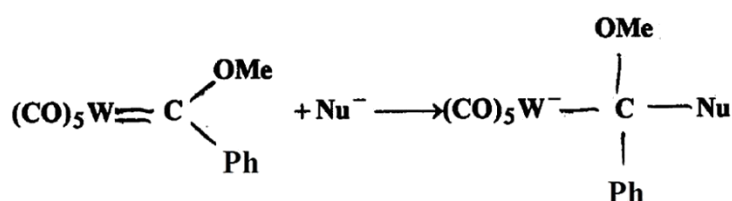


❖ این کمپلکس های کاربنی را کاربن های فیشر می نامند و حتما یک هترو اتم روی کربن دارند.

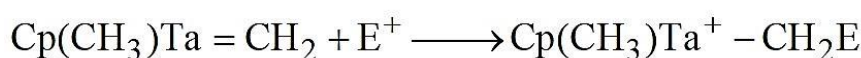
❖ کاربن های فیشر معمولا با فلزهای واسطه سمت راست جدول تناوبی تشکیل می شوند (Fe، Co، Zn و ...).

❖ در کمپلکس های کاربنی شروک روی کربن فقط گروه های هیدروژن، R یا Ar قرار گرفته اند پس یعنی هترو اتم ندارد. این کمپلکس های کاربنی معمولا با فلزهای واسطه سمت چپ جدول تناوبی دیده می شوند (Sc, Ti, V) و).

❖ در کمپلکس های کاربنی فیشر روی کربن تا حدی بار مثبت ایجاد شده است به همین دلیل کاربن های فیشر با نوکلئوفیل ها وارد واکنش می شوند چون خودشان الکتروفیل هستند.



❖ در کمپلکس های کاربنی شروک اوربیتال HOMO روی اتم کربن است و در واقع در این نوع کاربن (شروک)، کربن نقش نوکلئوفیل دارد و بوسیله الکتروفیل مورد حمله قرار می گیرد.



بطور کلی خواص کاربن های فیشر و شروک را می توان در جدول زیر بررسی کرد:

مقایسه کربن های فیشر و شروک

ویژگی ها	کاربن فیشر	کاربن شروک
فلز	فلزات واسطه انتهایی سری d، عدد اکسایش پایینی دارند مثل $\text{Cr}^0, \text{Mo}^0, \text{Fe}^0$	فلزات واسطه سمت چپ $\text{Ti}^{+4}, \text{Ta}^{+5}$
استخلافات روی کربن	حداقل یک هترو اتم مانند N و O	R یا H
نوع لیگاندهای روی فلز	π - پذیر خوب مانند CO	σ - دهنده و π - دهنده خوب مانند Cp و R و Cl^-
تعداد الکترون های سیستم	18e	10e - 18e
رفتار شیمیایی	LUMO روی کربن است (پس قاعدتا Nu^- به کربن حمله می کند).	HOMO روی کربن است (پس کربن به الکتروفیل حمله می کند).

فرایندهای بنیادی در واکنش های کمپلکس های آلی فلزی

۱- واکنش های افزایشی - اکسایشی

✓ در این واکنش ها لیگاندهای تک الکترونی مولکول A-B در فضای کوئوردیناسیون فلز قرار می گیرند.

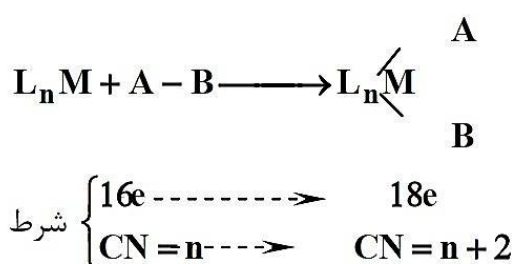
✓ این واکنش ها معمولا در کمپلکس هایی با $EAN = 16e$ دیده می شوند.

✓ این واکنش ها با مکانیسم های مختلفی انجام می شوند اما چون تعداد الکترون ها در این واکنش ها ۲ واحد افزایش می

یابد، معمولا با کمپلکس های $16e$ شروع می شوند و چنانچه با یک کمپلکس $18e$ آغاز شوند، ابتدا باید یکی از

لیگاندها حذف شود.

✓ علاوه بر این، در این دسته از واکنش ها، فلز باید بتواند عدد کوئوردیناسیون را به ۲ واحد افزایش دهد.

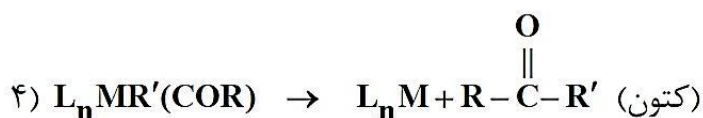
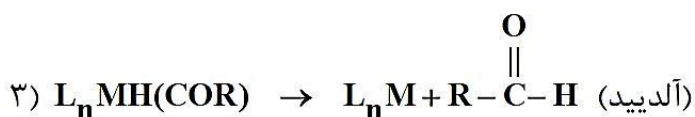


۲- واکنش های حذفی - کاهش

➤ شرط انجام چنین واکنشی این است که اولاً برای اعداد اکسایش بالا انجام می شود و ثانياً دو گونه باید نسبت به هم

سیس (cis) باشند.

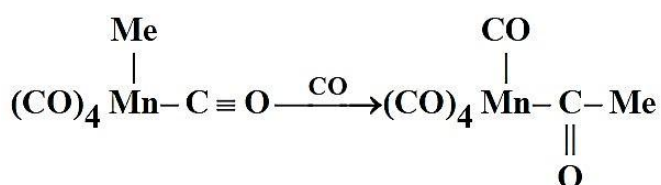
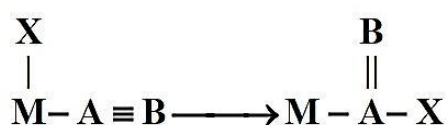
بعضی از واکنش های حذفی عبارتند از:



نکته: دی آلکیل هایی که هیدروژن β دارند قبل از انجام واکنش حذفی - کاهشی که به تشکیل آلکان متقارن (R-R) می انجامد (واکنش شماره ۲)، اغلب با حذف هیدروژن β یک آلکن ایجاد می کنند.

۳- واکنش جایگیری یا الحاقی (Insertion)

▪ در واکنش های جایگیری، لیگاند دو الکترونی A-B در پیوند جای می گیرد و M-(AB)-X را ایجاد می کند.



▪ عکس واکنش فوق نیز امکان پذیر است.

۴- افزایش به لیگاندهای π

✓ نمونه های بسیاری از افزایش هسته دوستی به لیگاندهای هیدروکربنی (π) وجود دارد. جهت گزینی شیمیایی این

افزایش ها به کمپلکس های فلزی کاتیونی توسط دیوید، گرین و مینگوس (DGM) مورد بررسی قرار گرفته و نتیجه

این بررسی ها بصورت یک سری از قوانین ارائه شده است که با استفاده از این قوانین می توان محل اتصال هسته دوست

به لیگاندهای π متفاوت را وقتی واکنش بصورت سینتیکی پیش می رود، پیش بینی کرد.

خلاصه این قواعد به شرح زیر است:

۱- حمله هسته دوستی به پلی ان های زوج ارجح تر از حمله به پلی ان های فرد است.

۲- حمله هسته دوستی به پلی ان های کوئوردینانسی باز در مقایسه با حمله به پلی ان های بسته ارجح است.

۳- در پلی آن های زوج باز، بصورت عمده افزایش هسته دوستی در موقعیت انتهایی انجام می شود. در پلی آن های

فرد و باز، فقط وقتی بخش فلزی به شدت الکترون کشنده باشد، حمله در موقعیت های انتهایی صورت می گیرد.

■ در شکل زیر چند نمونه از لیگاندهای متصل به یک نوع فلز، M، طبق طبقه بندی انجام شده بر اساس شمای DGM،

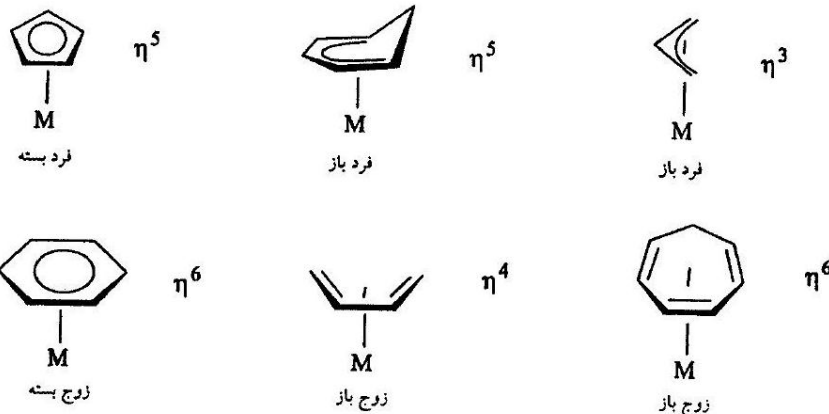
نشان داده شده است. باید توجه کرد که در سیستم DGM، لیگاند بسته به هاپتوسیت و تعداد الکترون های آن، به فرض

خشی بودن، به دو دسته زوج یا فرد طبقه بندی می شود. بنابراین η^3 -آلیل (3e) یک لیگاند فرد باز است و η^4 -

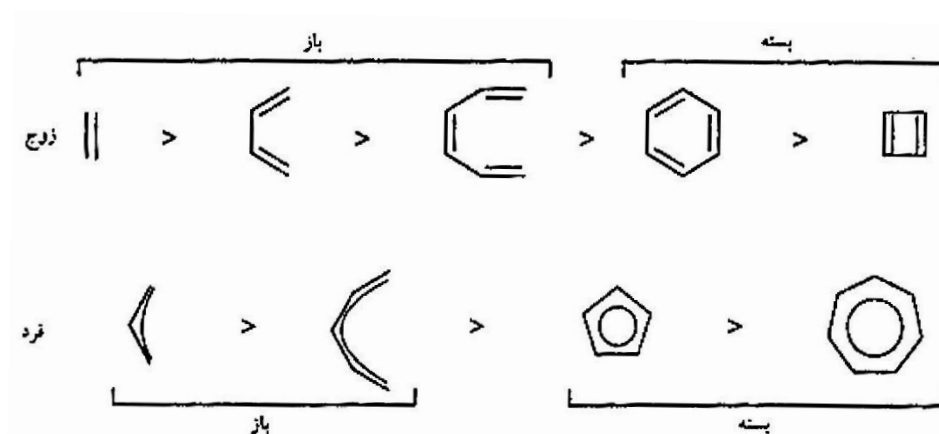
سیکلوهاگزادی انیل (4e) زوج و باز می باشد. دو قانون اول را می توان بطور ساده تر بصورت زیر بیان کرد:

۱- زوج بر فرد ارجح است.

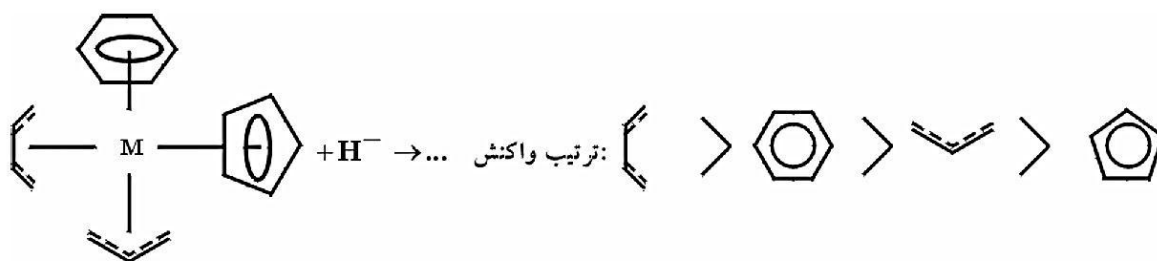
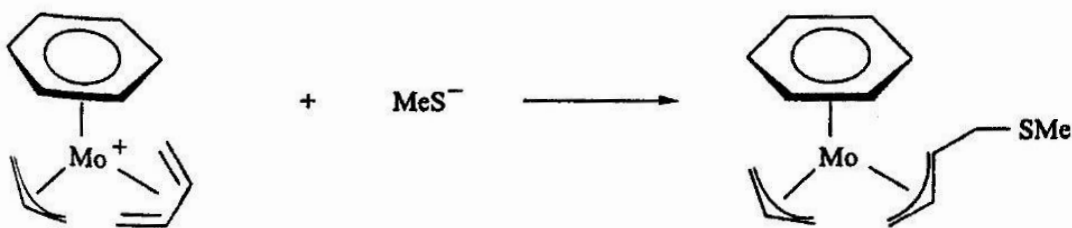
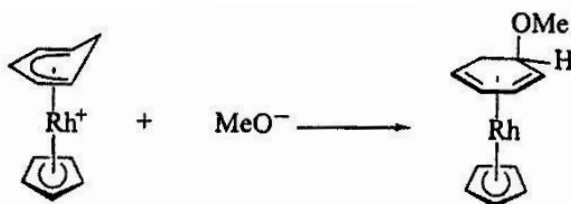
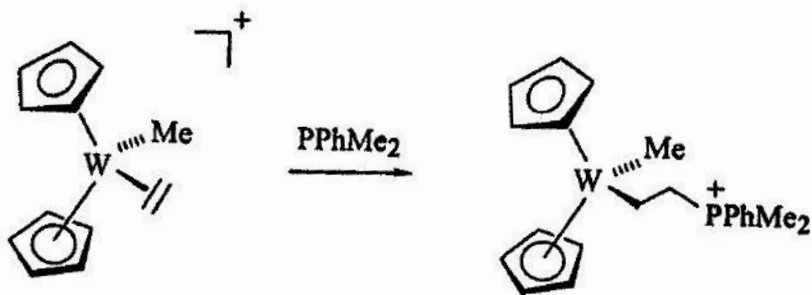
۲- باز بر بسته ارجح است.



طبقه بندی لیگاندهای π



فعالیت نسبی لیگاندهای π



کمپلکس‌های دوتایی کربونیل

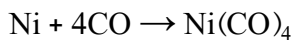
۱- سنتز

❖ تعداد زیادی از کربونیل‌های دوتایی، متشکل از اتم‌های فلز و CO، وجود دارند که به تعدادی از آنها در فصل هفتم

اشاره شده است. برای سنتز این کمپلکس‌ها روش‌های متعددی وجود دارد که چند روش متداول عبارتند از:

۱- واکنش مستقیم بین فلز واسطه و CO:

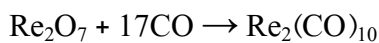
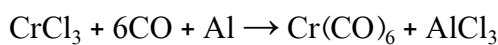
واکنش نیکل و CO در دمای اتاق و فشار ۱ atm ساده‌ترین واکنش از این نوع است:



نکته مهم: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ مایع فرار و بسیار سمی است که باید با دقت بسیار جابه‌جا شود. این ماده اولین بار توسط ماند (Mand) کشف شد. وی دریافت که CO با شیرهای از جنس نیکل واکنش می‌کند. از عکس واکنش بالا، از طریق تجزیه حرارتی $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، می‌توان نیکل با خلوص بسیار بالا به دست آورد. در روش ماند، از انجام همزمان واکنش‌های رفت و برگشت می‌توان برای به دست آوردن نیکل خالص از سنگ معدن استفاده کرد. از واکنش مستقیم پورد فلزها با CO، در دما و فشار بالا می‌توان سایر کربونیل‌های دوتایی را به دست آورد.

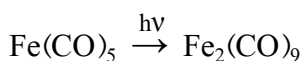
۲- کربونیل دار کردن کاهشی:

طی این فرایند، یک ترکیب فلزی را در حضور CO و عامل کاهنده مناسب، کاهش می‌دهند، مانند:

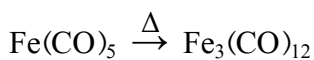


CO عامل کاهنده است و این واکنش در دما و فشار بالا انجام می‌شود

۳- واکنش حرارتی و فوتوشیمیایی سایر کربونیل‌های دوتایی، مانند:



واکنش با تفکیک CO همراه است



واکنش با تفکیک CO همراه است

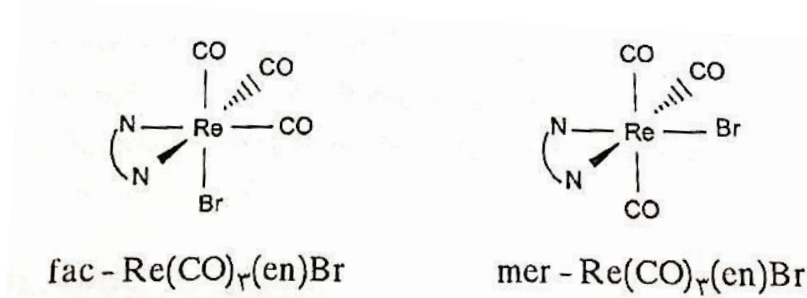
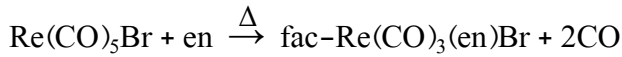
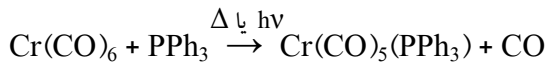
۲- واکنش‌ها

✓ تفکیک CO متداول‌ترین واکنش کمپلکس‌های کربونیل به شمار می‌رود.

✓ در این واکنش که با حرارت یا اشعه فرابنفش انجام می‌شود، CO از کمپلکس ۱۸ الکترونی جدا شده و یک حد واسط

۱۶ الکترونی به دست می‌آید که بسته به ماهیت کمپلکس و محیط واکنش، قادر است واکنش‌های متعددی انجام دهد.

✓ یکی از واکنش‌های متداول، جایگزینی CO خارج شده با لیگاندهای دیگر و تولید یک محصول ۱۸ الکترونی جدید است. واکنش‌های زیر مثالی از این فرایند به شمار می‌روند:



در نتیجه، با کمک این نوع واکنش می‌توان از کمپلکس‌های CO، کمپلکس‌های متعددی با لیگاندهای دیگر به دست آورد.

عناصر گروه‌های اصلی معادل کمپلکس‌های دوتایی کربونیل

- ❖ بین گونه‌های موجود در گروه اصلی و فلزات واسطه که هم‌ارز الکترونی هستند تشابه شیمیایی وجود دارد.
- ❖ گونه‌هایی که باید تعداد مساوی الکترون بگیرند تا آرایش لایه ظرفیت آنها پر شود هم‌ارز الکترونی نامیده می‌شوند. برای مثال، یک اتم هالوژن که برای هشت‌تایی شدن یک الکترون کم دارد را می‌توان با Mn(CO)_6 که گونه ۱۷ الکترونی بوده و یک الکترون برای رسیدن به آرایش ۱۸ الکترونی کم دارد، هم‌الکترون فرض کرد.
- ❖ شیمی گونه‌های گروه اصلی و فلز کربونیل از نظر نحوه کامل شدن آرایش الکترونی (هشت یا ۱۸ الکترونی) بسیار مشابه هستند. روش‌های دستیابی به آرایش‌های پایدارتر برای گونه‌های هم‌ارز الکترونی زیر نشان داده شده است:

تعداد الکترون‌هایی که برای پر شدن لایه مورد نیاز است	گروه اصلی	چند نمونه از گونه‌های معادل الکترونی فلز کربونیل
۱	Cl, Br, I	$\text{Mn(CO)}_5, \text{Co(CO)}_4$
۲	S	$\text{Fe(CO)}_4, \text{Os(CO)}_4$
۳	P	$\text{Co(CO)}_3, \text{Ir(CO)}_3$

نکات جدول پایین:

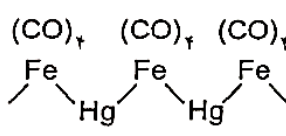
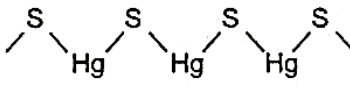
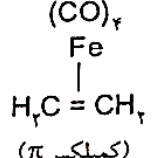
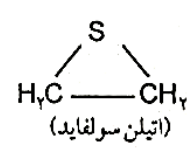
- ❖ اتم‌های هالوژن که يك الکترون برای هشت‌تایی شدن لایه ظرفیت کم دارند، از نظر شیمیایی مشابه با گونه‌های آلی فلزی ۱۷ الکترونی هستند، شباهت‌های موجود بین اتم‌های هالوژن و $\text{Co}(\text{CO})_4$ که در جدول پایین به طور خلاصه بیان شده است، بسیار جالب توجه می‌باشد. هر دو گونه با جذب يك الکترون، از طریق دایمر شدن و تشکیل Co-Co یا Cl-Cl می‌توانند آرایش الکترونی خود را کامل کنند.
- ❖ دایمرهای خنثی می‌توانند پیوندهای چندتایی کربن - کربن ایجاد کنند و به وسیله بازهای لوئیس شکسته می‌شوند.
- ❖ آنیون گونه‌های هم الکترون حاصل، بار ۱- داشته و قادرند با H^+ ترکیب شوند و اسید تولید کنند:
- اسیدهای HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) و $\text{HCo}(\text{CO})_4$ هر دو در محلول آبی به عنوان اسیدهای قوی شناخته می‌شوند.
- ❖ هر دو آنیون، در محلول آبی، با یون‌های فلزی سنگین نظیر Ag^+ رسوب می‌دهند.
- ❖ شباهت گونه‌های کربونیل دوتایی ۱۷ الکترونی به اتم‌های هالوژن هفت الکترونی آنقدر زیاد است که می‌توان این گونه‌ها را شبه هالوژن نامید.

تشابه های بین $\text{Co}(\text{CO})_4$ و Cl

مثال	مثال	خواص
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	Cl^-	یون باردار منفی
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	Cl_2	گونه دایمر خنثی
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	HCl (اسید قوی در محلول‌های آبی)	هیدرو هالیک اسید
$\text{I}_2 + [\text{Co}(\text{CO})_4]_2 \rightarrow 2\text{I}[\text{Co}(\text{CO})_4]$	$\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{BrCl}$	تشکیل ترکیب‌های هالوژن‌دار درونی
$\text{AgCo}(\text{CO})_4$	AgCl	تشکیل نمک فلزهای سنگین کم محلول در آب
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + \text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2 \rightarrow (\text{CO})_4\text{Co}-\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} - \text{Co}(\text{CO})_4 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	افزایش به گونه‌های غیر اشباع
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \rightarrow (\text{CO})_4\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2) [\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3 \rightarrow [\text{ClN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{Cl}]$		تسهیم نامتناسب توسط بازهای لوئیس

✓ به همین ترتیب، گونه‌های شش الکترونی گروه اصلی و ۱۶ الکترونی آلی فلزی از نظر شیمیایی مشابه هستند. نظیر آنچه در مورد هالوژن‌ها و کمپلکس‌های آلی فلزی ۱۷ الکترونی گفته شد، بیشتر این تشابه‌ها به نحوه تأمین یا به اشتراك گذاشتن الکترون برای رسیدن به آرایش الکترونی پر مربوط می‌شود. برخی از این تشابه‌ها بین گوگرد و $Fe(CO)_4$ که از نظر الکترونی برابر هستند در جدول زیر بیان شده است.

شباهت های گوگرد و $Fe(CO)_4$

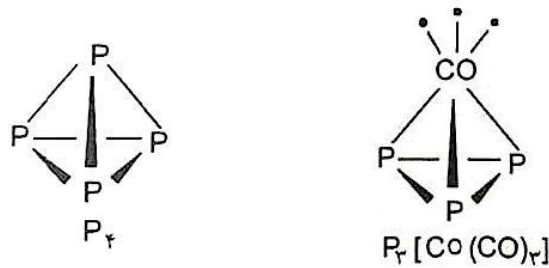
مثال	مثال	ویژگی‌ها
$[Fe(CO)_4]^{2-}$	S^{2-}	یون دو بار منفی
$Fe_2(CO)_9, Fe_3(CO)_{12}$	S_8	ترکیب طبیعی
$H_2Fe(CO)_4: pK_1 = 4/44$ $pK_2 = 14$	$H_2S: pK_1 = 7/24$ $pK_2 = 14/92$	هیدرید
$Ph_3PFe(CO)_4$	Ph_3PS	فسفین
		ترکیب پلیمری جیوه
		ترکیب با اتیلن (اتیلن سولفاید)

➤ عناصر پنج الکترونی گروه اصلی (گروه VA) و گونه‌های آلی فلزی ۱۵ الکترونی نیز از جمله گروه‌های مشابه الکترونی

به شمار می‌روند. برای مثال فسفر و $Ir(CO)_3$ هر دو **تترامر چهار وجهی** می‌سازند.

➤ همان‌طور که در شکل مشخص است، $Co(CO)_3$ ۱۵ الکترونی [که با $Ir(CO)_3$ هم الکترون است] می‌تواند به جای

یک یا چند اتم فسفر در P_4 چهار وجهی قرار گیرد.

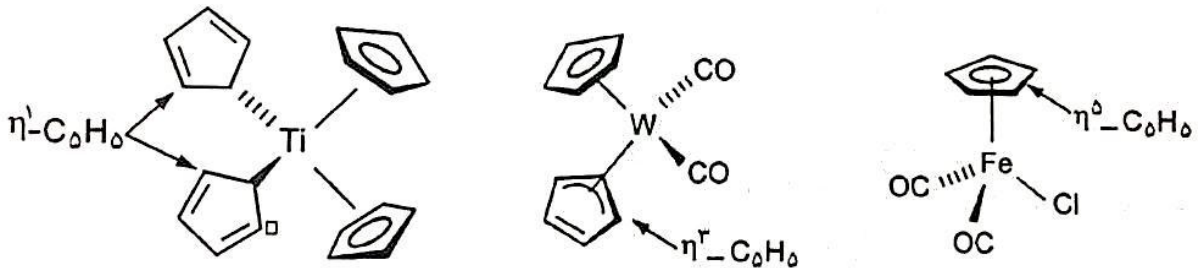


- تشابه گونه‌های گروه اصلی و گونه‌های آلی فلزی بسیار جالب توجه است و بیانگر خواص شیمیایی کلی آنها می‌باشد. البته حدود این تشابه‌ها را نیز باید در نظر گرفت. برای مثال، ممکن است ترکیب‌های گروه اصلی با آرایش هشت‌تایی گسترش یافته همتای آلی فلزی نداشته باشند، همتای آلی فلزی برای ترکیب‌هایی نظیر IF_7 و XeF_4 شناخته نشده است.
- گاهی کمپلکس‌های آلی فلزی، دارای لیگاندهای ضعیف‌تر از CO در سری اسپکتروشیمیایی، از قاعده ۱۸ الکترون پیروی نکرده و رفتاری متفاوت با گونه‌های گروه اصلی هم‌الکترون نشان می‌دهند. علاوه بر این، شیمی واکنش‌های ترکیب‌های آلی فلزی با شیمی عناصر گروه اصلی متفاوت است. برای مثال، از دست دادن CO در شیمی آلی فلزی متداول‌تر از شیمی عناصر اصلی است. بنابراین، مانند هر نظریه دیگری که بر پایه اصلی ساده‌ای مثل تعداد الکترون‌ها استوار است، مفهوم گروه‌های مشابه الکترونی (با وجود مفید بودن) نیز دارای محدودیت‌های خاص خود است. با وجود این، از این مفهوم می‌توان به عنوان پیش‌زمینه مناسبی برای رسیدن به مفهوم گروه‌های هم‌پ استفاده کرد.

کمپلکس‌های سیکلوپنتادی‌انیل (Cp)

- ✓ گروه سیکلوپنتادی‌انیل، C_5H_5 ، به شیوه‌های مختلف η^1 ، η^3 و η^5 به فلزها متصل می‌شود.
- ✓ کشف فروسن، $Fe(C_5H_5)_2$ ، به عنوان اولین کمپلکس سیکلوپنتادی‌انیل، نشانه‌ای از پیشرفت شیمی آلی فلزی به شمار می‌رود که مسیر تحقیقات در مورد سایر ترکیب‌های دارای لیگاندهای آلی حاوی پیوند π را همواره کرد.

✓ تعداد زیادی از لیگاندهای سیکلوپنتادی‌انیل جانشین شده مانند $C_5(CH_3)_5$ که به طور خلاصه با علامت Cp^* نشان داده می‌شود و η^5 (بنزیل) C_5 شناخته شده‌اند.



✓ فروسن اولین نمونه از ترکیب‌های ساندویچی معروف به متالوسن‌ها با فرمول $(C_5H_5)_2M$ به شمار می‌رود.

✓ همانگونه که در فصل هفتم اشاره شد، نحوه ایجاد پیوند فروسن را می‌توان به روش‌های متفاوتی نشان داد. یکی از این

روش‌ها، در نظر گرفتن آن به صورت کمپلکس آهن (II) است که دو یون سیکلوپنتادی‌انیل ($C_5H_5^-$) دارد، روش

دیگر، نشان دادن آن به صورت آهن (0) متصل به دو لیگاند خنثای C_5H_5 است.

✓ سایر متالوسن‌ها ساختار مشابهی دارند اما لزوماً از قاعده ۱۸ الکترونی پیروی نمی‌کنند.

برای مثال کبالتوسن $(\eta^5-C_5H_5)_2Co$ و نیکلوسن $(\eta^5-C_5H_5)_2Ni$ از نظر ساختاری مشابه گونه‌های ۱۹ و ۲۰ الکترونی

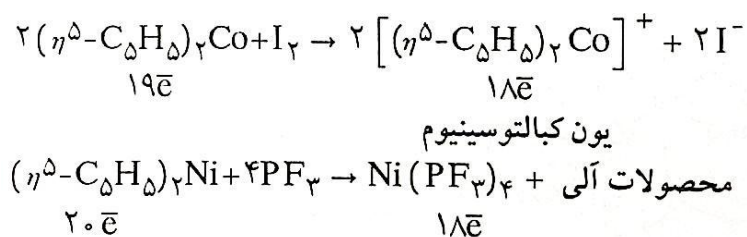
هستند. این الکترون‌های «اضافی» تغییرات شیمیایی و فیزیکی مهمی ایجاد می‌کنند، با مقایسه داده‌های زیر می‌توان به

این موضوع پی برد:

کمپلکس	رنگ	تعداد الکترون	فاصله M-C (pm)	ΔH تفکیک $M^{2+}-C_5H_5^-$ (kcal/mol)
$(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$	نارنجی	۱۸	۲۰۶/۴	۳۵۱
$(\eta^5-C_5H_5)_2Co$	بنفش	۱۹	۲۱۱/۹	۳۳۵
$(\eta^5-C_5H_5)_2Ni$	سبز	۲۰	۲۱۹/۶	۳۱۵

✓ الکترون‌های نوزدهم و بیستم متالوسن‌ها، اوربیتال‌هایی که کمی ضد پیوندی هستند را اشغال می‌کنند. در نتیجه فاصله فلز - لیگاند افزایش می‌یابد (لیگاندها در کبالتوسن و نیکلوسن با قدرت کمتری به فلز متصل شده‌اند) و ΔH تفکیک فلز - لیگاند کاهش می‌یابد.

✓ پایداری فروسن از کبالتوسن و نیکلوسن بیشتر است، بسیاری از واکنش‌های شیمیایی کبالتوسن و نیکلوسن به دلیل تمایل به تولید محصول‌های ۱۸ الکترونی انجام می‌شوند. برای مثال، فروسن با ید واکنش نمی‌دهد و به ندرت در واکنش‌هایی که لیگاندهای دیگر جایگزین لیگاند سیکلوپنتادی‌ان می‌شوند شرکت می‌کند، اما کبالتوسن و نیکلوسن واکنش‌های زیر را برای تولید محصول ۱۸ الکترونی انجام می‌دهند:



کاربرد کمپلکس‌های فلزهای واسطه به عنوان کاتالیست

۱- هیدروژن دار کردن آلکن‌ها از طریق حد واسطه‌ای هیدرید (کاتالیست ویلکینسون)

❖ سیستم‌های کاتالیزی مبنی بر Rh(I) دارای حد واسطه‌ای دی‌هیدرید (MH_2) بیشتر از سایر سیستم‌های کاتالیزی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و کاربرد سنتزی بیشتری دارند.

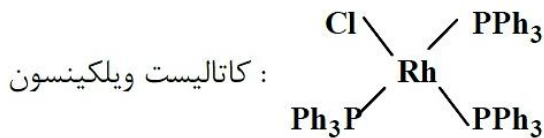
❖ در سال ۱۹۶۵، ویلکینسون دریافت که $RhCl(PPh_3)_3$ هیدروژن‌دار شدن آلکنها را در فشار اتمسفری (در حضور تعداد زیادی از گروه‌های عاملی غیراشباع که تحت تأثیر شرایط واکنش قرار نمی‌گیرند) کاتالیز می‌نماید، این از مهم‌ترین کشف‌های شیمی آلی فلزی به شمار می‌رود.

❖ پس از این کشف، بررسی‌های بسیاری جهت روشن شدن مکانیسم‌های کاتالیزی، به طور کلی و تشخیص مکانیسم و

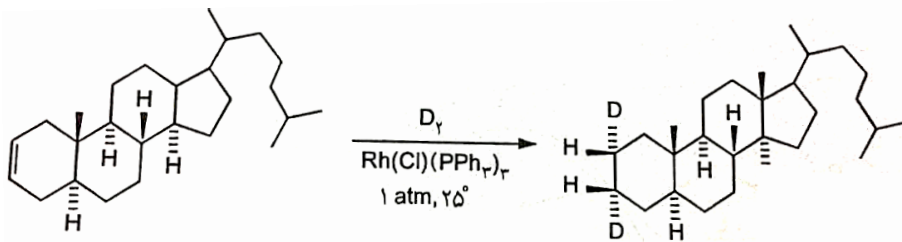
بیان کاربرد سنتزی هیدروژن‌دار شدن همگن با استفاده از کمپلکس‌های $Rh(I)$ به طور خاص، صورت گرفت.

❖ امروزه $RhCl(PPh_3)_3$ به «کاتالیزگر ویلکینسون» معروف است.

آلکن \longrightarrow آلکان

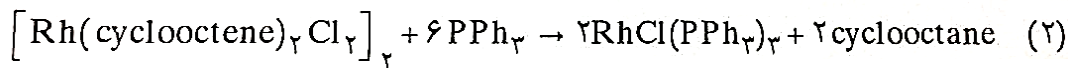
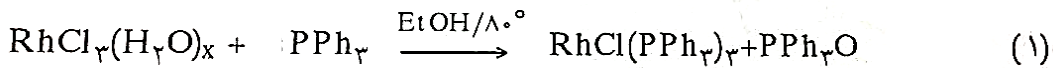


نمونه‌ای از هیدروژن‌دار شدن با استفاده از کاتالیزگر ویلکینسون در معادله زیر نشان داده شده است. کاربرد D_2 بجای H_2 شیمی فضایی افزایش سین را در هیدروژن‌دار شدن کاتالیز شده Rh تأیید می‌کند.



❖ کاتالیزگر طی واکنش $RhCl_3 \cdot xH_2O$ با PPh_3 اضافی در اتانول گرم (معادله ۱) یا از طریق تولید کمپلکس دی‌آلکن پل شده و سپس واکنش آن با فسفین (معادله ۲) تولید می‌شود.

❖ طی فرآیند دوم علاوه بر PPh_3 سایر فسفین‌ها نیز می‌توانند به Rh متصل شوند.



❖ مطابق جدول زیر، ازدحام فضایی اطراف پیوند $C=C$ آلکن تأثیر مهمی بر سرعت هیدروژن‌دار شدن دارد.

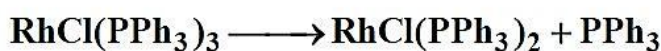
❖ سرعت افزایش H_2 به اتیلن، مولکولی که کمترین ازدحام فضایی را دارد، کمتر از آلکن‌های تک استخلافی یا چند

استخلافی می‌باشد. ایجاد اتصال قوی اتیلن و Rh در چرخه کاتالیزی، مانع از افزایش H_2 می‌گردد.

سرعت های نسبی هیدروژن دار شدن C=C با کاتالیزگر ویلکینسون در دمای ۲۵ °C

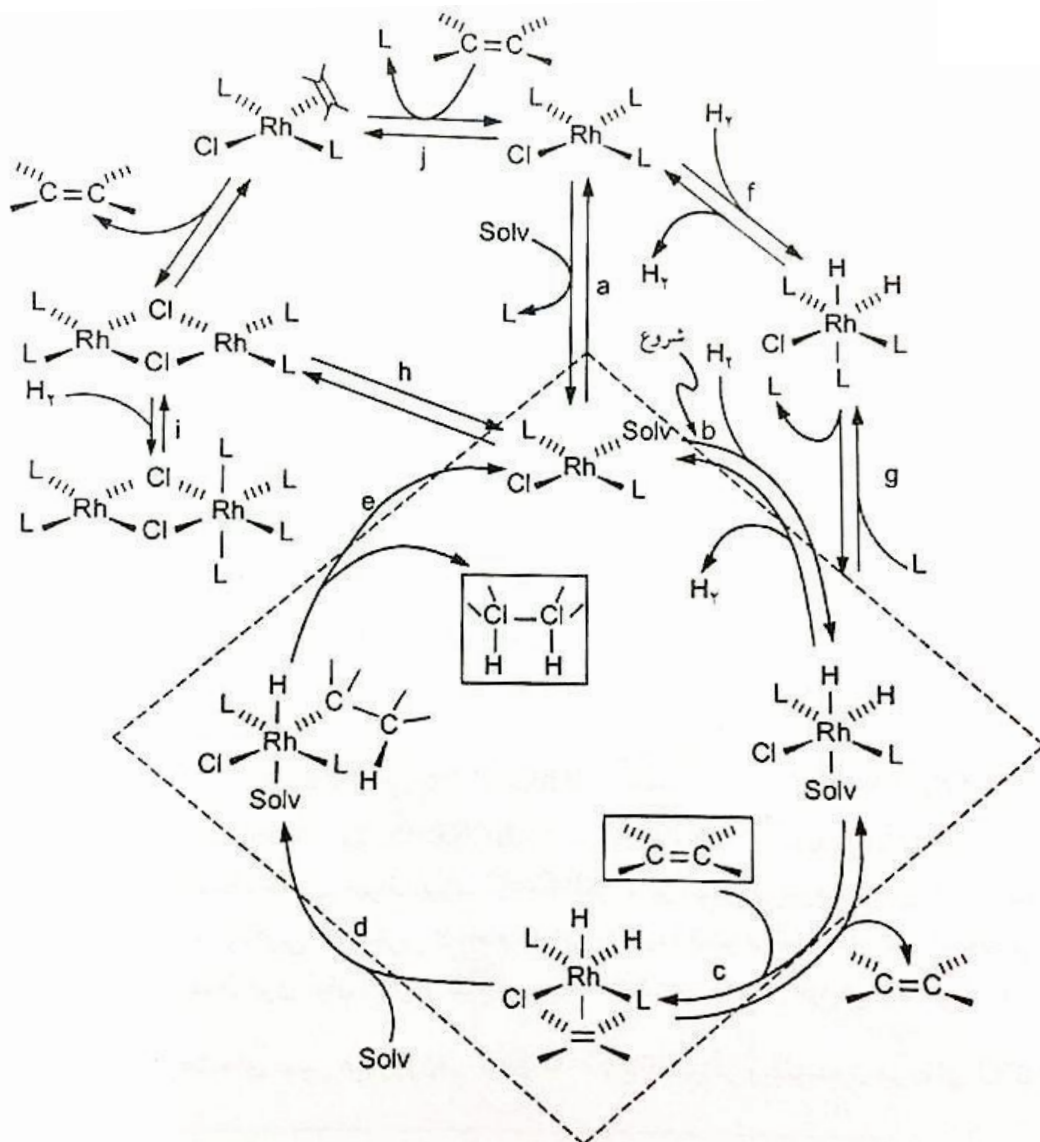
ماده اولیه	$k \times 10^2$ (L/mol.s)
سیکلو هگزن	۳۱/۶
۱- هگزن	۲۹/۱
۲- متیل - ۱- پنتن	۲۶/۶
Z - ۴ - متیل - ۲ - پنتن	۹/۹
E - ۴ - متیل - ۲ - پنتن	۱/۸
۱- متیل سیکلو هگزن	۰/۶
۳، ۴- دی اتیل - ۳- هگزن	< ۰/۱

❖ برای انجام فعالیت کاتالیستی لازم است آلکن و دو هیدرید که مجموعاً چهار الکترون به سیستم اضافه می کنند به این کمپلکس ۱۶ الکترونی اضافه شوند. برای میسر شدن این امر، ابتدا یکی از لیگاندهای تری فنیل فسفات باید جدا شود و در واقع ۱۴ الکترونی شود.



نکته: $\text{RhCl}(\text{PEt}_3)_2$ کاتالیست فعالی نیست چون این ترکیب با H_2 گونه پایداری را ایجاد می کند که این گونه پایدار از نظر کاتالیستی غیر فعال است.

❖ متداولترین مکانیسم برای هیدروژن دار شدن توسط کاتالیزگر ویلکینسون در زیر آمده است. طبق بررسی های انجام شده توسط هالپرن، چرخه داخلی واکنش ها (که میان خطوط نقطه چین محصور شده است) شامل مراحل کاتالیزی اصلی می باشد. وی نشان داده که ترکیب های ۳۰ تا ۳۳ وجود اینکه قابل شناسایی و جداسازی می باشند، نقش مهمی در فرآیند کاتالیزی ایفا نمی کنند و تولید این حدواسطها طی هیدروژن دار شدن سرعت واکنش کلی را کاهش می دهد.



مراحل اصلی : a,b,c,d,e

$L = PPH_3$; Solv: EtOH, THF

مکانیسم هیدروژن دار کردن با کاتالیزگر ویلکینسون

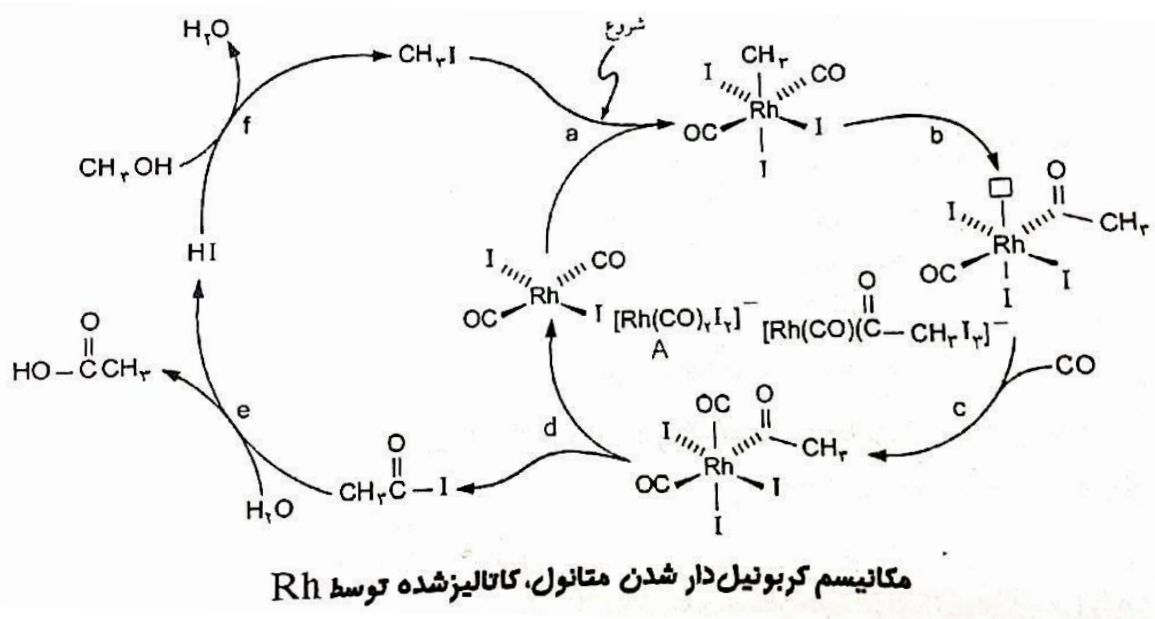
۲- فرایند مونساتو

- استیک اسید در مقیاس وسیع صنعتی تولید می شود. در بسیاری از فرایندهای صنعتی از استیک اسید استفاده می شود. سالها فرایند واگر متداولترین شیوه تولید استیک اسید به شمار می رفت. اما سهولت دسترسی CH_3OH از گاز سنتز طی یک واکنش کاتالیز شده ناهمگن (معادله ۳) موجب شد که تلاش بسیاری برای جایگزینی مستقیم CO در پیوند C-O متانول (معادله ۴) صورت گیرد. در صورت یافتن کاتالیزگر مناسب، این فرایند تنها بر پایه گاز سنتز انجام خواهد شد.



- در اواسط سال ۱۹۶۰، شرکت شیمیایی آلمانی BASF، یک شیوه برای کربونیل دار کردن متانول (معادله ۴) با استفاده از مخلوطی از $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ و HI به عنوان کاتالیزگر، ارایه کرد. متأسفانه، برای تولید سریع و مقادیر قابل قبول صنعتی از CH_3OH ، شرایط سختی (210°C و 700 atm) باید اعمال شود.
 - چند سال بعد، مونساتو شیوه ای برای تولید مستقیم استیک اسید از متانول ارائه کرد. در این روش، یک سیستم Rh-HI، بجای CO، فعالیت کاتالیزی لازم جهت تولید استیک اسید را در 180°C و فشار ۳۰ تا ۴۰ اتمسفر انجام می دهد. افزون بر این غلظت مولی کاتالیزگر مورد نیاز، حدود ۱۰۰ بار کمتر از فرایند کاتالیز شده توسط Co می باشد.
 - با اصلاح این روش جدید در مقیاس وسیع، شیوه های قدیمی منسوخ شدند. این نمونه دیگری از برتری شیمی رودیم نسبت به کبالت می باشد.
- در شکل زیر نمودار چرخه کاتالیزی مربوط به کربونیل دار شدن متانول ترسیم شده است. دو چرخه به هم پیوسته اصلی در این فرایند وجود دارند، یکی مربوط به کمپلکس Rh می باشد و دیگری برای تولید CH_3I از CH_3OH طراحی شده است. در حقیقت، از هر نمک Rh(III) و هر منبع I^- می توان به عنوان مواد اولیه جهت تولید کمپلکس فعال $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (A) استفاده کرد. طبق معادله زیر، سرعت کلی کربونیل دار شدن به غلظت CO بستگی ندارد اما به غلظت Rh و یدید وابسته است:
- $$\text{سرعت} = k [\text{A}] [\text{CH}_3\text{I}]$$
- قانون سرعت و سایر مشاهده های انجام شده نشان می دهند که افزایش اکسایشی CH_3I به A (مرحله a) مرحله تعیین کننده سرعت می باشد، که در آن طی جانشینی SN_2 ، A دارای بار منفی و به شدت هسته دوست، به جای I^- موجود در CH_3I قرار می گیرد. پس از افزایش اکسایشی CH_3I ، جایگیری کربونیل (مرحله b) افزایش یک لیگاند CO دیگر (مرحله c)، و حذف افزایشی صورت می گیرد و A بازیابی می گردد و استیل یدید تولید می شود (مرحله d) که بر

اثر هیدرولیز (آبکافت) سریع به استیک اسید تبدیل می‌شود (مرحله e). سپس، محصول جانبی مرحله آخر، HI با CH_3OH اضافی واکنش می‌دهد و CH_3I تولید می‌نماید (مرحله f)، به این ترتیب، زمینه برای انجام یک چرخه کربونیل دار شدن جدید فراهم می‌گردد.

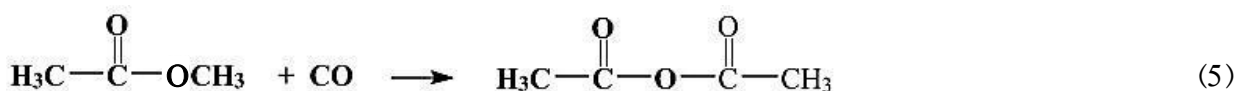


- بطور خلاصه: در فرایند مونساتو با کربونیل دار کردن متانول، اسید استیک تهیه می‌شود:

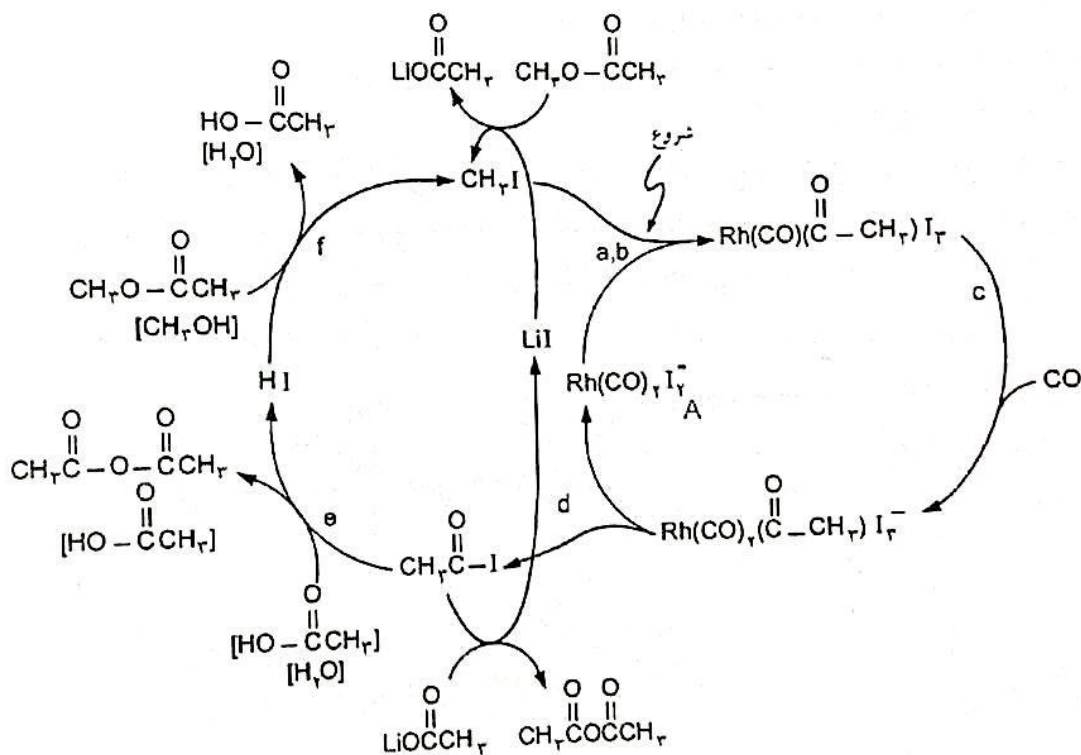
کاتالیست مونساتو



- از آنجا که کاربرد استیک اسید در صنعت شیمیایی بیشتر از استیک انیدرید می‌باشد، ارایه یک فرایند برای تولید مستقیم استیک انیدرید بدون تولید اسید به صورت یک مرحله مجزای اولیه، از نظر اقتصادی حایز اهمیت است. در اوایل سال ۱۹۸۰، شرکت مواد شیمیایی استمن و شرکت شیمیایی هالکن روشی مشابه فرایند مونساتو، برای تولید استیک انیدرید ارایه کردند، و از ۱۹۸۳، سالانه بیش از ۲۲۵۰۰۰ تن متریک انیدرید در واحد صنعتی استمن تولید شده است. مطابق معادله ۵، در فرایند استمن - هالکن (E-H)، جایگیری CO در پیوند C-O موجود در متیل استات صورت می‌گیرد.



- با توجه به شکل زیر که مشابه چرخه قبلی است، می‌توان این فرایند را درک کرد. واکنشگرهای موجود در کروسه مربوط به کربونیل دار شدن متانول به روش مونساتو می‌باشد. در فرایند استم - هالکون متیل استات، به جای متانول، یکی از مواد اولیه است و در مرحله هیدرولیز، استیک اسید، به جای H_2O ، با استیل یدید واکنش می‌کند.
- با وجود شباهت‌های موجود میان دو روش کربونیل دار شدن، تفاوت‌هایی نیز بین این دو روش وجود دارد. در شمای استمن - هالکن وجود اتمسفر کاهنده H_2 ، جهت ایجاد مقدار کافی Rh به صورت A، ضروری می‌باشد.
- تفاوت دیگر این است که در فرایند استمن - هالکن از یک آغازگر کاتیونی استفاده می‌شود. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهند که Li^+ بهترین کاتیون برای این هدف است و در غلظت‌های پایین، نقش مهمی در سینتیک کلی کربونیل دار شدن ایفا می‌کند.
- فرایندهای مونساتو و استمن - هالکن نمونه‌هایی از کاربرد شیمی آلی فلز به شمار می‌روند که در آنها از ترکیب‌های همگن فلز واسطه برای پیش بردن فرایند تولید ارزان، مؤثر، و گزینشی مواد ارزشمند استفاده می‌شود.



کربونیل دار شدن متیل استات به روش استمن-هالکن

۳- واکنش هیدروفرمیل دار شدن آلکن ها توسط کاتالیزگر کبالت (فرایند اکسو)

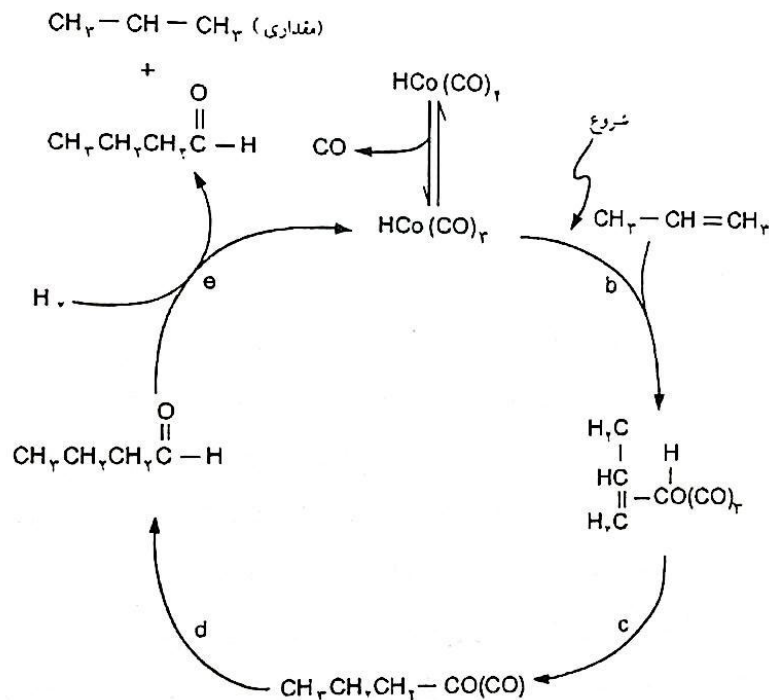
✓ چرخه مراحل کاتالیستی مربوط به هیدروفرمیل دار شدن با کاتالیزگر کبالت که توسط هک و برسلو پیشنهاد شد در شکل زیر نشان داده شده است.

✓ این مکانیسم، براساس نتایج بررسی های انجام شده بر روی کمپلکس های آلی کربونیل کبالت ارائه شد. چرخه نشان داده شده، به دلایل زیر، نمونه مناسبی از کاتالیز فلز واسطه به شمار می رود:

در مرحله ای از این چرخه، یک پیش کاتالیزگر به کمپلکس فعال تبدیل می شود.

این چرخه شامل چندین مرحله ساده یک یا دو مولکولی است که طی آنها واکنش های اساسی شیمی آلی فلزی انجام می شوند.

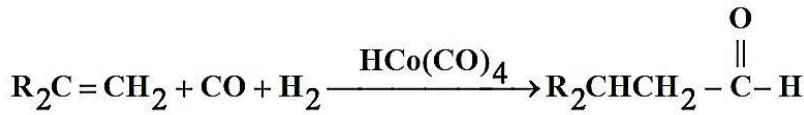
✓ این چرخه قوانین ۱۶ و ۱۸ الکترونی را تأیید می کند و در این چرخه، حد واسطه هایی با ساختارهای هندسی بسیار جالب وجود دارند.



مکانیسم هک - برسلو برای هیدروفرمیل دار کردن

✓ بطور خلاصه در این فرایند، می توان آلکن را با افزودن H_2 و CO (گاز سنتز) توسط کاتالیزگر کبالت به یک آلدهید

تبدیل کرد:



نکته: در برخی مراجع، از کاتالیزگر $Co_2(CO)_8$ برای انجام این واکنش ذکر شده است که در این صورت در ابتدا این

ترکیب به $HCo(CO)_4$ تبدیل شده و سپس مراحل بالا انجام می شود.

۴- سنتز استالدهید به روش واگر - اسمیت

❖ اتانال (معروف به استالدهید)

یکی از آلدهیدهایی است که از

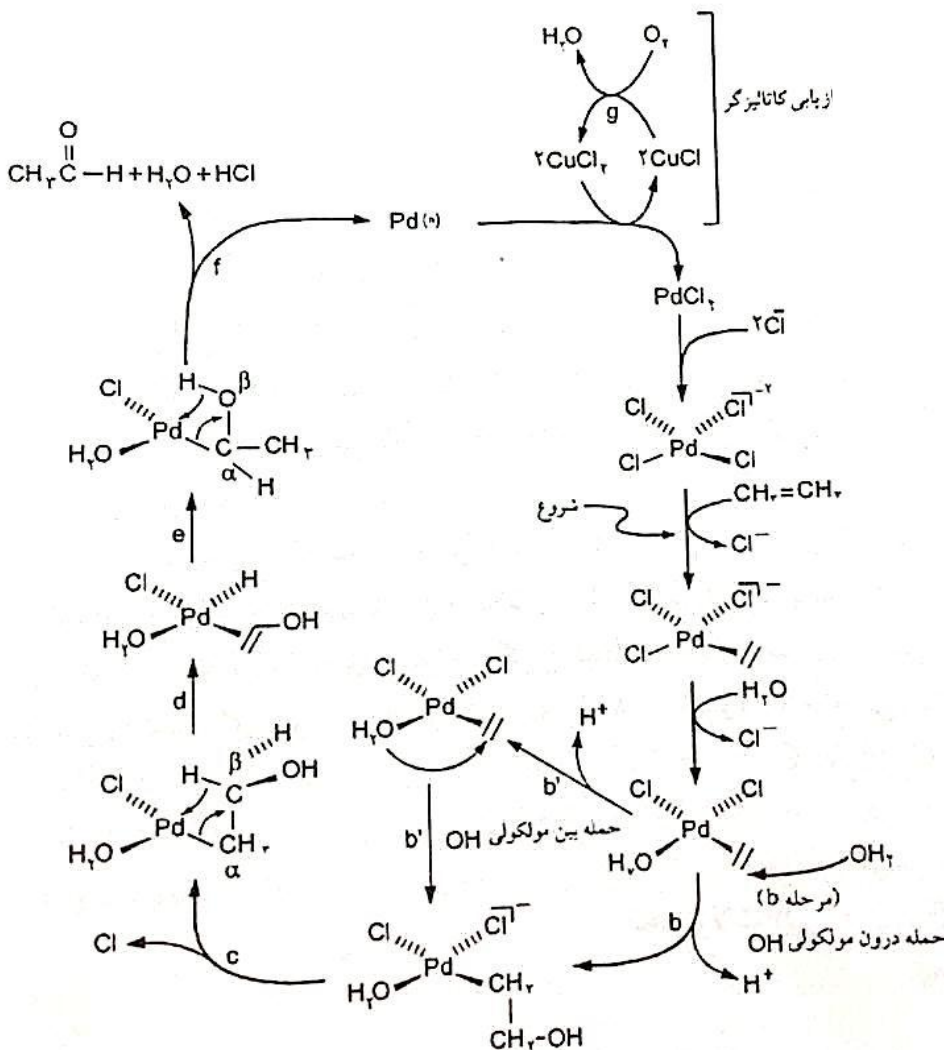
نظر تجاری حایز اهمیت

می باشد. استالدهید به روش

واگر - اسمیت تهیه می شود که

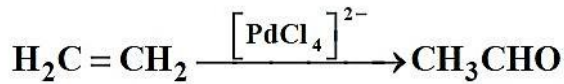
چرخه کاتالیستی این فرایند در

شکل مقابل آمده است:



❖ بطور خلاصه در فرایند واکر- اسمیت برای سنتز استالدهید از اتیلن بکار می رود و در چرخه کاتالیستی این واکنش

از PdCl_2 یا PdCl_4^{2-} استفاده می شود:



۵- واکنش گاز سنتز

➤ بخار آب در دمای بالا با ذغال سنگ واکنش می دهد. مخلوط H_2 و CO را گاز سنتز (گاز سین) می نامند.

➤ با استفاده از گاز سنتز و کاتالیست های آلی فلزی، محصولات مختلفی را تهیه می کنند.

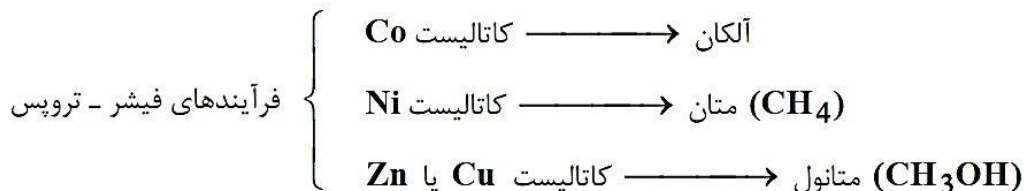
برای مثال، گاز سنتز در مجاورت کاتالیستی از کبالت، آلکان را تولید می کند ولی چنانچه کاتالیستی از نیکل استفاده

گردد، گاز متان بدست می آید و چنانچه کاتالیستی از روی یا مس استفاده شود، متانول بدست می آید که مجموعه

فرآیندهای مذکور به فرایند فیشر-تروپس مشهور است.

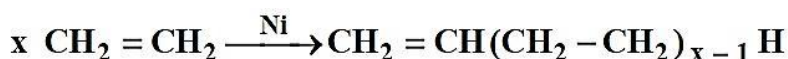


➤ در فرایند پالایش بخار، گاز طبیعی با بخار آب وارد واکنش شده و گاز سنتز را تولید می کند:



۶- تهیه پلی اولفین ها

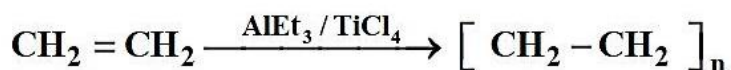
✓ در فشار زیاد و دمای بالا و در حضور کاتالیست نیکل، فرایند پلیمری شدن اولفین ها دیده می شود:



۸- کاتالیست زیگلرنا

- این کاتالیست، اتیلن را به پلی اتیلن تبدیل می کند:

کاتالیست زیگلرنا : $\text{AlEt}_3 / \text{TiCl}_4$



طیف های NMR ترکیب های آلی فلزی

✓ رزونانس (تشدید) مغناطیسی هسته (NMR) یکی از روش های بسیار مفید برای تشخیص ماهیت کمپلکس های آلی فلزی به شمار می رود. ساخت دستگاه های NMR میدان قوی با استفاده از آهنرباهای ابررسانا، از بسیاری جهات انقلابی در مطالعه این ترکیب ها به وجود آورد.

✓ در ترکیب های آلی فلزی نیز، مانند شیمی آلی، جابه جایی های شیمیایی، الگوهای پهن شدگی و ثابت های جفت شدن برای تشخیص موقعیت اتم های منفرد بسیار مفید هستند. اصول NMR را می توانید در متون شیمی آلی مطالعه کنید.

^{13}C -NMR

✓ با ساخت دستگاه های مدرن، کاربرد NMR کربن - ۱۳ افزایش یافته است. با وجود این که ایزوتوپ ^{13}C در طبیعت به ندرت یافت می شود (نزدیک به ۱/۱٪) و حساسیت بررسی های NMR بسیار پایین است (حدود ۱/۶٪ حساسیت ^1H)، امروزه با کمک روش انتقال فوریه، می توان طیف های ^{13}C مفید برای بسیاری از کمپلکس های آلی فلزی به دست آورد.

✓ با وجود این، مدت زمان لازم برای گرفتن یک طیف ^{13}C از ترکیب های با مقادیر کم یا کم محلول هنوز مشکل بزرگی به شمار می آید.

✓ واکنش های خیلی سریع با این روش مطالعه کرد. برخی از موارد کاربرد طیف های ^{13}C به شرح زیر هستند:

۱- بررسی لیگاندهای آلی بدون هیدروژن مانند CO و CF_3

۲- مطالعه اسکلت کربنی لیگاندهای آلی به طور مستقیم. این قابلیت با حذف کامل جفت شدن هیدروژن بهبود می‌یابد،

زیرا در طیف‌هایی که جفت شدن حذف شده است اتم‌ها در هر محیطی فقط به صورت یک پیک یک تایی ظاهر می‌شوند.

۳- دامنه جابه‌جایی‌های شیمیایی ^{13}C بسیار وسیع‌تر از جابه‌جایی‌های شیمیایی در ^1H است. اما در طیف‌های ^{13}C که جفت

شدن هیدروژن در آن حذف شده پیک‌های یک تایی مجزا حاصل می‌شوند و تحلیل این طیف‌ها بسیار ساده‌تر از تحلیل

طیف‌های پروتون است. همپوشانی و تداخل پیک‌ها در طیف‌های پروتون بیشتر اتفاق می‌افتد. در نتیجه برای تشخیص

ساختارهای پیچیده‌تر استفاده از ^{13}C بسیار ساده‌تر از طیف‌های ^1H است. افزون بر این، دامنه، وسیع جابه‌جایی‌های

شیمیایی، تشخیص لیگاندهای مختلف را در ترکیب دارای چندین نوع لیگاند آلی متفاوت، تسهیل می‌کند.

۴- ^{13}C NMR یک روش مفید برای بررسی فرآیندهای نوآرایی بین مولکولی سریع به شمار می‌ورد. به دلیل گستردگی بیشتر

پیک‌های ^{13}C نسبت به پیک‌های ^1H ، فرایندهای تبادلی سریع را می‌توان به وسیله ^{13}C NMR مشاهده کرد.

❖ گستره‌های تقریبی جابه‌جایی‌های شیمیایی در طیف‌های ^{13}C برخی کمپلکس‌های آلی فلزی در جدول زیر بیان شده

است. این داده‌ها باید از جنبه‌های متفاوتی مورد بحث و بررسی قرار گیرند. دامنه وسیع جابه‌جایی‌های شیمیایی

انعکاسی از تأثیر محیط مولکولی است که باید در نظر گرفته شود. افزون بر این، جنبه‌های زیر را در مورد طیف‌های ^{13}C

باید مورد توجه قرار داد:

۱- پیک‌های مربوط به کربونیل انتهایی بیشتر در محدوده δ بین ۱۹۵ تا ۲۲۵ ppm واقع می‌شوند، در این محدوده به سادگی

می‌توان رزونانس‌های CO را از رزونانس‌های سایر لیگاندها تشخیص داد.

۲- قدرت پیوند C-O یکی از عوامل مرتبط با جابه‌جایی شیمیایی ^{13}C به شمار می‌رود؛ به‌طور کلی، هر چه پیوند قوی‌تر

باشد، جابه‌جایی شیمیایی آن کمتر است.

۳- کربونیل‌های پل شده جابه‌جایی شیمیایی بزرگ‌تری نسبت به کربونیل‌های انتهایی دارند و در نتیجه آسان‌تر شناسایی

می‌شوند (به هر حال، طیف فرو سرخ (IR) به طور معمول در تشخیص کربونیل‌های انتهایی و پل بهتر از NMR است).

۴- لیگاندهای سیکلوپنتادی انیل گستره وسیعی از جابه‌جایی شیمیایی را نشان می‌دهند که در فروسن مقدار جابه‌جایی به انتهای پایین این مقادیر نزدیک‌تر است. لیگاندهای آلی دیگر نیز ممکن است گستره وسیعی از جابه‌جایی شیمیایی در ^{13}C داشته باشند.

جابه‌جایی‌های شیمیایی در ترکیب‌های آلی فلزی

لیگاند	گستره جابه‌جایی شیمیایی ^{13}C (الف)
$\text{M}-\text{CH}_3$	۲۸/۹ - تا ۲۳/۵ +
$\text{M}=\text{CR}_2$	۱۹۰ تا ۴۰۰
$\text{M}\equiv\text{CR}$	۲۳۵ تا ۴۰۱
$\text{M}-\text{CO}$	۱۷۷ تا ۲۷۵
در کمپلکس‌های CO دوتایی خنثی	۱۸۳ تا ۲۲۳
$\text{M}-(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$	۷۹۰ - تا ۱۴۳۰ +
$\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2$	۹۶/۲
$\text{M}-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)$	C_2 : ۹۱ تا ۱۲۹ و C_1 و C_3 : ۴۶ تا ۷۹
$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5$ M-C	۱۳۰ تا ۱۹۳ اورتو: ۱۳۲ تا ۱۴۱
	متا: ۱۲۷ تا ۱۳۰ پارا: ۱۲۱ تا ۱۳۱

الف. قسمت در میلیون نسبت به $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

پروتون NMR

❖ از طیف‌های ^1H ترکیب‌های آلی فلزی دارای هیدروژن نیز اطلاعات طیفی مفیدی به دست می‌آید. برای مثال، پروتون‌هایی که به طور مستقیم به فلزها وصل شده‌اند به شدت پوشیده می‌شوند و جابه‌جایی شیمیایی آنها در محدوده ۵- تا ۲۰ ppm- نسبت به $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ قرار می‌گیرد. از آنجا که سایر پروتون‌ها به ندرت در این محدوده ظاهر می‌شوند، این نوع هیدروژن‌ها را به سادگی می‌توان شناسایی کرد.

❖ پروتون‌های کمپلکس‌های متیل مثل پروتون‌های متیل در مولکول‌های آلی، به طور معمول، جابه‌جایی شیمیایی بین ۱ و ۴ ppm دارند. جابه‌جایی شیمیایی ^1H در لیگاندهای π حلقوی، نظیر $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$ و $\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6$ بین ۴ و ۷ ppm می‌باشد

و به دلیل تعداد به نسبت زیاد پروتون‌هایی که دارند به راحتی تشخیص داده می‌شوند. مثال‌هایی در این مورد در جدول صفحه بعد آورده شده است.

❖ مثل آنچه در شیمی آلی دیده می‌شود، با انتگرال‌گیری از پیک‌های ترکیب‌های آلی فلزی می‌توان نسبت اتم‌ها را در محیط‌های متفاوت به دست آورد؛ برای مثال می‌توان به درستی فرض کرد که سطح زیر پیک (یا پیک سری پیک) ^1H با تعداد هسته‌های سازنده پیک متناسب است. با وجود این، این نظریه در ^{13}C اعتبار کمتری دارد.

برای مثال، زمان آسایش اتم‌های کربن متفاوت در کمپلکس‌های آلی فلزی بسیار متفاوت است و ممکن است رابطه دقیقی بین سطح زیر پیک و تعداد اتم‌ها وجود نداشته باشد. (ارتباط بین سطح زیر پیک و تعداد اتم‌های به آسایش سریع بستگی دارد.)

❖ افزایش واکنش‌گرهای پارامغناطیس ممکن است موجب افزایش سرعت آسایش شود و به این وسیله اعتبار داده‌های حاصل از انتگرال‌گیری را افزایش دهد؛ یکی از ترکیب‌هایی که به طور معمول به این منظور استفاده می‌شود $\text{Cr}(\text{acac})_3$ است.

چند نمونه از جابه‌جایی‌های شیمیایی ^1H برای ترکیب‌های آلی فلزی

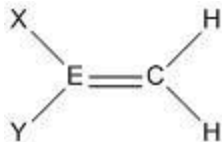
جابه‌جایی شیمیایی ^1H (الف)	کمپلکس
-۷/۵	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$
۱/۸۰	$\text{W}(\text{CH}_3)_6$
۳/۰۶	$\text{Ni}(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)_3$
۴/۰۴	$(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$
۴/۱۲	$(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Fe}$
۱۰/۲۲	$(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$

الف. قسمت در میلیون نسبت به $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

فرآیندهای نوآرایی مولکولی

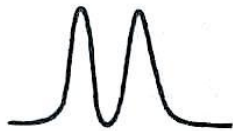
- در شرایط خاص، طیف‌های NMR با تغییر دما، تغییر می‌کنند.

برای بررسی مثالی از این پدیده، مولکولی شامل دو هیدروژن با محیط شیمیایی متفاوت را، مانند شکل زیر، در نظر بگیرید. در این مثال، کربنی که هیدروژن‌ها به آن متصل شده‌اند با یک اتم دیگر پیوند داده و از آنجا که این پیوند از



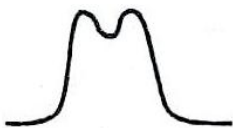
نوع π است، نمی‌تواند حول خود بچرخد.

- در دمای پایین، چرخش حول این پیوند به کندی صورت می‌گیرد و NMR دو پیک نشان می‌دهد (یک پیک به ازای هر هیدروژن). از آنجا که محیط مغناطیسی این هیدروژن‌ها متفاوت است، جابه‌جایی‌های شیمیایی مربوط به آنها نیز فرق



دارد.

- با افزایش دما، سرعت چرخش حول این پیوند افزایش می‌یابد. در این شرایط، به جای این که پیک‌های هیدروژن‌ها در محل مربوطه ظاهر شوند، NMR پیک‌ها را در حال ترکیب یا «ادغام» شدن نشان می‌دهد.



- در دماهای بالاتر، سرعت چرخش حول پیوند آن قدر بالا می‌رود که NMR قادر به تشخیص محیط‌های متفاوت هیدروژن‌ها نبوده و یک پیک میانگین را به جای دو پیک اولیه نشان می‌دهد.



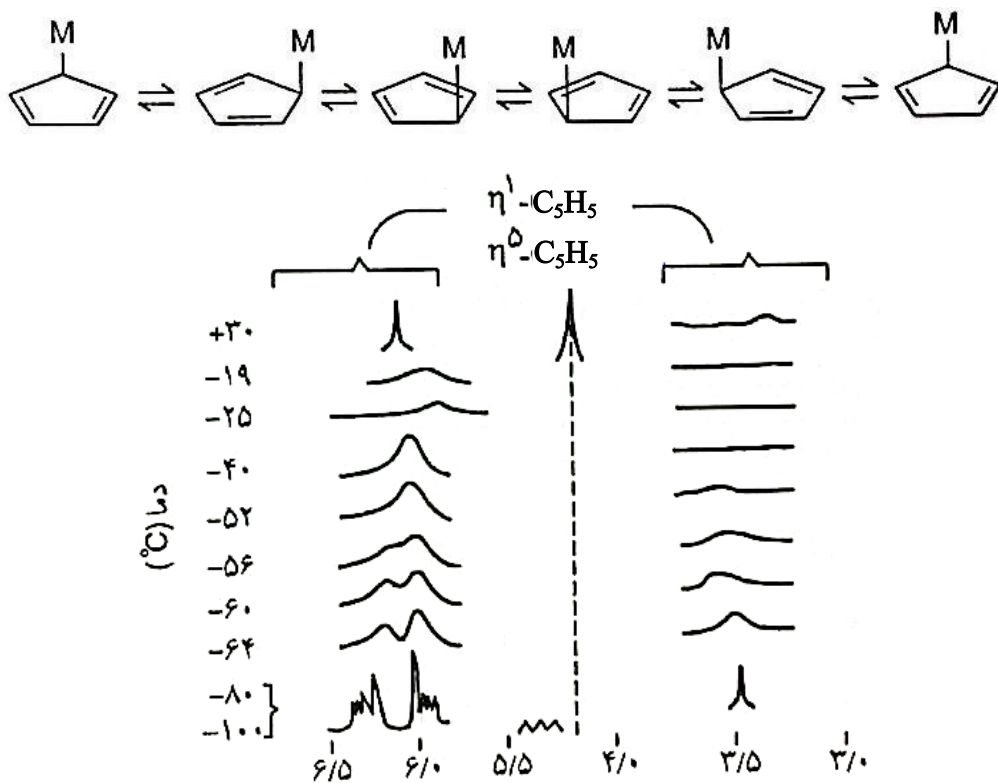
- یکی از جالب‌ترین کمپلکس‌هایی است که در شکل نشان داده شده است. این ترکیب دارای لیگاندهای $\eta^1-C_5H_5$ و $\eta^5-C_5H_5$ است و به این ترتیب از قاعده ۱۸ الکترونی پیروی می‌کند. طیف 1H NMR در دمای

30°C دو پیک یک تایی با سطح زیرین برابر نشان می دهد. یکی از این پیک های یک تایی به پنج هیدروژن معادل حلقه

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ مربوط می شود و پیک یک تایی دوم مربوط به حلقه $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ است، زیرا پروتون های دو حلقه برابر نیستند.

• طی مکانیسم «چرخش حلقه»، پنج موقعیت موجود در حلقه پنج تایی مونوهایپتو به سرعت عوض می شوند. سرعت این فرآیند آن قدر زیاد است که NMR تنها یک پیک میانگین برای این حلقه نشان می دهد.

• در دماهای پایین تر، این فرآیند با سرعت کمتری انجام می شود و همان طور که در شکل زیر نشان داده شده است، رزونانس های متفاوتی برای پروتون های $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ ظاهر می شوند.



NMR کمپلکس های معدنی

✓ با استفاده از رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) می توان اطلاعاتی راجع به شکل و تقارن گونه مورد مطالعه (با قطعیت

بیشتری نسبت به تکنیک های IR و رامان) به دست آورد. همچنین NMR می تواند اطلاعاتی در مورد سرعت و ماهیت

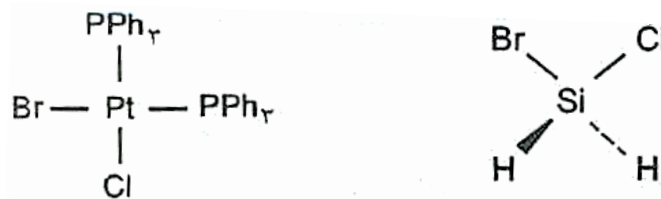
فرایند تبادل لیگاند در مولکول‌های fluxional بدهد. در حال حاضر با تکنیک‌های NMR مدرن، مطالعه هسته‌هایی

مانند ^{11}B ، ^{29}Si ، ^{27}Al ، ^{31}P ، ^{19}F و که در شیمی معدنی از اهمیت خاصی برخوردارند امکان‌پذیر می‌باشد.

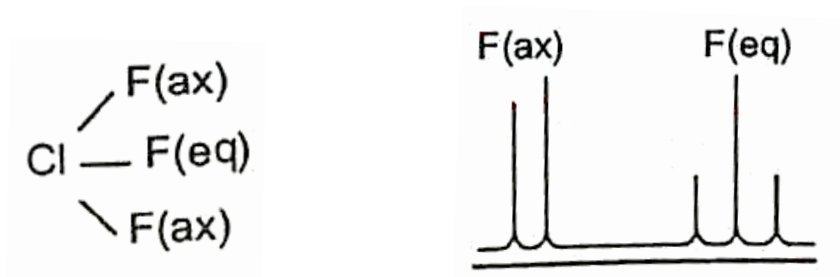
✓ همانطور که می‌دانید، جابه‌جایی شیمیایی δ و ثابت جفت شدن اسپین - اسپین J دو پارامتر مهم در یک طیف NMR می‌باشند.

✓ چنانچه یک گروه از هسته‌ها در نتیجه خواص تقارنی مولکول، از نظر شیمیایی هم‌ارز بوده و محیط شیمیایی یکسانی داشته باشند، جابه‌جایی شیمیایی آنها نیز باید یکی باشد.

برای مثال، دو پروتون مولکول SiBrClH_2 که از طریق یک صفحه تقارن به یکدیگر مربوط اند، هم‌ارز می‌باشند و یا اتم‌های هیدروژن گروه متیل که با یک محور C_3 (و یا در نتیجه چرخش سریع) به هم تبدیل می‌شوند، با یکدیگر هم‌ارزند اما هسته‌های فسفر در $\text{cis-PtBrCl(PPh}_3)_2$ هم‌ارز نیستند زیرا یکی از آنها موقعیت ترانس نسبت به Br و دیگری موقعیت ترانس نسبت به Cl دارد.



✓ در مولکول ClF_3 یک اتم فلئور استوایی و دو اتم فلئور محوری هم‌ارز وجود دارد و در طیف ^{19}F NMR آن یک پیک سه‌تایی برای فلئور استوایی و یک پیک دوتایی برای دو فلئور محوری (با نسبت ۲:۱) مشاهده می‌شود.

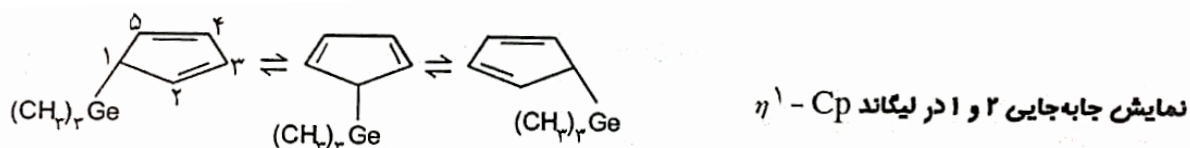


طیف ^{19}F NMR مولکول ClF_3

➤ در برخی مولکول‌ها، هسته‌هایی که از نظر شیمیایی هم‌ارز نیستند ممکن است در نتیجه تبادل سریع (سرعت تبادل باید از تفاوت بین فرکانس رزونانس هسته‌ها و مقیاس زمانی NMR بسیار بیشتر باشد) جابه‌جایی شیمیایی یکسانی نشان دهند.

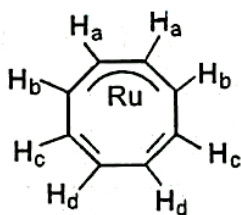
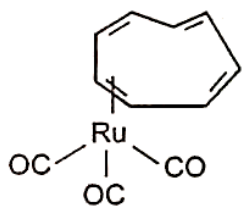
برای مثال اتم‌های فلوئور محوری و استوایی در مولکول PF_5 در نتیجه فرایند تبادل (شبه چرخش بری) سریع در دمای اتاق هم‌ارز می‌شوند.

➤ این مسأله به ویژه در کمپلکس‌های پلی‌ان حلقوی (هنگامی که یک پلی‌ان حلقوی مزدوج با تعدادی از اتم‌های کربن خود و نه همه آنها به اتم فلز متصل شده باشد) مشاهده می‌شود و NMR می‌تواند شاهدهی اولیه برای حضور و مکانیسم این تبادل فراهم نماید. در کمپلکس $[\text{Ge}(\eta^1\text{-Cp})(\text{CH}_3)_3]$ جابه‌جایی ۱ و ۲ برای محل اتصال اتم Ge به حلقه سیکلو پنتا دی ان مشاهده می‌شود.

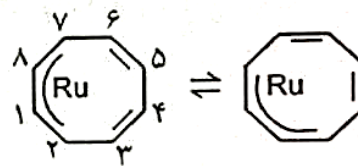


➤ در طیف ^1H NMR ترکیب $[\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3]$ ، در دمای اتاق یک یک یک تایی نیز برای لیگاند $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ متقارن مشاهده می‌شود در صورتی که مطالعات پراش پرتو ایکس تک بلور آن حضور لیگاند $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$ را نشان می‌دهد.

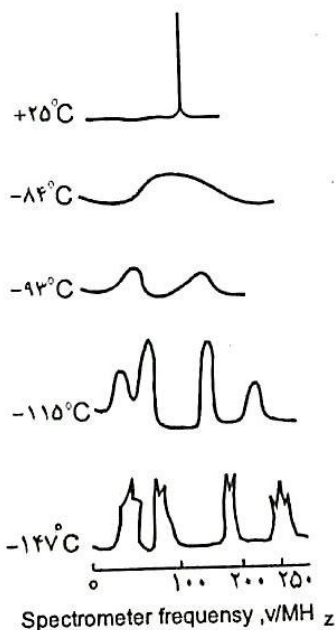
➤ برای درک این مطلب، طیف NMR این ترکیب در دماهای پایین تر گرفته شد. با کاهش دما، سیگنال‌ها پهن شده و به چهار پیک مجزا تبدیل می‌شوند که به ۴ زوج پروتون تا هم‌ارز در لیگاند $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$ مربوط می‌شوند. در دمای اتاق در نتیجه تبادل سریع، ۸ پروتون هم‌ارز شیمیایی شده و یک سیگنال متوسط برای آنها ثبت می‌شود.



نمایش ۴ زوج پروتون ناهم ارز در $\eta^4-C_8H_8$



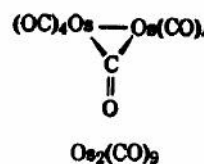
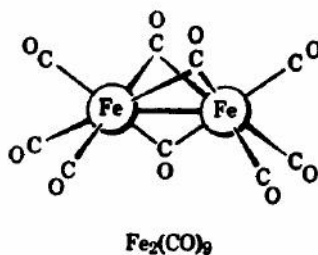
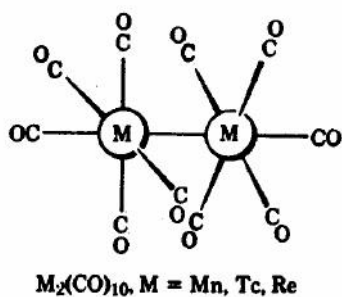
نمایش جابه جایی ۲ و ۱ در لیگاند $\eta^2-C_8H_8$

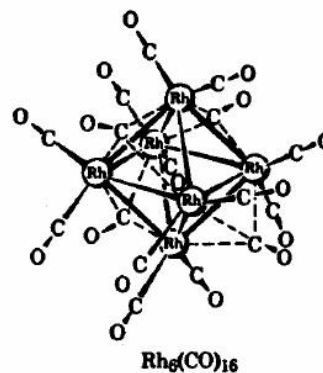
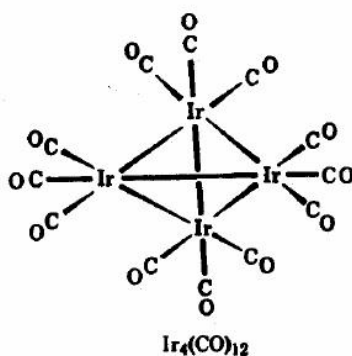
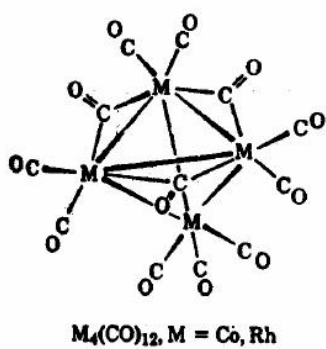
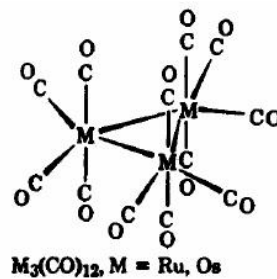
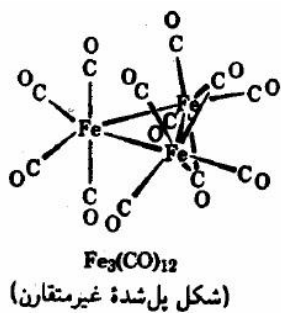
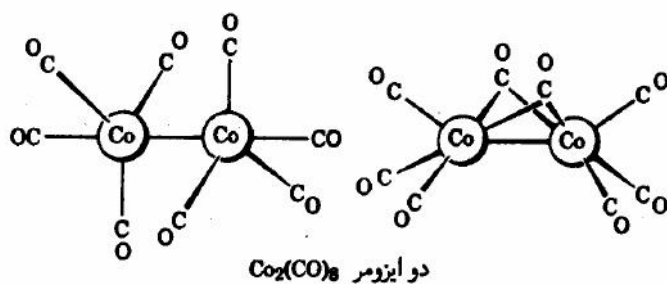


طیفه های ^1H-NMR کمپلکس $[Ru(\eta^4-C_8H_8)(CO)_3]$ در دماهای متفاوت

ساختار فلز کربونیل ها

تقریباً تمامی فلز کربونیل ها از قاعده EAN تبعیت می کنند.





شیمی معدنی

تست های فصل دوازدهم

شیمی آلی فلزی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندس خلیلی

www.Endbook.net

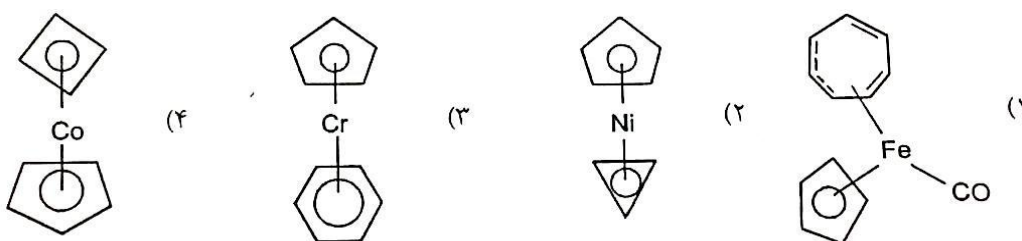
۱- $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ با کدام گونه هم لپ است؟

- (۱) CH_2 (۲) CH_3 (۳) $\text{Co}(\text{CO})_3$ (۴) $\text{CpRh}(\text{CO})$

۲- طیف $^1\text{HNMR}$ کدام ترکیب دو پیک یکتایی با ppmهای کاملا متفاوت و دو پیک چندتایی نشان می دهد؟

- (۱) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ (۲) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeH}^+$
(۳) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Me})_2\text{Fe}$ (۴) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Me})\text{Fe}$

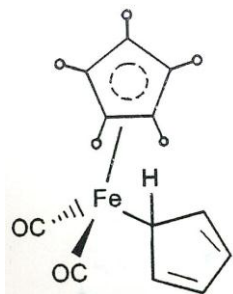
۳- در کدام ترکیب یون تروپیلوم به عنوان لیگاند بکار رفته است؟



۴- برای تهیه کاربن از $\text{Cr}(\text{CO})_6$ در مرحله اول از کدام واکنشگر استفاده می شود؟

- (۱) RLi (۲) $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (۳) BCl_3 (۴) $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$

۵- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب زیر در دمای پایین و در دمای بالای تیز نشان می دهد:

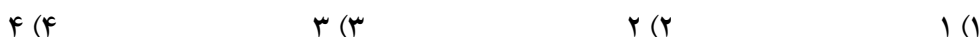
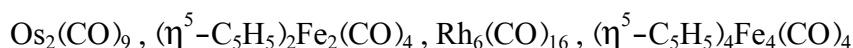


- (۱) دو پیک یکتایی و دو پیک چندتایی - دو پیک (۲) دو پیک - یک پیک
(۳) یک پیک - یک پیک (۴) پنج پیک - پنج پیک

۶- گونه شیمیایی مربوط به کدام گزینه با متیلن هم لپ است؟



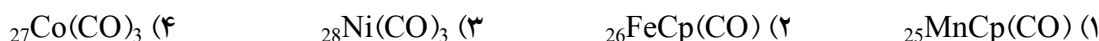
۷- چه تعداد از مولکول های زیر از قاعده ۱۸ الکترونی تبعیت نمی کنند؟



۸- با رعایت قاعده ۱۸ الکترونی در کدام ترکیب باید پیوند سه گانه فلز- فلز در نظر گرفت؟



۹- کدام گونه شیمیایی با Cr(CO)₄ هم لپ است؟



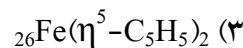
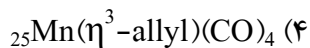
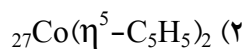
۱۰- اصل هم لپی در نمونه های کدام گزینه صادق است؟



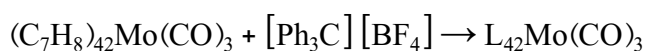
۱۱- طیف ¹HNMR ترکیب Al₂Me₆ در دمای پایین و در دمای بالا نشان می دهد:



۱۲- همه ترکیبات زیر از قاعده EAN تبعیت می کنند بجز:



۱۳- L در واکنش زیر کدام است؟



(۱) سیکلوپنتاتری ان (۲) یون تروپیلیوم (۳) نوربورنادی ان (۴) تولوئن

۱۴- عبارت کدام گزینه در مورد طول پیوند C=C در نمک زایس درست است؟

(۱) با طول پیوند C=C در اتیلن برابر است

(۲) از طول پیوند C=C در اتیلن کمتر است

(۳) از طول پیوند C=C در اتیلن بیشتر است

(۴) طول پیوند C=C در نمک زایس با طول پیوند C=C در مولکول اتیلن قابل مقایسه نیست

۱۵- با استفاده از قاعده ۱۸ الکترونی مقادیر x و n در کمپلکس $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})_x]_n$ کدام است؟

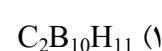
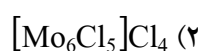
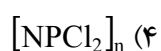
x=1 , n=4 (۴)

x=2 , n=2 (۳)

x=1 , n=2 (۲)

x=4 , n=1 (۱)

۱۶- کدامیک از گونه های زیر نماینده یک ترکیب خوشه ای است؟



۱۷- محصول واکنش $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{NO} \rightarrow$ ؟ کدام است؟



۱۸- با استفاده از قاعده ۱۸ الکترونی بار کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟



۱۹- هر یک از شکل های زیر بخشی از یک ترکیب ساندویچی از فلز مربوط را نشان می دهد. در کدام مورد با یک حلقه سیکلوتوتادی ان یک ترکیب ساندویچی ۱۸ الکترونی خواهیم داشت؟



۲۰- عبارت کدام گزینه در مورد Pb_5^{2-} درست است؟

- (۱) آرایش هرم با قاعده مربعی دارد، روی هر یک از اتمهای سرب در قاعده هرم یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و یک ترکیب خوشه ای است.
- (۲) آرایش دوهرمی با قاعده مثلث دارد، روی هر یک از اتمهای سرب محوری یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و یک ترکیب قفسی است.
- (۳) ساختار زنجیری دارد، روی هر یک از اتمهای سرب در خط زنجیر یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و نمونه زنجیری شدن فلز است.
- (۴) ساختار حلقوی دارد، روی هر یک از اتمهای سرب در خط زنجیر یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و نمونه یک ترکیب حلقوی از یک فلز گروه اصلی است.

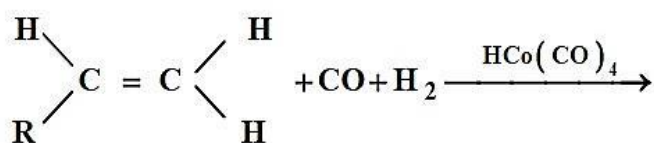
۲۱- کدام گونه شیمیایی زیر هم ارز الکترونی با CH نیست؟

- (۱) P (۲) $\text{Co}(\text{CO})_3$ (۳) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (۴) NiCp

۲۲- در کدام فرایند صنعتی جزو فعال کاتالیزی گونه $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ است؟

- (۱) هیدروفرمیل دار کردن (۲) سنتز استیک اسید
(۳) هیدروسیانیددار کردن بوتادی ان (۴) تهیه پلی پروپیلن

۲۳- 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) RCH_2CH_3

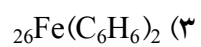
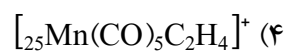
۲۴- کدام گونه شیمیایی زیر از قاعده ۱۸ الکترونی تبعیت می کند؟

- (۱) $_{27}\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)$ (۲) $_{28}\text{Ni}(\eta^3-\text{C}_2\text{H}_2\text{CMeCH}_2)_2$
(۳) $_{45}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (۴) $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$

۲۵- کدام گونه شیمیایی هم ارز الکترونی با گونه CH_3 است؟

- (۱) $_{26}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (۲) $_{24}\text{Cr}(\text{CO})_5$ (۳) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (۴) $_{26}\text{Fe}(\text{CO})_5^+$

۲۶- کدامیک از ترکیب های زیر از قاعده ۱۸ الکترونی پیروی نمی کند؟



شیمی معدنی

کلید تست های فصل دوازدهم

شیمی آلی فلزی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

گروه آموزشی مهندسی خلیلی

www.Endbook.net

سوال	جواب
۲۶	۳

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

شیمی معدنی

پاسخ تست های فصل دوازدهم

شیمی آلی فلزی

مدرس: دکتر طاهره حسین زاده

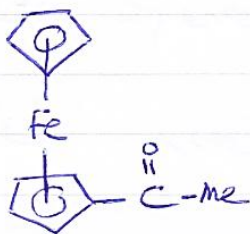
گروه آموزشی مهندس خلیلی

www.Endbook.net

1) $CpFe(CO)_2$ هفده الکترونی است و با CH_3 هفت الکترونی هم پ است.

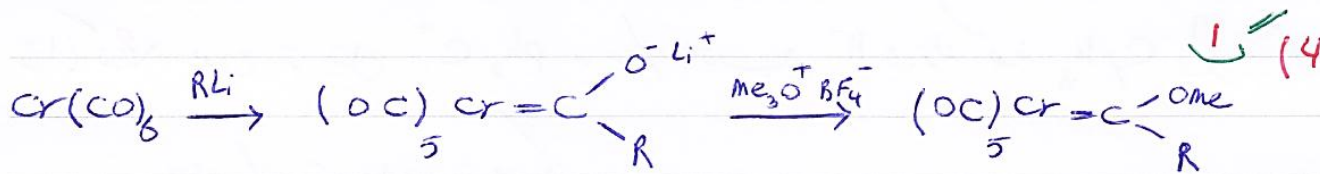
2) CH_5 گروه me دو الکترون با ppm های 10^5 متاوت است /

ی ضد . چهار برکت / C_5H_4 نیز در دو محط سیمای



یسا / اندر دو الکترونی است / ی ضد.

3) یون ترو پیلوم $C_7H_7^+$

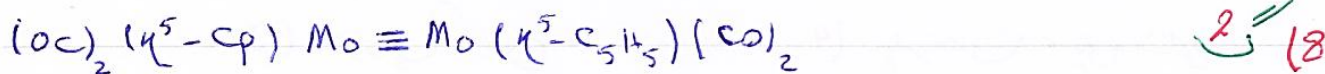


15

16) CH_2 سیلیکون } هم پ
 6 الکترونی }
 $Fe(CO)_4$ 16 الکترونی }

17) $Co_6(CO)_16$ و $Rh_5(CO)_16$ از کلاسترهای کربونیل هستند که از جامعه

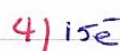
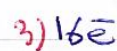
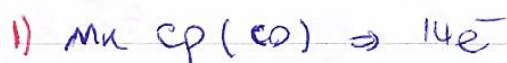
EAN بیعت می کنند



1
 $6(Mo) + 3(Mo \equiv Mo) + 4(2CO) + 5(Cp) = 18$ الکترونی



1



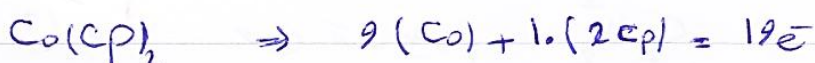
تمام گونه های مذکور 2 و 3 الکترون کمبود دارند.

1

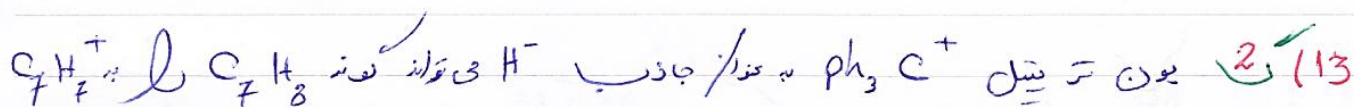
در دهی پایین هیدروژن/های Me در انتهای بصورت یک هستی مجزا

1

تبدیل می شوند.

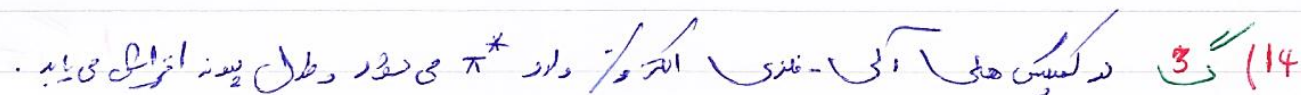


2

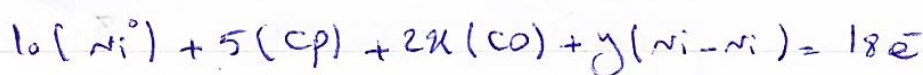


2

یعنی یون تریتیل به پیلوم تبدیل کند.



3



2

$\Rightarrow x=1, y=1, n=1$

می توانیم با اتم Ni به n های کمتری ها، قادر به x و y تعیین کنیم.

12) کلاستر هست و جوی

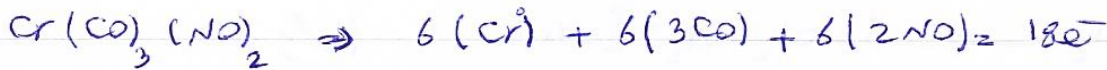
1) کمبود، ساختار فضایی

2

4) پلر معدنی، پی متنازین

13) هتروبی پی-پی

باید ترتیبی \rightarrow اثبات کنیم نه تاسه EAN رعایت شود :



1) $7(Mn) + 8(4CO) + 3(NO) = 18e^- \quad X=0$ (17) 4

2) $9(Co) + 10(2CO) = 19e^- \quad X=+1$

3) $12(2\eta^6-C_6H_6) + 8(Ru) = 20e^- \quad X=+2$

4) $5(Cp) + 7(Fe^+) + 4(2CO) + 2(Cl^-) = 18e^- \quad X=0$

1) $6(Cr^0) + 6(C_6H_6) + 4(C_4H_4) = 16e^-$ (18) 3

2) $6(Cr^0) + 5(C_5H_5) + 4(C_4H_4) = 15e^-$

3) $9(Co^0) + 5(C_5H_5) + 4(C_4H_4) = 18e^-$

4) $7(Mn^0) + 6(C_6H_6) + 4(C_4H_4) = 17e^-$

$Pb_5^{2+} \Rightarrow$ کلاستر عمیق \Rightarrow در هری \Rightarrow (20) 2

$CH \Rightarrow 5e^- \Rightarrow 3e^-$ نیاز دارد (کم دارد) (21) 3

$Fe(CO)_4 \Rightarrow 16e^- \Rightarrow 2e^-$ کم دارد (22) 2

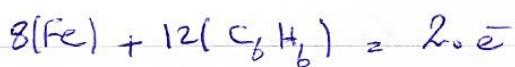
کالیب هوناسنت

123) کاتالیز آلو در فرآیند استوکیومتری و پلیمریزاسیون $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (پلیمریزاسیون) 2



124) 1

125) 4



126) 3