

# ”شیمی معدنی پیشرفته“

تهیه و تنظیم:

**دکتر محمود دلاور**

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



این درس ۳ واحدی است.

منبع: کتاب شیمی معدنی پیشرفته

تالیف: دکتر عزیز الله بهشتی

هدف از ارائه این واحد درسی بررسی  
مباحث پیشرفته در زمینه شیمی معدنی  
جهت دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد  
می باشد.

فهرست

فصل اول:

تقارن مولکولی و نظریه گروه

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



# فهرست

فصل دوم:

ساختار الکترونی و طیف جذبی کمپلکسهای  
عناصر دسته d

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



# فهرست

فصل سوم:

**بررسی اعداد کئوردیناسیون و  
ساختار کمپلکسهای عناصر واسطه**

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



فهرست

فصل چهارم:

سینتیک و مکانیسم واکنشهای شیمیایی

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



فصل اول:

# تقارن مولکولی و نظریه گروه

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)





# عناصر تقارن و اعمال تقارنی:

۱- محور چرخش ساده یا متعارف  $(C_n)$ :

عمل تقارنی این عنصر یک حرکت چرخشی است که سیستم را بعد از انجام یک دور کامل (۳۶۰) به حالت اولیه خود بر میگرداند.

# عناصر تقارن و اعمال تقارنی:

۲- عمل تقارن یکسانی ( E )

۳- مرکز تقارن یا مرکز وارونگی



# عناصر تقارن و اعمال تقارنی:

۴- صفحه انعکاس یا صفحه تقارن:

(A) صفحه انعکاس افقی

(B) صفحه انعکاس قائم



# عناصر تقارن و اعمال تقارنی:

## ۵- محور نامتعارف (محور چرخش-انعکاس) ( $S_n$ )

یک عمل دو مرحله ای است که نخست یک چرخش متعارف و سپس انعکاس نسبت به صفحه ای که بر این محور عمود می باشد می توان در نظر گرفت.

# عناصر تقارن و اعمال تقارنی:

## ترکیب یا حاصل ضرب اعمال تقارن:

نتیجه اجرای متوالی اعمال تقارنی  $A$  و  $B$  عمل تقارن منحصر به فردی مانند  $C$  است .  
 $AB=C$

طبق قرارداد عمل تقارنی که در سمت راست نوشته می شود اول صورت می گیرد.

# خواص جدول ضرب گروههای نقطه ای:

۱- اعمال تقارن معکوس:

$$BA = E = AB$$

$$A^{-1} A = A A^{-1} = E$$

# تعاریف و قضایای نظریه گروه:

تعریف گروه: گروه به مجموعه ای از اعمال تقارن که با توجه به قواعد معینی با هم ارتباط دارند گفته میشود.

$$AX=XA=E$$

# چهار شرط لازمه تشکیل یک گروه از نظر ریاضی:

۱- نتیجه حاصل ضرب هر عنصر در خودش و یا هر یک از عناصر گروه عنصری است از آن مجموعه.

$$AB=BA$$

۲- دارای عنصر یکسانی باشد:  $E$



# چهار شرط لازمه تشکیل یک گروه از نظر ریاضی:

۳- از قانون شرکت پذیری ضرب تبعیت کنند.

$$A(BC)=(AB)C$$

۴- هر عنصر گروه باید دارای یک عنصر معکوس باشد که آن نیز عضوی از گروه خواهد بود.



## زیر گروه ها:

گروه های کوچکی را که در یک گروه  
بزرگتر یافت می شوند را زیر گروه  
می نامند.



# طبقه :

به مجموعه کاملی از عناصر یک گروه که مزدوج  
یکدیگر باشند گفته می شود.



# گروههای نقطه ای:

۱- نتیجه حاصل ضرب هر دو عمل تقارن در یک گروه، خود یک عمل تقارن است، که این عمل تقارن نیز یک عضو از مجموعه میباشد.

۲- در هر گروه باید، عنصر  $E$  موجود باشد.



# ادامه گروههای نقطه ای:

۳- قانون شرکت پذیری نیز صادق می باشد.

۴- هر عنصر گروه باید، عنصری معکوس خود داشته باشد.



# طبقه بندی مولکولها به گروههای نقطه ای:

۱- گروههای نقطه ای:  $C_1, C_i, C_s, C_2$

۲- گروههای حلقوی یا گروههای تک محوری  $C_n$ .



# طبقه بندی مولکولها به گروههای نقطه ای:

۳- گروههای  $C_{nv}$  :  $C_{2v}, C_{3v}, \dots$

۴- گروههای  $C_{nh}$  :



## ادامه طبقه بندی مولکولها به گروههای نقطه ای:

۵- گروههای نقطه ای دو وجهی:

(A) گروههای  $D_n$  :

(B) گروههای  $D_{nh}$  :

(C) گروههای  $D_{nd}$  :

۶- گروههای  $S_n$





# گروههای خطی:

۱- مولکولهایی که مرکز تقارن ندارند.

$$C_{\infty v}$$

۲- مولکولهایی که مرکز تقارن دارند.

$$D_{\infty h}$$



# گروههای مکعبی:

۱- آرایش چهار وجهی  $T_d$ :

۲- آرایش هشت وجهی  $O_h$ :



# ماتریس ها:

ترکیب ما تریس ها: برای جمع تفریق  
ماتریسها قواعد معینی به نام جبر ماتریسها  
وجود دارد.



# ضرب ماتریس ها:

این عمل هنگامی انجام پذیر است که ماتریسها  
با یکدیگر قابل انطباق باشند.

$$xy=z$$

# ماهیت ماتریس ها:

قضیه اول: اگر  $BA=D, AB=C$

در این صورت ماهیت های دو ماتریس  $D, C$  با یکدیگر برابرند.

قضیه دوم: ماتریسهای مزدوج دارای ماهیت های یکسان می باشند.

# جدول شناسایی:

در هر جا که نظریه گروه و تقارن مولکولی بکار می رود.

از جدولهایی بنام جدول شناسایی استفاده میشود.



# بررسی گروه‌های نقطه‌ای $C_{2v}$ ، $C_{3v}$ :

برای بررسی این گروه از بردارهای انتقالی و چرخشی کمک می‌گیریم.

۱- بردارهای انتقالی (T):  $(T_x)_x$ ،  $(T_y)_y$ ،  $(T_z)_z$

۲- بردارهای چرخشی (R):  $R_x$ ،  $R_y$ ،  $R_z$

# بررسی بردارهای انتقالی و چرخشی:

بردارهای انتقالی: اثر اعمال تقارن گروه نقطه ای  $C_{2v}$ :

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\delta_v(xz)$	$\delta_v(yz)$
X	X	-X	X	-X
Y →	Y	-Y	-Y	Y
Z →	Z	Z	Z	Z
→				



# بررسی بردارهای چرخشی:

محور چرخشی RZ: بردارهای  $Y$ ,  $X$  با هم تغییر می کنند.

$$Xy=Rz$$

محور چرخشی Ry: بردارهای  $Z$ ,  $X$  با هم تغییر می کنند.

$$Xz=Ry$$

محور چرخشی Rx: بردارهای  $Z$ ,  $Y$  با هم تغییر می کنند.

$$yz=Rx$$

# خواص عمومی جدول ماهیت گروههای نقطه ای:

$$\sum_R [X_i(R)]^2 = h$$

-۱ 

$$\sum_i d_i^2 = h$$

-۲ 



# خواص عمومی جدول ماهیت گروه‌های نقطه‌ای:

$$\sum_i [X_i(E)]^2 = h$$

۳-

۴- تعداد نمایش‌های کاهش نا پذیر در هر گروه برابر با تعداد طبقه‌های آن گروه می‌باشد.

۵- در یک طبقه اعمال تقارن دارای ماهیت یکسانی می‌باشند.

## خواص عمومی جدول ماهیت گروه‌های نقطه‌ای:

۶- در سطر اول جدول هر یک از گروه‌های نقطه‌ای نمایش کاهش نا پذیری دیده می‌شود که ماهیت کلیه اعمال تقارن گروه برای آن ۱ + می‌باشد.

۷- مجموع حاصل ضربهای دو سطر از جدول شناسایی مساوی صفر می‌باشد.

$$\sum_R X_i(R) X_j(R) = 0 \quad i \neq j$$

# کاهش نمایشهای کاهش پذیر:

از فرمول زیر استفاده میشود:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R n_R \chi(R) \chi_i(R)$$

h: مرتبه گروه

n R: تعداد اعمال تقارن در طبقه R

X(R): ماهیت ماتریسی عمل تقارنی R در نمایش کاهش پذیر

X<sub>i</sub>(R): ماهیت ماتریسی عمل تقارنی R در نمایش کاهش نا پذیر

بررسی گروه نقطه ای  $C_{3V}$  ماهیت یک نمایش کاهش پذیر در جدول زیر داده شده است. تعیین کنید که هر کدام از نمایش های کاهش ناپذیر گروه نقطه ای  $C_{3V}$  چند بار در این نمایش تکرار می شود؟

$C_{4V}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{3N}$	6	0	2	0	0

# بررسی اوربیتالهای d در محیط های شیمیایی:

مجموعه توابع موجی پنج گانه اوربیتالهای d را  
میتوان برای

یک نمایش گروه نقطه ای یک محیط خاص، همچون  
پایه ای مورد استفاده قرار داد و از این طریق  
چگونگی نحوه شکاف مجموعه اوربیتالهای d را بر  
این مبنا تعیین کرد.



## ادامه بررسی اوربیتالهای d در محیط های شیمیایی:

برای تعیین نمایشی اوربیتالهای توابع موجی d تشکیل پایه ای برای آن می دهد، بایستی ابتدا عناصر ماتریسی را بیابیم که بیانگر اثر هر یک از اعمال تقارنی گروه بر روی توابع موجی اند.





# کاربرد نظریه گروه در طیف بینی ارتعاش:

هر مولکول دارای سه انرژی داخلی است:

۱- انرژی الکترونی

۲- انرژی ارتعاشی

۳- انرژی چرخشی



# تقارن ارتعاشات نرمال:

۱- یک مولکول  $N$  اتمی غیر خطی فقط  $3N-6$  درجه آزادی به عنوان حرکات ارتعاشی حقیقی دارد.

۲- یک مولکول  $N$  اتمی خطی فقط دارای  $3N-5$  شیوه نرمال می باشد.

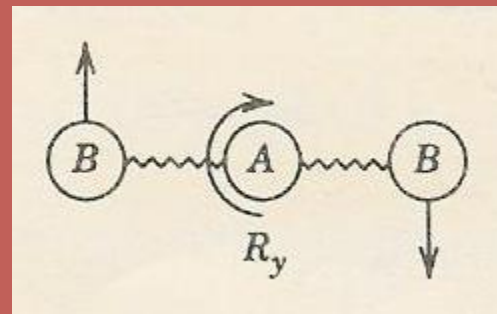
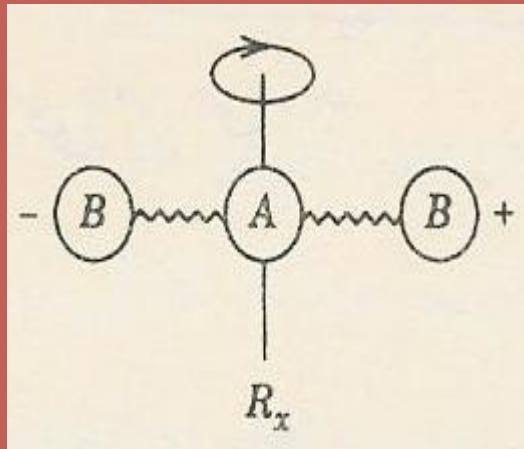


# حرکات خمشی:

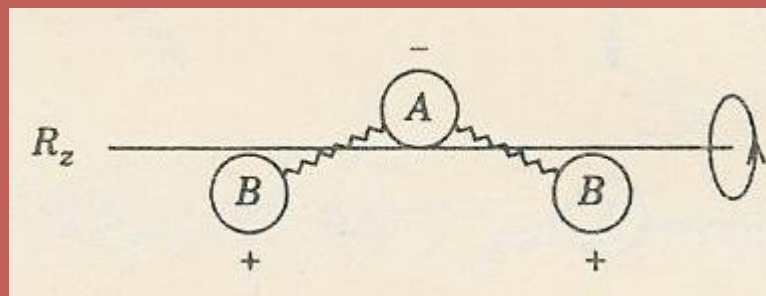
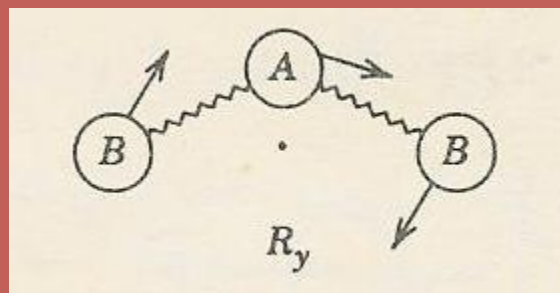
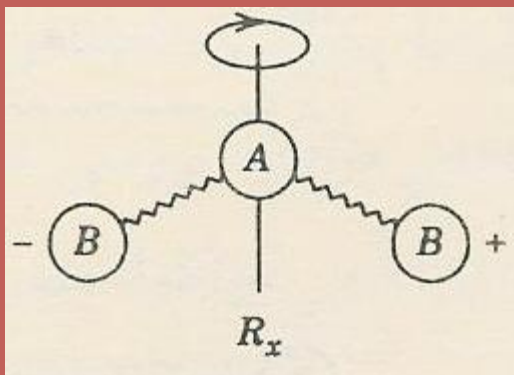
۱- یک مولکول  $N$  اتمی غیر خطی دارای  $3N-5$  حرکت خمشی است.

۱- یک مولکول  $N$  اتمی خطی دارای  $3N-4$  حرکت خمشی است.

# نمایش بردارهای چرخشی در یک مولکول خطی:



# نمایش بردارهای چرخشی در یک مولکول غیرخطی:



# قواعد انتخاب برای انتقالات ارتعاشی اصلی:

■ قاعده انتخاب برای طیف زیر قرمز:

■ برای اینکه یک مولکول در زیر قرمز فعال باشد لازم است که تغییرات ساختاری ناشی از جنبش ارتعاشی به یک تغییر گشتاور دو قطبی منتهی گردد.

# قواعد انتخاب برای انتقالات ارتعاشی اصلی:

قاعده انتخاب در طیف زیر قرمز را میتوان با استفاده از روش نظریه گروه به نحو بسیار موثری بررسی نمود

$$\int \psi^{\circ} \mu_x \psi' \, d\tau$$

$$\int \psi^{\circ} \mu_y \psi' \, d\tau$$

$$\int \psi^{\circ} \mu_z \psi' \, d\tau$$

# طیف بینی رامان:

■ پراکندگی رامان را میتوان به دو طریق بررسی کرد:

■ ۱- نظریه کوانتومی

■ ۲- نظریه کلاسیک





# قاعده انتخاب برای طیف رامان:

برای پیدایش طیف رامان صفر نبودن انتگرال احتمال انتقال شرط لازم می باشد.

$$\int \psi_0 \mu \psi_1 d\tau \neq 0$$

یک انتقال بنیادی در صورتی دارای فعالیت رامان است که شیوه نرمال به همان نمایشی تعلق داشته باشد که یک یا چند مولفه تانسور قطبش پذیری مولکول به آن تعلق دارند.



# قاعده طرد:

این قاعده برای ترکیباتی که دارای مرکز تقارن هستند مورد استفاده قرار می گیرد.

تنها بنیادهایی که از شیوه های متعلق به نمایشهای **g** هستند میتوانند در رامن فعال باشند.

تنها بنیادهایی که از شیوه های متعلق به نمایشهای **u** هستند میتوانند در زیر قرمز فعال باشند.

# طبقه بندی شیوه های ارتعاشی:

۱- ارتعاش کششی

۲- ارتعاش خمشی



به کمک نظریه گروه براحتی می توان نمایشهایی را که متعلق به کششی یا خمشی است به صورت زیر تعیین کرد:

۱- به هر پیوند در حال ارتعاش یک بردار نسبت می دهند که جهت آن هم جهت با ارتعاش و طول آن متناسب با حرکت ارتعاشی باشد.

۲- برداری که در اثر عمل تقارن  $R$  به محل جدیدی جابجا می شود دارای سهم صفر در ماهیت نمایش کاهش پذیر است.

## ادامه تعیین شیوه های ارتعاشی:

۳- برداری که در اثر عمل تقارن  $R$  به محل جدیدی جابجا نمی شود دارای سهم  $+1$  در ماهیت نمایش کاهش پذیر است.

۴- برداری که در اثر عمل تقارن  $R$  به محل جدیدی جابجا نمی شود ولی به منفی خود تبدیل می شود دارای سهم  $-1$  در ماهیت نمایش کاهش پذیر است.

# تعیین ساختار یک مولکول به کمک طیف بینی ارتعاشی:

روش کلی:

۱- تعیین آرایشهای مختلف برای مولکول یا یون مورد مطالعه

۲- تعیین گوه نقطه ای برای هر یک از آرایشهای تعیین شده



# تعیین ساختار یک مولکول به کمک طیف بینی ارتعاش:

۳- ابتدا جدول نمایش  $\Gamma_{N}^3$  را برای هر یک از آرایشهای تعیین کرده سپس نمایش کاهش پذیر  $(\Gamma_{N}^3)$  تعیین شده را به نمایشهای کاهش ناپذیر مربوطه تجزیه می کند

۴- به کمک جدول گروه نقطه ای ابتدا نمایشهای کاهش  
نا پذیری که به چرخشی  $\Gamma$  و انتقالی  $\Gamma$  تعلق دارند را تعیین  
کرده سپس طبق رابطه زیر:

$$\Gamma \text{ ( چرخشی } + \Gamma \text{ انتقالی )} - \Gamma_N^3 = \Gamma \text{ ارتعاشی}$$

نمایشهای کاهش نا پذیری را که به ارتعاشی  $\Gamma$   
تعلق دارند تعیین می کنند.





## ادامه تعیین ساختار یک مولکول به کمک طیف بینی ارتعاشی:

۵- با استفاده از قواعد انتخاب و جدول گروه نقطه ای مربوط تعیین می کنند که کدام یک از نمایشهای کاهش ناپذیر ارتعاشی در طیف زیر قرمز و کدام یک در طیف رامان و یا هر دو فعال می باشند.



## ادامه تعیین ساختار یک مولکول به کمک طیف بینی ارتعاش:

۶- شیوه های ارتعاشی پیش بینی شده برای هر گروه نقطه ای را با ارتعاشات پایه ای ثبت شده مقایسه کرده هر کدام از نتایج پیش بینی شده را که با نتیج عملی نزدیکی بیشتری داشته باشد آن آرایش را برای مولکول یا یون در نظر می گیرند.



# انتقالات مجاز $\Delta v = +2, +3, \dots$

■ نوارهای اورتون:

■ این نوارها در اثر انتقالات

$u_0 \rightarrow u_2$  و  $u_0 \rightarrow u_3$  حاصل می شوند.

انتقالات مجاز  $\Delta l = +2, +3, \dots$ :

نوارهای ترکیبی:

این نوارها از ترکیب دو یا سه فرکانس بنیادی و یا از ترکیب فرکانس بنیادی با فرکانس اورتون بدست می آید.

# انتقالات مجاز $\Delta l = +2, +3, \dots$

نوارهای تفاضلی:

این نوارها شدت خیلی پایینی داشته و اغلب در طیف های پیچیده ظاهر می شوند. مانند  $U_1 - U_2$

تعیین شیوه های ارتعاشی نرمال مولکولهای خطی:

برای مولکولهای خطی که دارای تقارن  $D_{\infty h}$  هستند از زیر گروه  $D_{2h}$  و برای مولکولهای خطی دیگر که دارای گروه  $D_{\infty v}$  نقطه ای هستند از زیر گروه  $C_{2v}$  استفاده می شود.

## ادامه تعیین شیوه های ارتعاشی نرمال مولکولهای خطی:

با توجه به روشهای مطرح شده برای مولکولهای غیر خطی میتوان  $\Gamma_{3N}$  و همچنین  $\Gamma$  ارتعاشی مولکول را بر اساس گروه نقطه ای زیر گروه مربوطه تعیین کرد.

با استفاده از جدول ماهیت زیر گروه می توان نمایش ارتعاشی  $\Gamma$  بدست آمده را به نمایشهای کاهش ناپذیر مربوطه تجزیه کرد.

# ادامه تعیین شیوه های ارتعاشی نرمال مولکولهای خطی:

با توجه به جدول ۱-۱ نمایشهای کاهش نا پذیر بدست  
آمده از بند سه را می توان به نمایشهای کاهش  
نا پذیر مربوطه تجزیه کرد.





# ادامه تعیین شیوه های ارتعاشی نرمال مولکولهای خطی:

سپس با استفاده از جدول زیر ماهیت مولکول خطی بر اساس قواعد انتخاب مطرح شده به سادگی می توان تعیین کرد که کدام یک از نمایشهای کاهش نا پذیر به دست آمده در طیف رامان و کدام یک در طیف زیر قرمز فعال هستند.

# جدول ۱-۱:

$D_{\infty h}$	$D_{\gamma h}$	$C_{\infty v}$	$C_{\gamma v}$
$\Sigma_g^+$	$A_g$	$A_1 = \Sigma^+$	$A_1$
$\Sigma_g^-$	$B_{1g}$	$A_2 = \Sigma^-$	$A_2$
$\Pi_g$	$B_{\gamma g} + B_{\gamma'g}$	$E_1 = \Pi$	$B_1 + B_2$
$\Delta_g$	$A_{1g} + B_{1g}$	$E_2 = \Delta$	$A_1 + A_2$
$\Sigma_u^+$	$B_{1u}$		
$\Sigma_u^-$	$A_u$		
$\Pi_u$	$B_{\gamma u} + B_{\gamma'u}$		
$\Delta_u$	$A_u + B_{1u}$		

بخشی از جدول همبستگی بین نمایش‌های کاهش‌ناپذیر گروه نقطه‌ای  $D_{\infty h}$  و

$(D_{\infty h} \Leftrightarrow D_{\gamma h}) D_{\gamma h}$ ،  $C_{\infty v}$  و  $(C_{\infty v} \Leftrightarrow C_{\gamma v}) C_{\gamma v}$ .

# کاربرد نظریه گروه در تشکیل پیوند:

۱- اوربیتالهای هیبریدی برای تشکیل پیوند سیگما:  
با استفاده از نظریه گروه می توان نشان داد که در مولکولهای  $AB_n$  برای ساختن اوربیتالهای اتمی هیبریدی که دارای تقارن مناسب برای تشکیل پیوند سیگما هستند از کدام یک از اوربیتالهای اتمی اتم A باید استفاده شود.

کاربرد نظریه گروه در تشکیل پیوند:

۲- اوربیتالهای هیبریدی برای تشکیل

پیوند  $\sigma$ :

برای تعیین این که چه نوع اوربیتالهای از اتم مرکزی مولکول  $AB_n$  در تشکیل پیوند  $\sigma$  شرکت دارند به صورت زیر عمل میشود.

# اوربیتالهای هیبریدی برای تشکیل پیوند $\pi$ :

۱- به هر اتم B دو بردار که هر کدام عمود بر راستای پیوند  $(A-B)\sigma$  و نماینده یک اوربیتال با تقارن  $\pi$  هستند متصل است.

زیرا بین دو اتم A و B علاوه بر تشکیل پیوند  $\sigma$  امکان تشکیل حداکثر دو پیوند  $\pi$  متعامد نیز وجود دارد.



# اوربیتالهای هیبریدی برای تشکیل پیوند $\pi$ :

۲- جهت این بردارها به گونه ای انتخاب میشود که با جهت مثبت اوربیتالهای P با تقارن  $\pi$  ( $P \pi$ ) هم جهت باشد.



۳- برای تنظیم جدول نمایش کاهش پذیراز روش زیر استفاده می شود:

الف : بردارهایی که در اثر یک عمل تقارنی معین در فضا جابجا نشده هر کدام به اندازه  $1+$  و در صورت جابجا شدن هر یک به اندازه صفر در ماهیت ماتریس تبدیل کننده آن عمل تقارنی سهیم می باشند.



۳- برای تنظیم جدول نمایش کاهش پذیر از روش زیر استفاده می شود:

ب- بردارهایی که در اثر یک عمل تقارنی معین در فضا جابجا نشده اما جهت آنها معکوس می شود هر یک به اندازه ۱- در ماهیت ماتریس تبدیل کننده آن عمل تقارنی سهم می باشند.





ادامه اوربیتالهای هیبریدی برای تشکیل پیوند  $\pi$ :

۴- نمایش کاهش پذیری که به کمک بردارهای عمود بر صفحه تشکیل می شود را با علامت  $\Gamma(\perp)$  و ۴-  
نمایش کاهش پذیری که به کمک بردارهای واقع در صفحه مولکول تشکیل می شود را با علامت  $\Gamma(\parallel)$  نشان می دهند.



# جدولهای شناسایی:

## The Nonaxial Groups

$C_1$		$E$
<hr/>		
$A$		$I.$

## The Nonaxial Groups

جدول شناسایی:

$C_s$	$E$	$\sigma_h$		
$A'$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2,$ $z^2, xy$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$

## The Nonaxial Groups

جدول شناسایی:

$C_i$	$E$	$i$		
$A_g$	1	1	$R_x, R_y, R_z$	$x^2, y^2, z^2$ $xy, xz, yz$
$A_u$	1	-1	$x, y, z$	

## The $C_n$ Groups

## جدول شناسایی:

$C_2$	$E$	$C_2$		
$A$	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B$	1	-1	$x, y, R_x, R_y$	$yz, xz$

## The $C_n$ Groups

جدول شناسایی:

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A$	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E$	$\begin{pmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{pmatrix}$			$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

# The $D_n$ Groups

# جدول شناسایی:

$D_3$	$E$	$2C_3$	$3C_2$		
$A_1$	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$z, R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

# The $D_n$ Groups

جدول شناسایی:

$D_n$	$E$	$2C_n$	$C_2(=C_n^2)$	$2C_n'$	$2C_n''$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$z, R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$



## The $C_{nv}$ Groups

## جدول شناسایی:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

## The $C_{nv}$ Groups

## جدول شناسایی:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

## The $C_{4v}$ Groups

## جدول شناسایی:

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

# The $C_{6v}$ Groups

جدول شناسایی:

$C_{6v}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

## The $D_{nd}$ Groups

جدول شناسایی:

$D_{2d}$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	$x^2 - y^2$
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$z$	$(xz, yz)$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y);$ $(R_x, R_y)$	

# The $D_{nd}$ Groups

جدول شناسایی:

$D_{3d}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	$(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy),$ $(xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$(x, y)$	

# The $D_{nh}$ Groups

## جدول شناسایی:

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

# The $D_{nh}$ Groups

جدول شناسایی:

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$



# The $D_{nh}$ Groups

جدول شناسایی:

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$(R_x, R_y)$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$(xz, yz)$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	$(x, y)$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

# The $D_{nh}$ Groups

## جدول شناسایی:

$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$i$	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	$(R_x, R_y)$
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$(x, y)$
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

## The Cubic Groups

## جدول شناسایی:

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(xy, xz, yz)$

## The Cubic Groups

جدول شناسایی:

$O$	$E$	$8C_3$	$3C_2(=C_2')$	$6C_4$	$6C_2$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(xy, xz, yz)$

# The Cubic Groups

# جدول شناسایی:

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

# جدول شناسایی:

## The Groups $C_{\infty v}$ and $D_{\infty h}$ for Linear Molecules

$C_{\infty v}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	$\dots$	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	$\dots$	-1	$R_z$	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2 \cos \Phi$	$\dots$	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2 \cos 2\Phi$	$\dots$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2 \cos 3\Phi$	$\dots$	0		
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$		

# جدول شناسایی:

The Groups  $C_{\infty v}$  and  $D_{\infty h}$  for Linear Molecules

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	$\infty\sigma_v$	$I$	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	$\infty C_2$			
$\Sigma_g^+$	1	1	$\dots$	1	1	1	$\dots$	1	$R_z$ $(R_x, R_y)$	$x^2 + y^2, z^2$	
$\Sigma_g^-$	1	1	$\dots$	-1	1	1	$\dots$	-1			
$\Pi_g$	2	$2 \cos \Phi$	$\dots$	0	2	$-2 \cos \Phi$	$\dots$	0			$(xz, yz)$
$\Delta_g$	2	$2 \cos 2\Phi$	$\dots$	0	2	$2 \cos 2\Phi$	$\dots$	0			$(x^2 - y^2, xy)$
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$			
$\Sigma_u^+$	1	1	$\dots$	1	-1	-1	$\dots$	-1	$z$		
$\Sigma_u^-$	1	1	$\dots$	-1	-1	-1	$\dots$	1			
$\Pi_u$	2	$2 \cos \Phi$	$\dots$	0	-2	$2 \cos \Phi$	$\dots$	0	$(x, y)$		
$\Delta_u$	2	$2 \cos 2\Phi$	$\dots$	0	-2	$-2 \cos 2\Phi$	$\dots$	0			
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$			

## فصل دوم:

# ساختار الکترونی و طیف جذبی کمپلکسهای عناصر واسطه d





# بررسی حالت‌های اکسایش عناصر واسطه به کمک $EMF$ :

آرایش  $d_0 d_1 \dots d_{10}$

گروه ۱۱: عدد اکسایش +۱

گروه ۱۲: عدد اکسایش +۲

گروه ۱۳ ولانتانیدها: عدد اکسایش +۳ و معدودی  
+۲ و +۴

## اعداد اکسایش:

■ گروه ۴: ۱۲ عدد اکسایش +۴

■ گروه ۵: عدد اکسایش بین +۲ و +۵ متغیر است

■ گروه ۶: اعداد اکسایش متعدد

## اعداد اکسایش:

گروه ۷: اعداد اکسایش -۳ تا +۷

گروه ۸: اعداد اکسایش +۸ و +۲ و +۳...

گروه‌های ۹ و ۱۰: عدد اکسایش +۲

طبقه بندی طیفهای الکترونی ترکیبات عناصر واسطه:

۱- طیف های لیگاند

۲- طیف های یون مخالف

۳- طیف های انتقال بار

۴- طیف های میدان بلور

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



# طبقه بندی طیف های لیگاند:

بیشتر در ناحیه فرا بنفش و در بعضی موارد در ناحیه مرئی تشکیل می شوند.

۱-انتقالات  $n_b \rightarrow \sigma^*$

۲-انتقالات  $n_b \rightarrow \pi$

۳-انتقالات  $\pi(u) \rightarrow \pi^*(g)$

# طبقه بندی طیفهای انتقال بار:

۱- انتقال بار فلز به لیگاند (LMCT)

۲- انتقال بار لیگاند به فلز (MLCT)



## قواعد انتخاب:

قاعده انتخاب اسپین:  $\Delta S=0$

قاعده لاپورت:  $\Delta l=\pm 1$

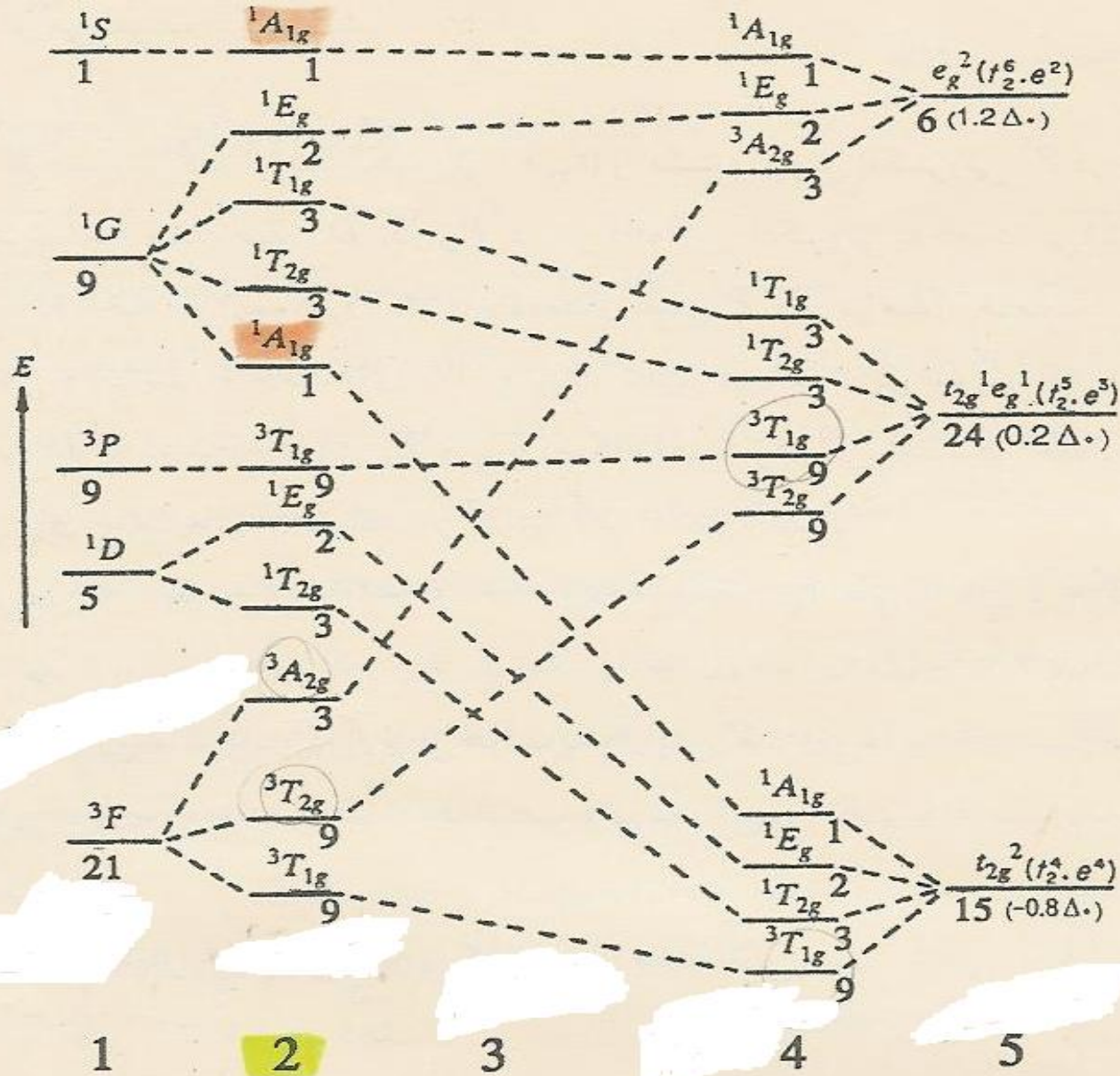
کوپل ارتعاشی: به مکانیسمهای جفت شدن  
ارتعاشی معروف هستند.

بررسی طیف الکترونی آرایش  $d^2$  در میدان هشت وجهی:

■ جمله های طیفی که در اثر دافعه بین الکترونی از آرایش  $d^2$  مشتق می شوند:

$${}^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$$





نمودار همبستگی برای یون‌هایی با آرایش  $d^4(O_h)$  و  $d^4(T_d)$ . یون آزاد (ناحیه ۱)، میدان ضعیف (ناحیه ۲)، میدان متوسط (ناحیه ۳)، جمله‌های طیفی میدان قوی (ناحیه ۴) و آرایش‌های الکترونی میدان بسیار قوی (ناحیه ۵).

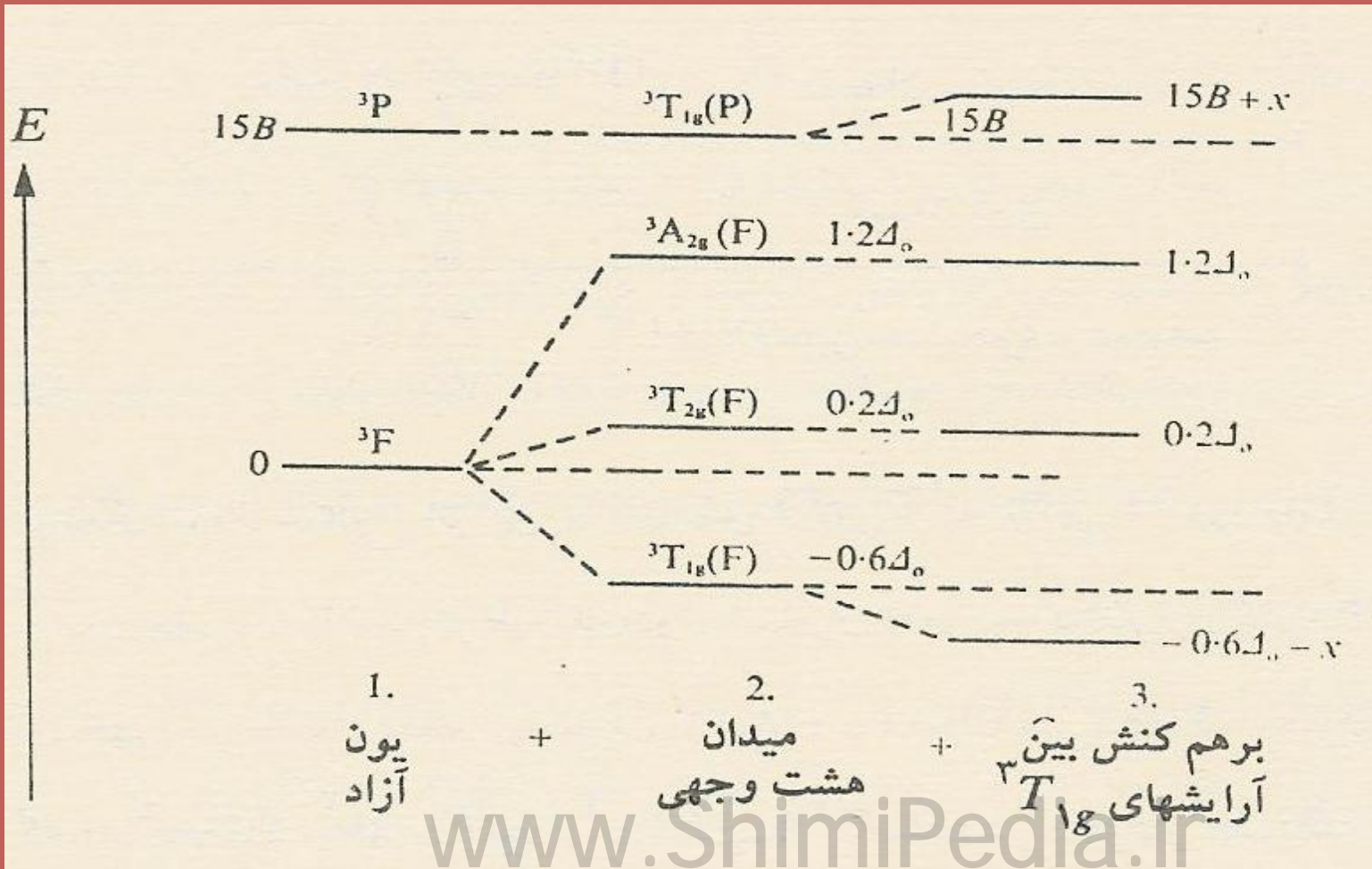
# طرز پیدا کردن پایدارترین آرایش الکترونی در میدان بسیار قوی:

در هر آرایش الکترونی حالتی که حداثر چند گانگی اسپین  
را دارد پایدارترین حالت طیفی را تشکیل  
می دهد

در شرایطی که در یک آرایش الکترونی چند حالت با  
چند گانگی اسپین یکسان وجود داشته باشد حالتی که  
هم ترازی اوربیتالی آن از همه بزرگتر باشد پایدارترین  
حالت را تشکیل می دهد.



# بر هم کنش بین حالت‌های آرایش ${}^3T_{1g}(F)$ و ${}^3T_{1g}(P)$ الکترونی در میدان هشت وجهی:

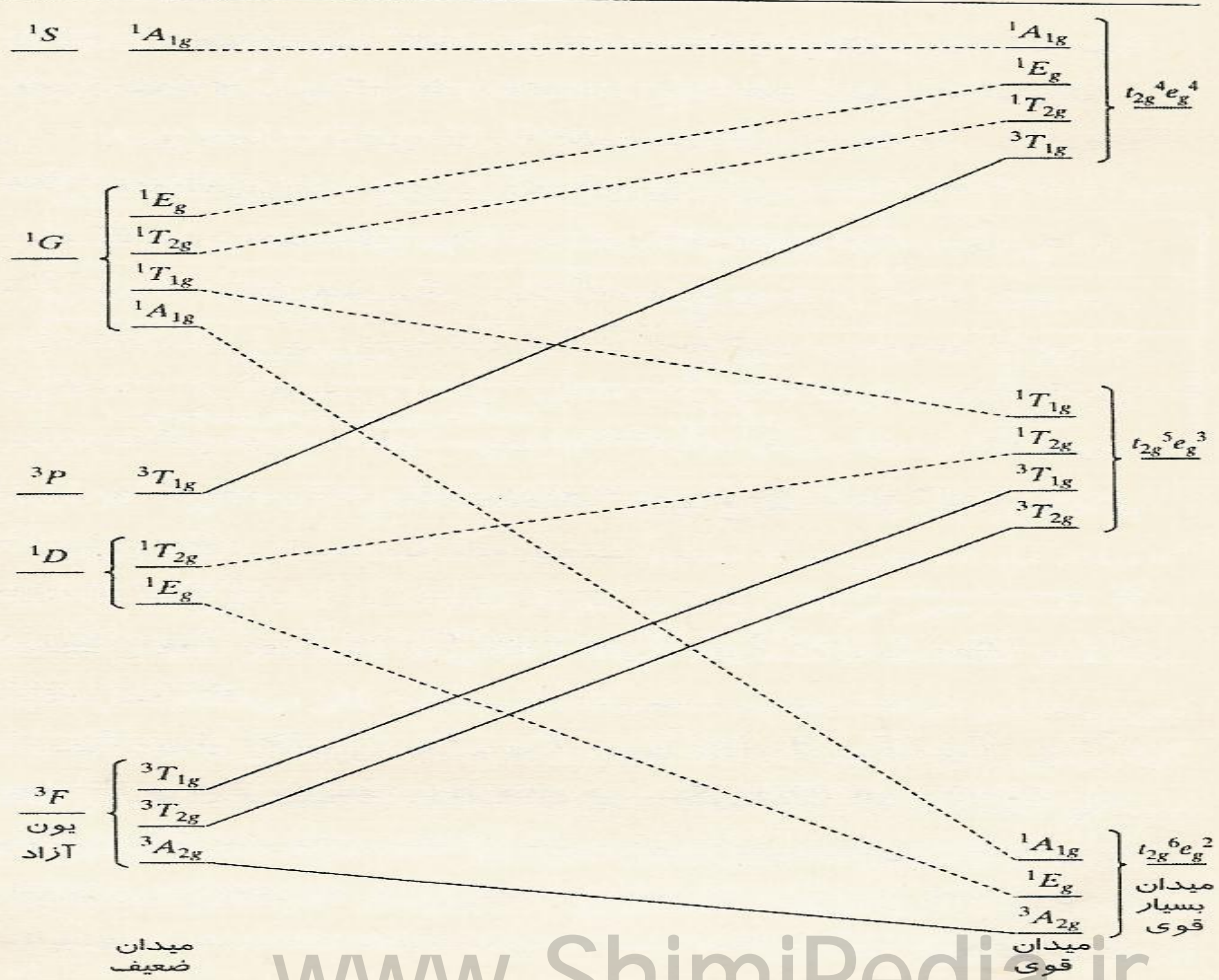


# اختلاف انرژی بین حالت‌های ${}^3T1g(P)$ , ${}^3T1g(F)$ در میدان قوی و ضعیف:

قدرت میدان	${}^3T1g(F)$	${}^3T1g(P)$
میدان ضعیف	$-3/5 \Delta .$	$0 \Delta .$
میدان قوی	$-4/5 \Delta .$	$1/5 \Delta .$
اختلاف بین میدان قوی و ضعیف	$-1/5 \Delta .$	$1/5 \Delta .$



# بررسی نمودار همبستگی برای آرایشهای $d^2(Td), d_8(O_h)$



شکل (۲-۲۶): نمودار همبستگی برای یونهای  $d^2(Td)$  و  $d^2(O_h)$ .

# نمودارهای تانابه- سوگانو (T-S):

■ محاسبه تغییرات ترازهای انرژی یک سیستم  $dn$  در اثر افزایش قدرت میدان بلور بوسیله برای میدان ضعیف (کمپلکسهای پر اسپین) و بوسیله تانابه سوگانو برای میدانهای قوی و ضعیف انجام شده است.

# کاربرد کیفی:

تفسیر انتقالات الکترونی اسپین مجاز در  
کمپلکس‌های چهار وجهی و هشت وجهی.



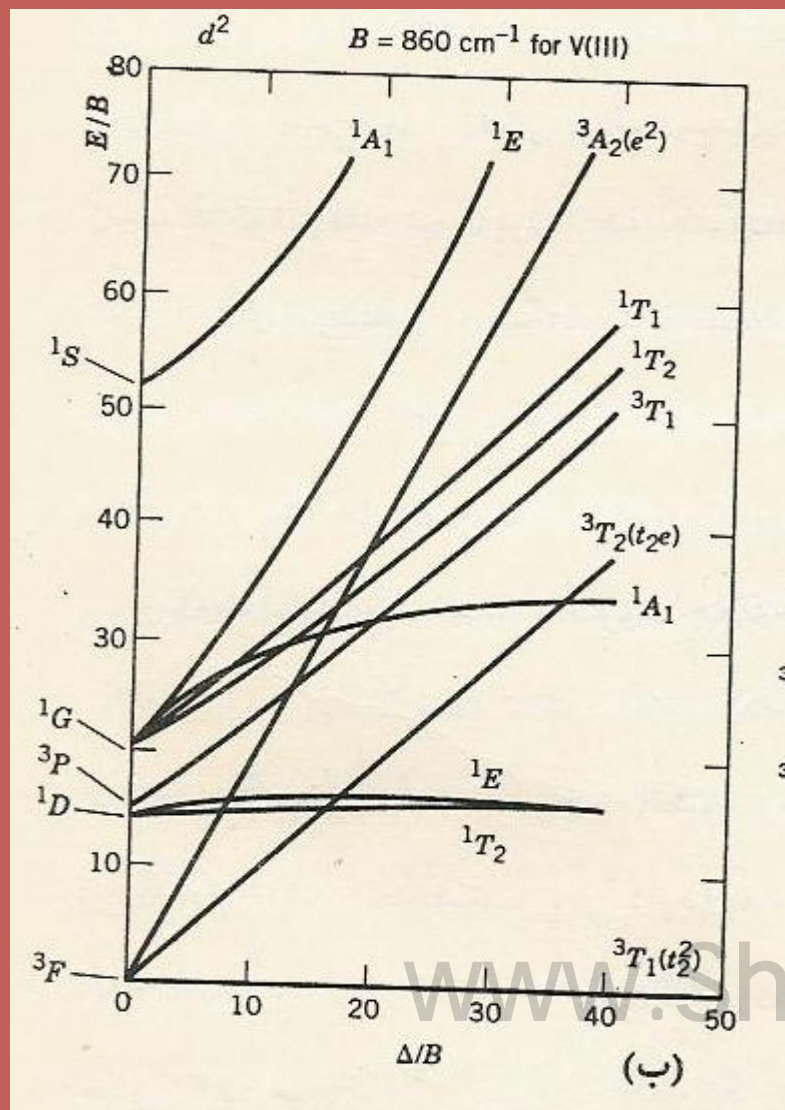
## اثر انبساطی ابر الکترونی:

$$\beta = \frac{\text{(اندازه دافعه بین الکترونی در کمپلکس) } B'}{\text{(اندازه دافعه بین الکترونی در یون آزاد) } B}$$

اندازه  $\beta$  همیشه از واحد کوچکتر است.



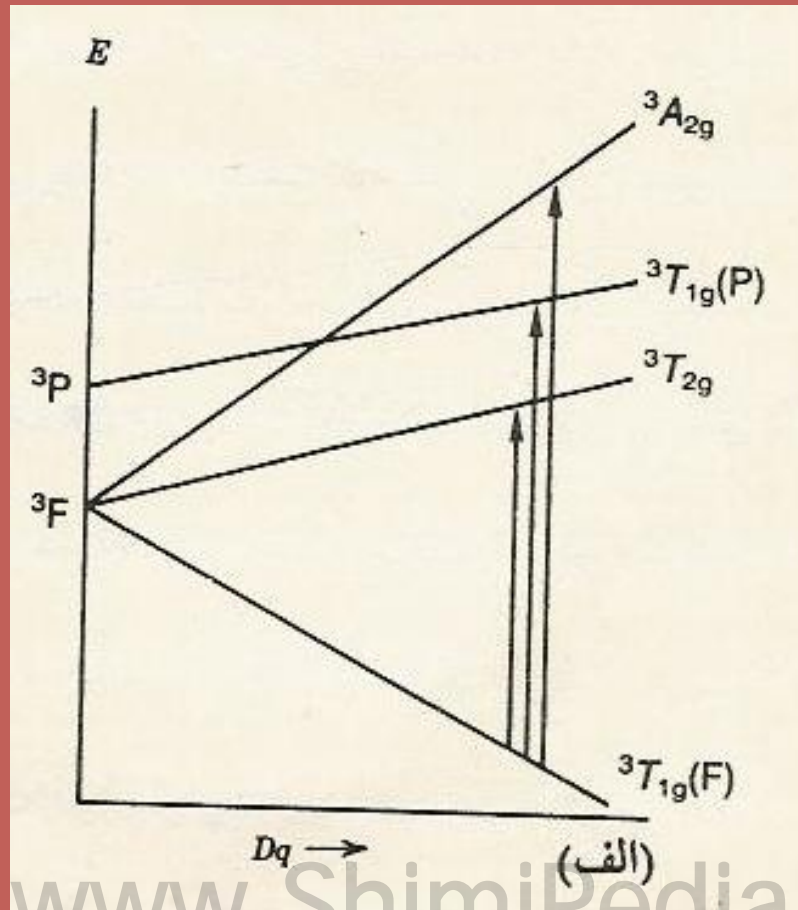
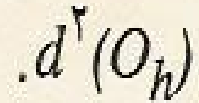
# بررسی طیف الکترونی آرایشهای $d^2(O_h)$ :



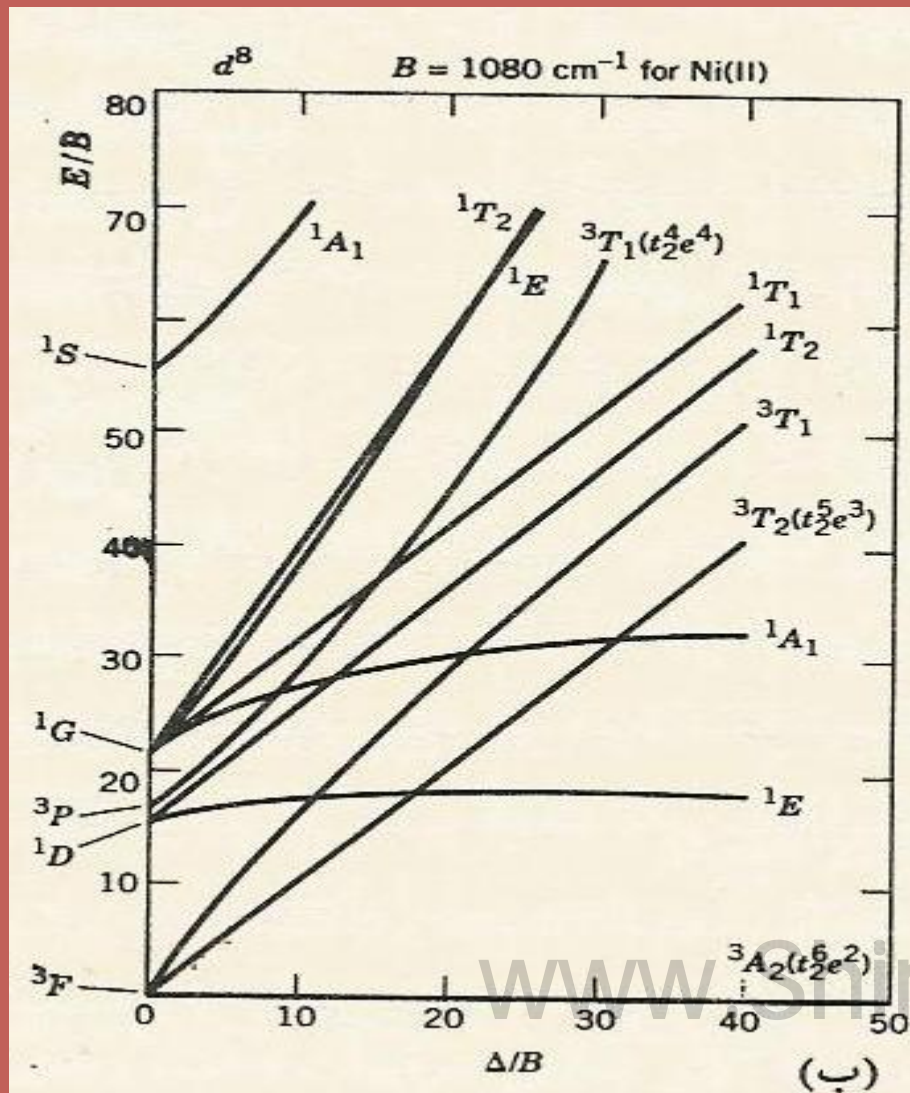
(ب) نمودار کامل  $T-S$  برای کمپلکس‌های  $d^2(O_h)$

(الف) نمودار ساده شده اورگل

برای کمپلکس‌های

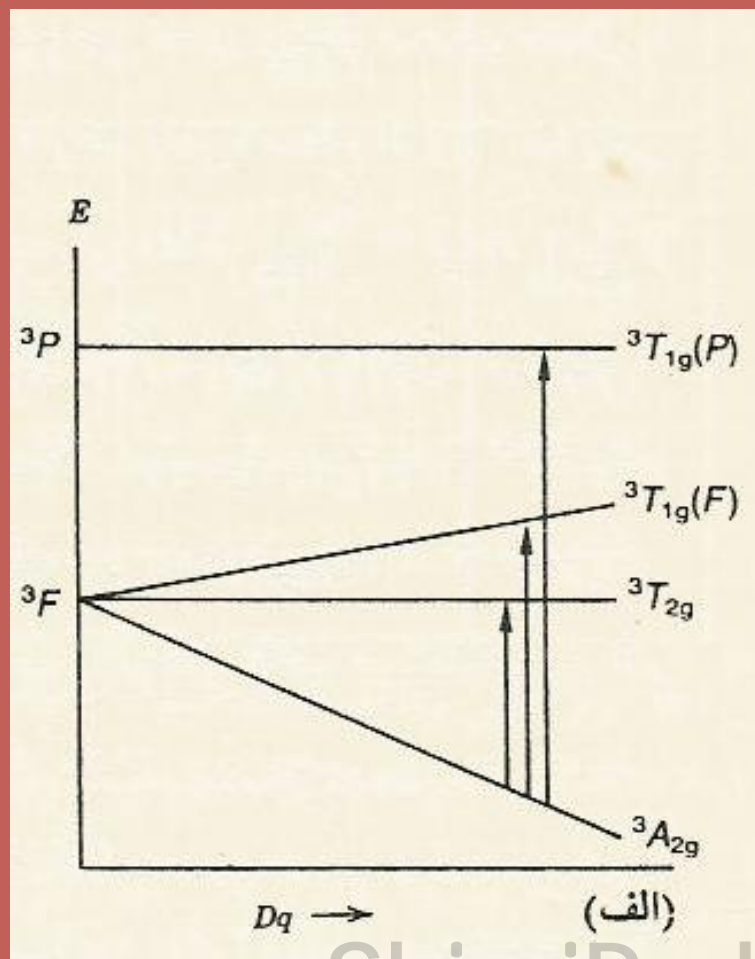


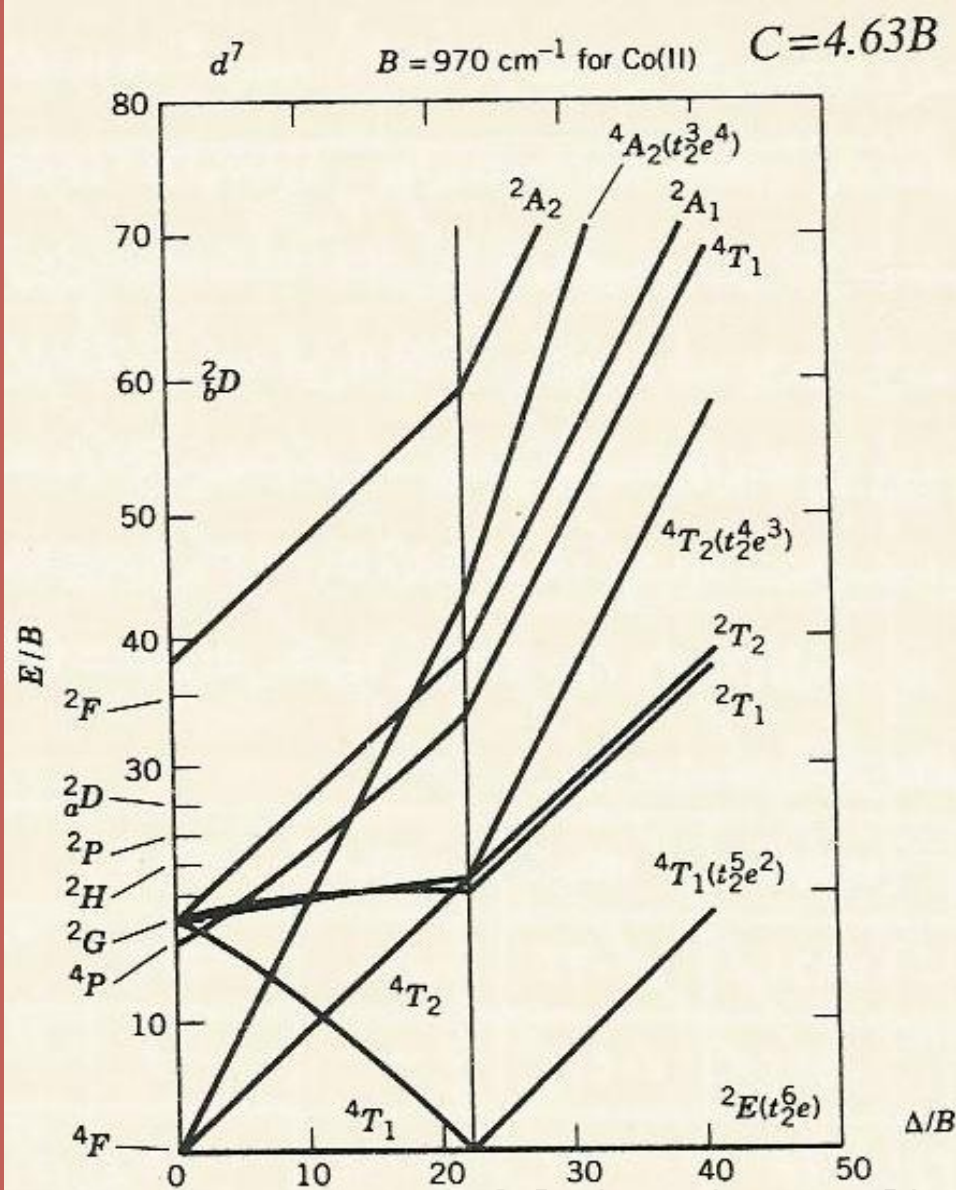
# بررسی طیف الکترونی آرایشهای $d^8(O_h)$ :



(ب) نمودار کامل  $T-S$  برای کمپلکس‌های  $d^8(O_h)$

(الف) نمودار ساده شده اورگل برای کمپلکس های  $d^1(O_h)$

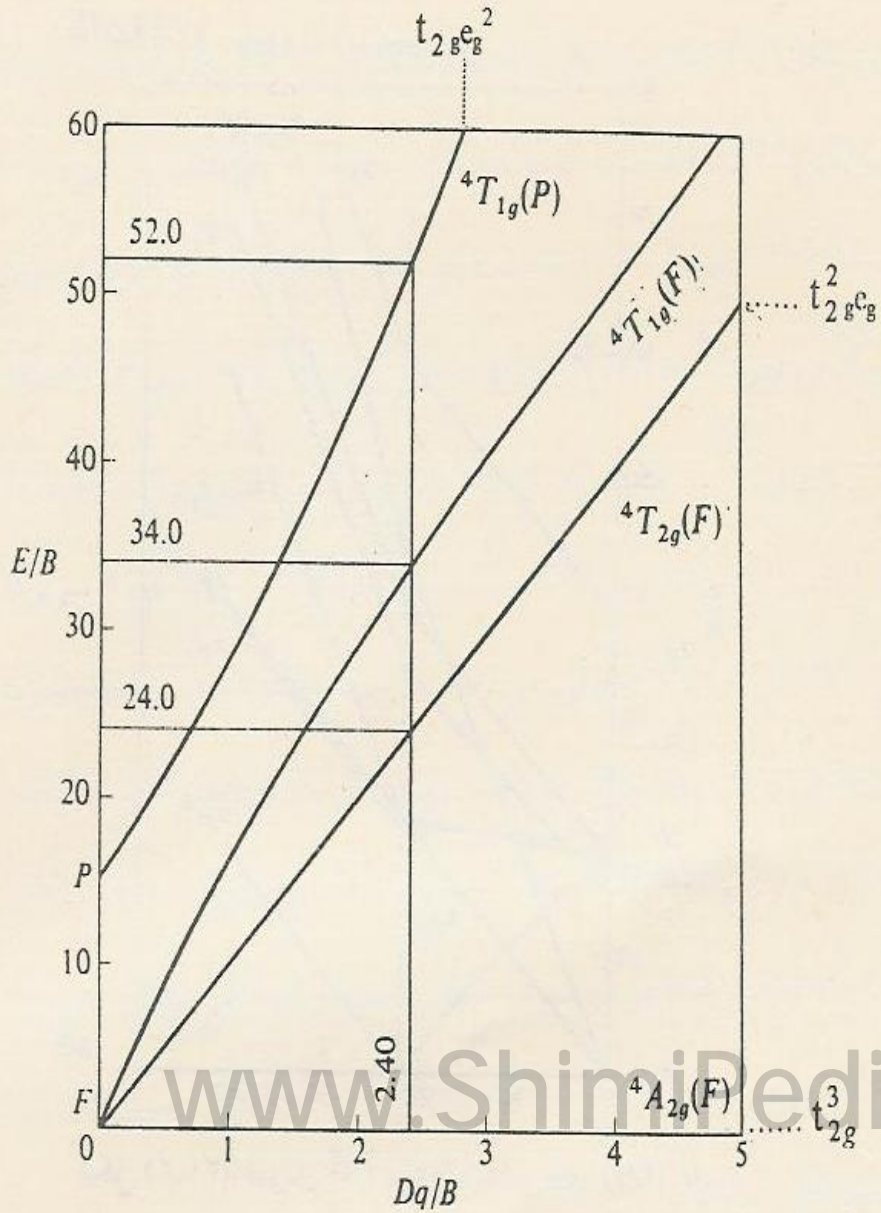




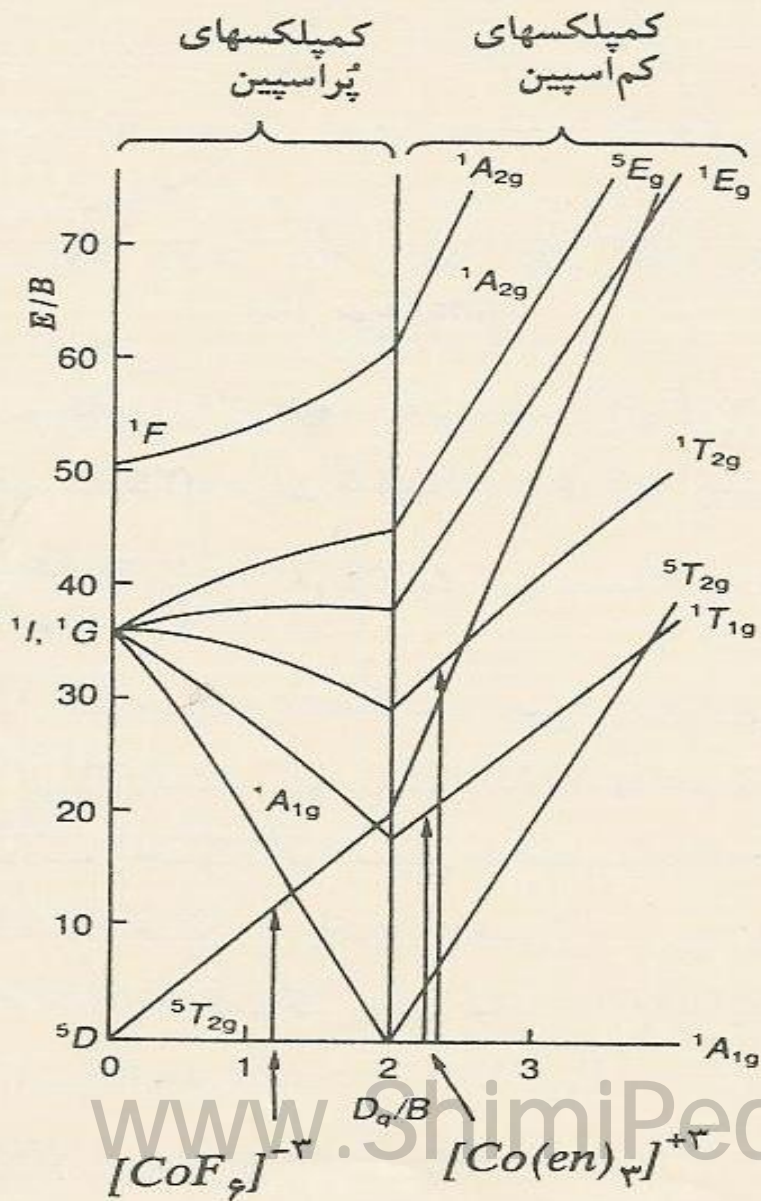
نمودار T-S برای کمپلکس های  $d^7(O_h)$



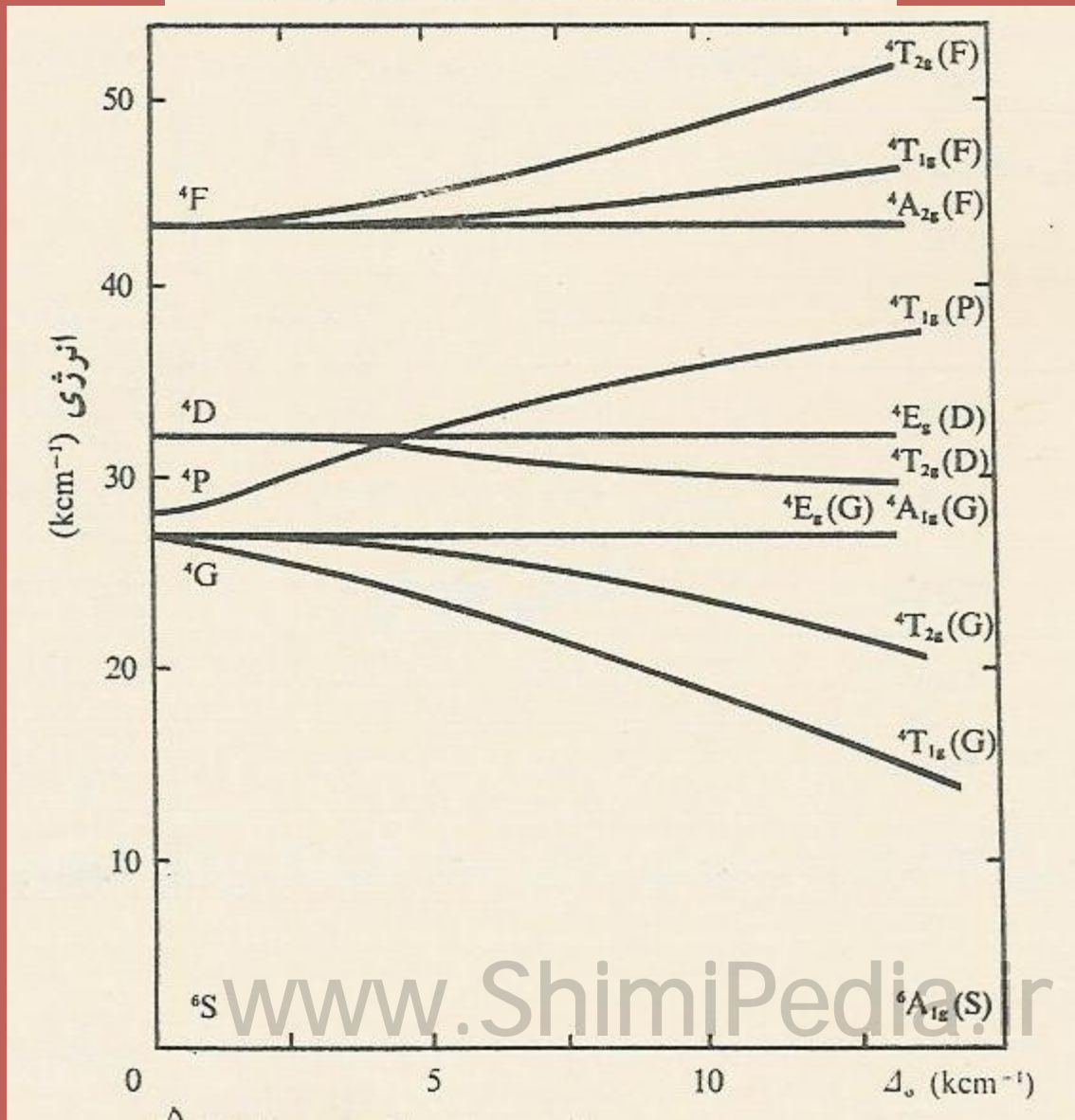
نمودار ساده شده  $T-S$  برای کمپلکس‌های  $d^3(O_h)$



نمودار ساده شده  $T-S$  برای یون  $d^6$  در میدان هشت وجهی .



نمودار اورگل برای کمپلکس های  $d^5(O_h)$



www.ShimiPedia.ir



# فصل سوم:

بررسی اعداد کئودیناسیون  
وساختار کمپلکسهای عناصر  
واسطه:



عوامل موثر بر عدد کئودیناسیون یک فلز:

۱- بار کاتیون

۲- بار لیگاند

۳- یون مرکزی



عوامل موثر بر عدد کئودیناسیون یک فلز:

۴- نوع لیگاند

۵- وجود اوربیتالهای خالی با تقارن و انرژی مناسب در یون مرکزی

اعداد کئوردیناسیون بین ۱ تا ۱۲ تغییر میکند.

■ عدد کوردیناسیون ۱: مثل وانادیم (IV)

■ عدد کوردیناسیون ۲: فلزات گروه ۱۱ با درجه اکسایش +۱

■ عدد کوردیناسیون ۳: دارای آرایش هندسی سه ضلعی مسطح است.

اعداد کئوردیناسیون بین ۱ تا ۱۲ تغییر میکند.

۴- عدد کوردیناسیون ۴:

دارای آرایش هندسی چهار وجهی

و در حد کمتری مسطح مربعی

# ایزومری در ترکیبات مسطح مربعی و چهار وجهی:

■ مسطح مربعی: سیس و ترانس

■ چهار وجهی: ایزومرهای نوری



اعداد کئوردیناسیون بین ۱ تا ۱۲ تغییر میکند.

عدد کوردیناسیون ۵: کمیاب. دارای دو آرایش  
هرم مربع القاعده و دو هرمی مثلث القاعده

دارای ایزومرهای نوری نیز هستند.

اعداد کئوردیناسیون بین ۱ تا ۱۲ تغییر میکند.

عدد کوردیناسیون ۶: فراوان. ترکیبات  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Co(III)}$

آرایش هشت وجهی منظم. واپیچش چهار گوشه ای.

واپیچش سه گوشه ای ضد منشور

ایزومرهای هندسی سیس و ترانس

ایزومرهای نوری



# اعدد کوردیناسیون بالاتر از ۶:

مهمترین عوامل موثر در تشکیل اعداد کوردیناسیون بالاتر از ۶:

- ۱- اندازه فلزات سنگین
- ۲- فراهم بودن اوربیتالهای هم انرژی در آنها
- ۳- آرایش هشت وجهی و منشور سه گوشه ای

## عدد کوردیناسیون ۷ :

کمیاب.

عوامل ناپایداری کوردیناسیون ۷:

۱- افزایش دافعه بین لیگاندها

۲- ضعیف تر شدن پیوندها

۳- کاهش انرژی میدان بلور، به علت نداشتن

آرایش هشت وجهی.

# آرایش هندسی کوردیناسیون ۷:

۱- دو هرمی مخمس القاعده

۲- هشت وجهی مرکز وجه پر.



## عدد کوردیناسیون ۸:

■ برای عناصر سنگین انتظار داریم.

■ مهمترین عوامل موثر در تشکیل عدد

کوردیناسیون ۸:

■ ۱- اندازه لیگاند

■ ۲- بار کاتیون

■ ۳- تعداد الکترونهاى نا پیوندی اوربیتالهای d

عدد کوردیناسیون ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲:

در فلزات اکتینیدها و لانتانیدها دیده میشود.

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



# فصل چهارم:

سینتیک و مکانیسم و اکنشهای شیمیایی

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



# تعیین مسیر واکنشها:

طبقه بندی واکنشها:



۱- استخلافی



۲- تبادلی



۳- افزایشی-حذفی

## طبقه بندی واکنشها:



۵

-اکسایشی-کاهشی





# انواع مکانیسم واکنش:

A مکانیسم

D مکانیسم

I مکانیسم

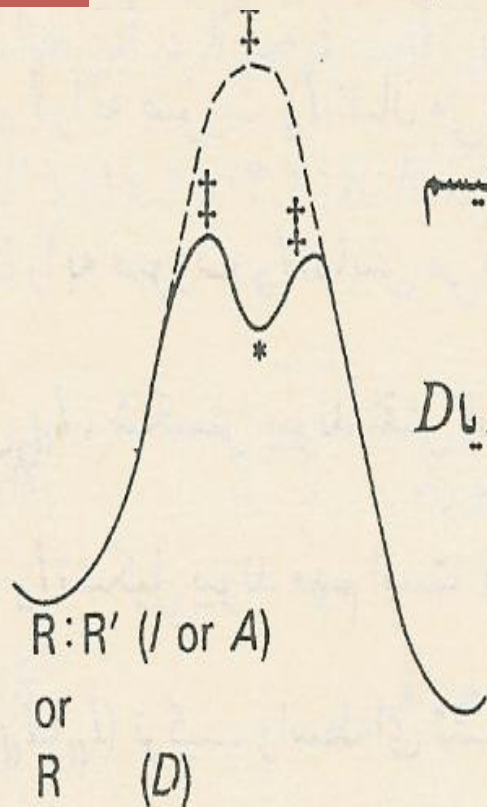
۱- مکانیسم (I<sub>d</sub>)

۲- مکانیسم (I<sub>a</sub>)



نمودار انرژی پتانسیل برای مکانیسم های  $A$  و  $D$  و  $I$ . منحنی خط پُر (-) حالت گذار برای مکانیسم های  $A$  و  $D$  را نشان می دهد و منحنی خط چین (...)، تشکیل کمپلکس فعال شده را در مکانیسم  $I$  نشان می دهد.

انرژی آزاد



کمپلکس فعال شده برای مکانیسم

$A$  و  $I$  یا  $D$

ترکیب واسطه ای مکانیسم  $A$  یا  $D$

# تعیین رابطه عمومی سرعت برای یک واکنش تعادلی:

سرعت واکنش را می توان به صورت:  $\frac{d[p]}{dt}$  بیان کرد.

معادله سرعت واکنش مرتبه یک:

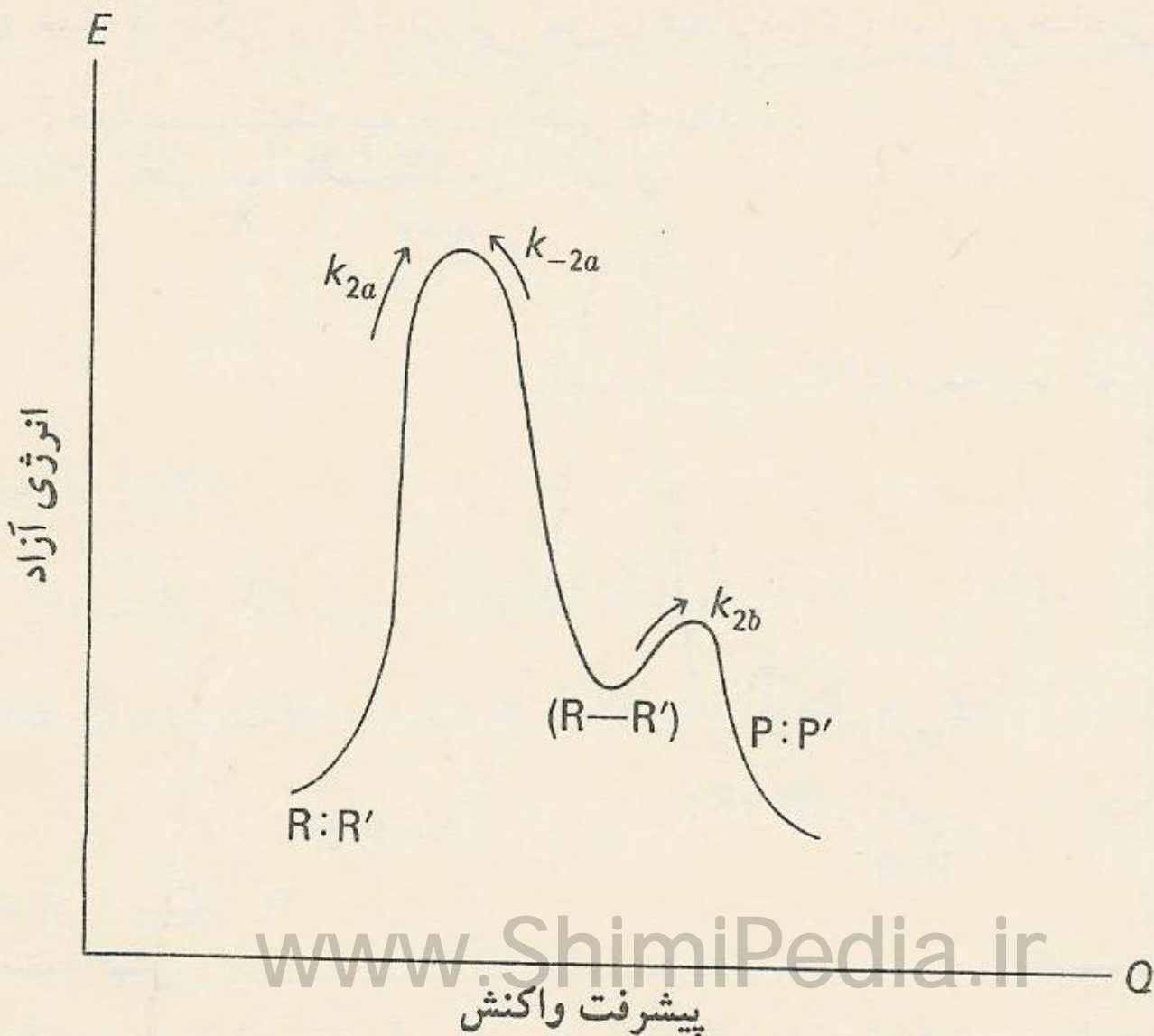
$$\text{Rate} = K[R]$$

# تعیین معادله سرعت واکنش مرتبه دو:

حالت اول وقتی:  $k_2 \gg k_{-2}$

رابطه سرعت:  $\text{Rate } f = k_2 a k_{\text{dif}} [R][R']$

نمودار انرژی پتانسیل برای مکانیسم A وقتی که  $K_{-2a} \gg K_{2b}$  باشد.

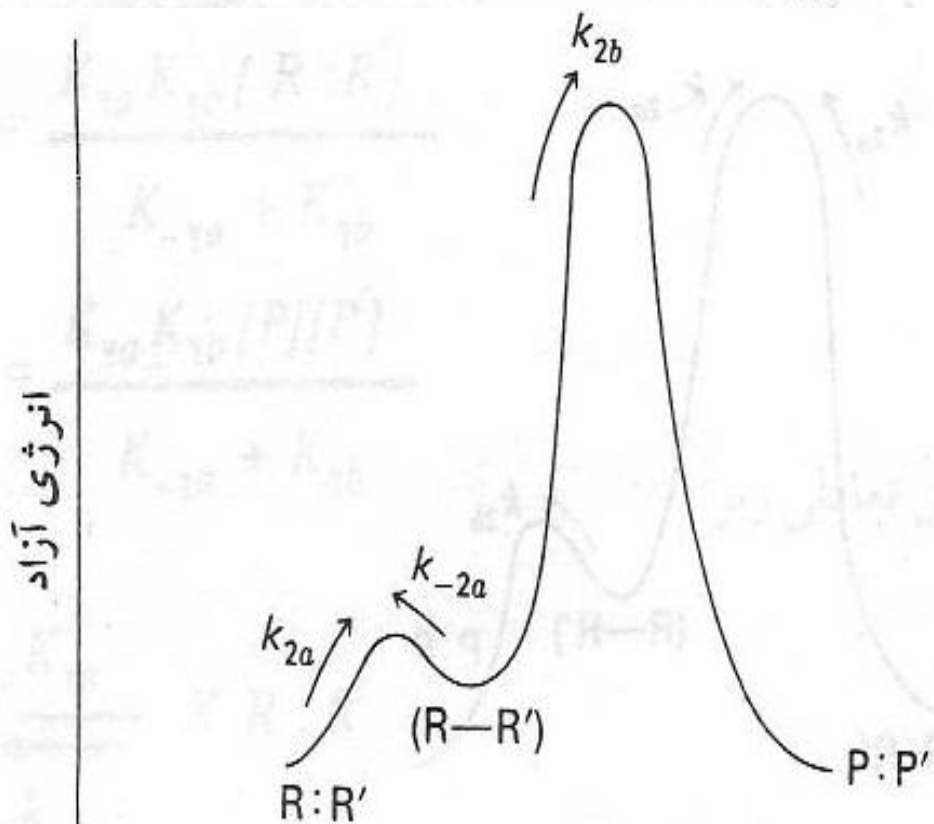


# تعیین معادله سرعت واکنش مرتبه دو:

حالت دوم وقتی:  $k_a \gg k_b$

رابطه سرعت:  $\text{Rate } f = k_b k_{eq} [R][R']$

نمودار انرژی پتانسیل برای مکانیسم  $D$  که دارای ترکیب واسطه‌ای  $R-R'$  می‌باشد.



پیشرفت واکنش

تعیین معادله سرعت واکنش شبه مرتبه یک:

معادله سرعت:

$$R = \frac{k_d \{K_a K_b [R']\} [R]}{K_{-2a} + K_{2b}}$$



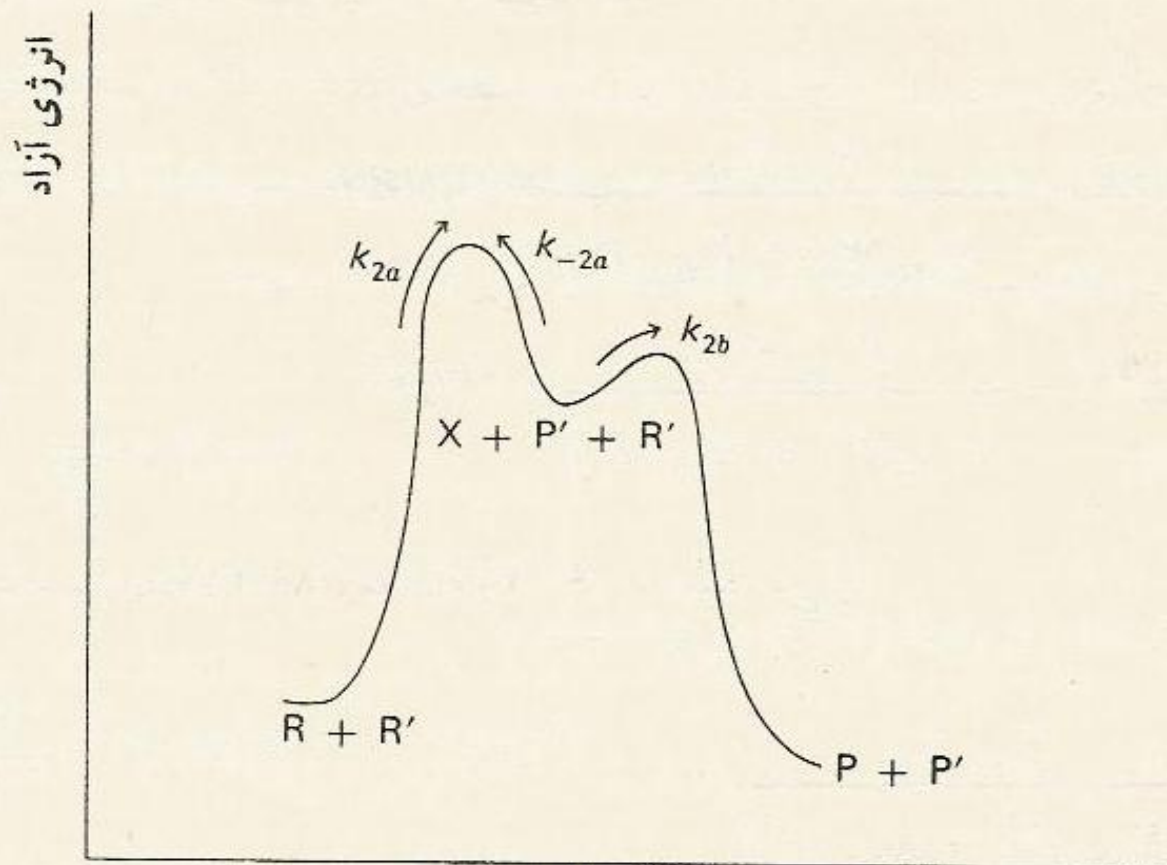
معادله سرعت واکنش مرتبه یک:

حالت اول:  $K_{2b} \gg K_{-2a}$

رابطه سرعت:

$$\text{Rate } f = \frac{K_{2a}K_{2b} [R][R']}{K_{2b}[R']} = K_{2a}[R]$$

نمودار انرژی پتانسیل برای مکانیسم  $D$  برای حالتی که  $K_{2b} \gg K_{-2a}$  می باشد.



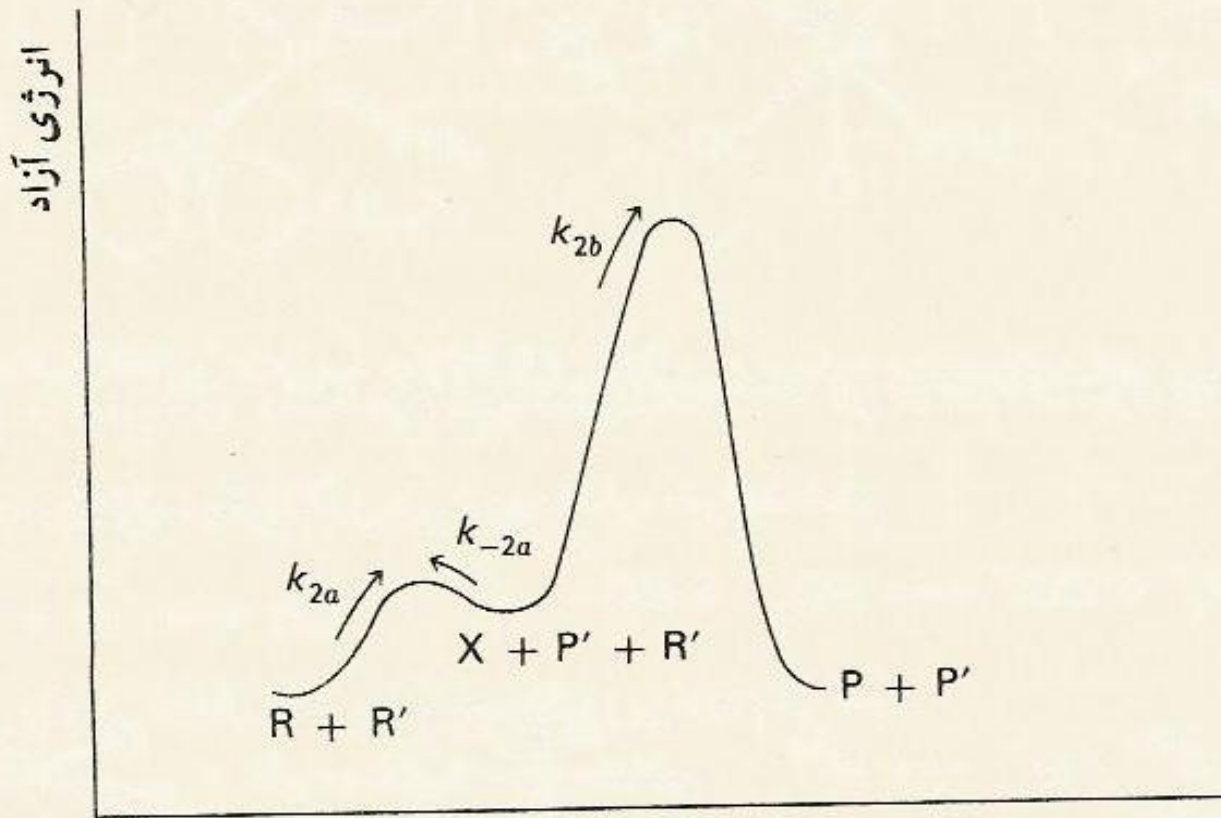
بیشرفت واکنش

معادله سرعت واکنش مرتبه یک:

حالت دوم:  $K_{2b} \ll K_{-2a}$

رابطه سرعت:  $\text{Rate } f = K_{2b}[R^+][X]$

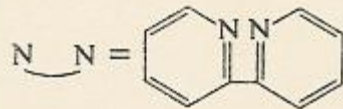
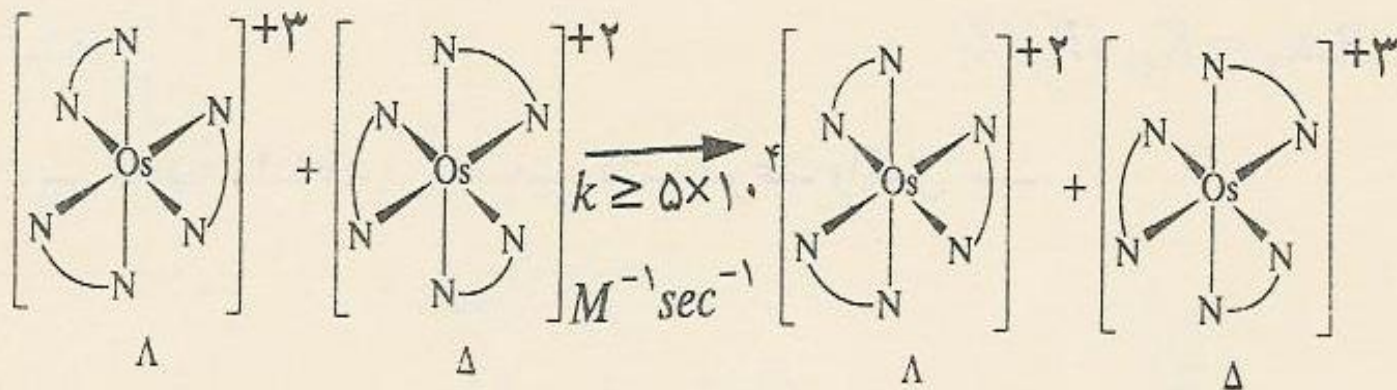
نمودار انرژی پتانسیل برای مکانیسم  $D$  در حالتی که  $K_{2b} \ll K_{-2a}$  می باشد.



پیشرفت واکنش

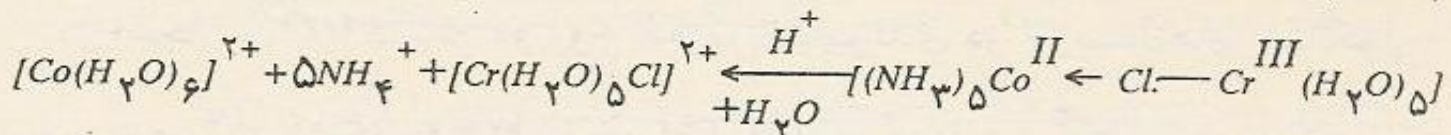
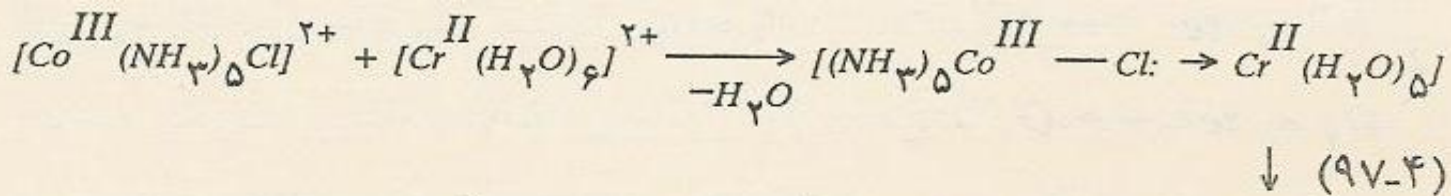
# واکنشهای انتقال الکترون:

۱- واکنشهایی که در آنها انتقال الکترون بطور ساده انجام می شود.

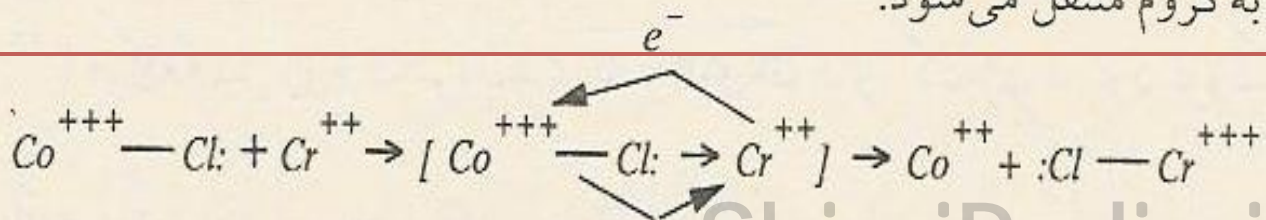


## واکنشهای انتقال الکترون:

۲- واکنشهایی که در آنها انتقال الکترون همراه با انتقال اتم صورت می گیرد.



در این واکنش ضمن انتقال الکترون از  $Cr^{2+}$  به  $Co^{3+}$ ، آنیون کلر در جهت عکس از کبالت به کروم منتقل می شود.

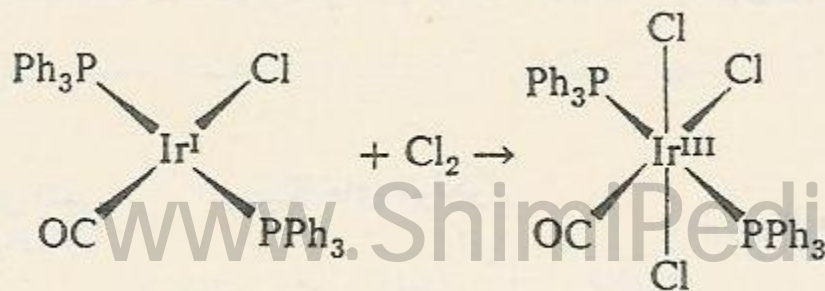
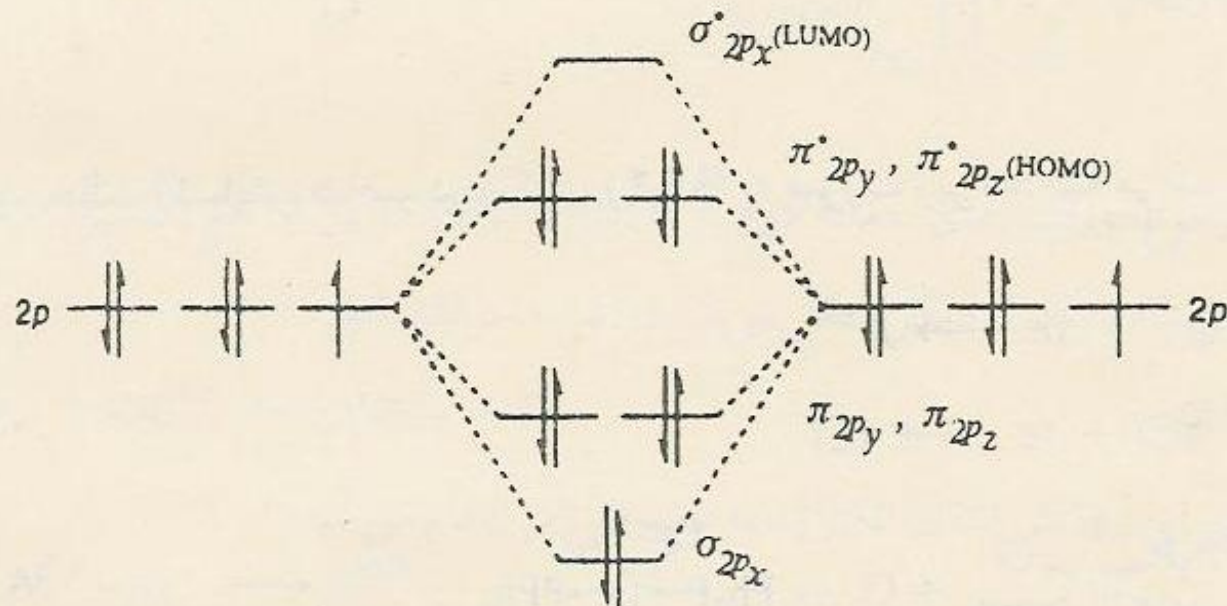


# نمودار ترازهای انرژی اوربیتال‌های مولکولی یون پروکسید.

اوربیتال‌های اتمی

اوربیتال‌های مولکولی

اوربیتال‌های اتمی



# مکانیسم واکنشهای انتقال الکترون:

۱- مکانیسم قشر داخلی

۲- مکانیسم قشر خارجی

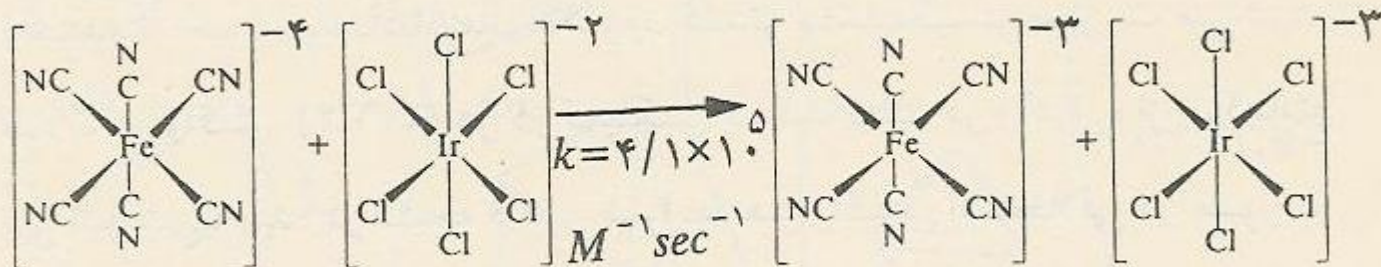
۳- یا هر دو مکانیسم





## ۲- مکانیسم قشر خارجی:

در واکنش‌هایی که از طریق مکانیسم قشر خارجی انجام می‌شوند، بدون تغییر آرایش هندسی کمپلکس‌های شرکت‌کننده، الکترون از اتم یا یون کاهنده به اتم یا یون اکسنده منتقل می‌شود، مانند واکنش

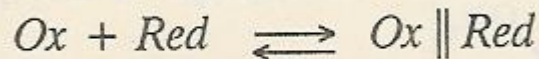


این مکانیسم برای واکنش‌هایی که مبادله لیگاند برای مواد واکنش دهنده از خود رویداد انتقال الکترون کندتر باشد، بیشتر صورت می‌گیرد.

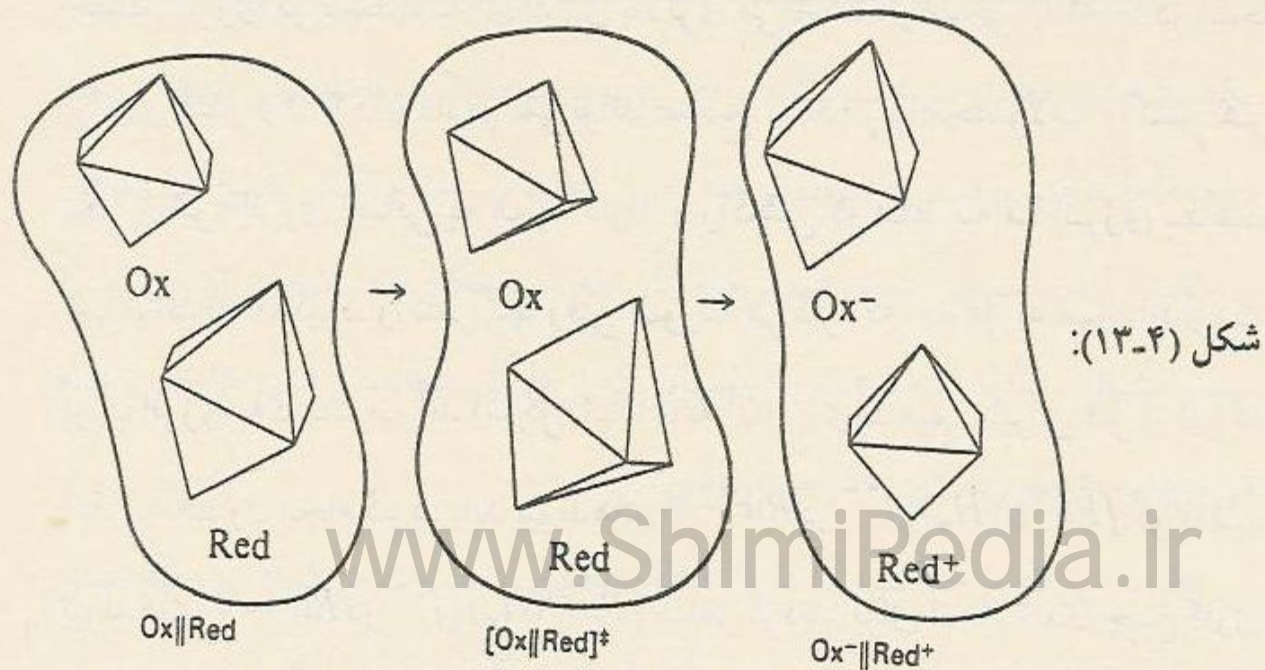
واکنش‌هایی که از این مکانیسم پیروی می‌کنند، بعد از طی

مراحل زیر به مواد حاصل که آرایش هندسی شبیه به مواد واکنش دهنده را دارند، تبدیل می‌شوند.

۱- تشکیل کمپلکس اولیه یا کمپلکس قفسی



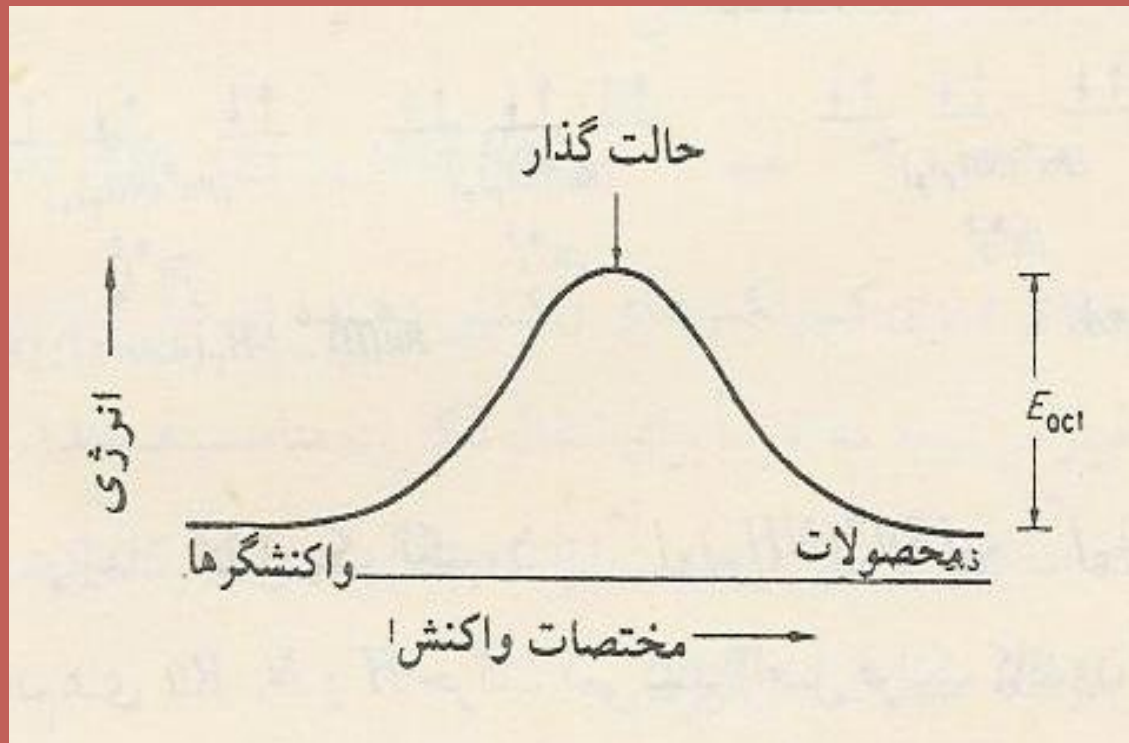
۲- حالت گذار برای انتقال الکترون، حالتی خواهد بود که در آن مطابق شکل (۴-۱۳)، هر دو کمپلکس دارای اندازه یکسان و انرژی برابر می‌باشند. علت چنین امری، این است که حالت گذار برای رویدادی که در آن قبل از جهش الکترون هیچ گونه تغییر مناسبی در طول پیوندها صورت نگرفته باشد؛ ضرورتاً انرژی خیلی کاهنده صورت می‌گیرد تا در حالت گذار طول پیوندهای دو کمپلکس برابر شوند و سپس زمینه برای جهش الکترون در صورت تساوی انرژی مهیا خواهد شد.



هر اندازه شعاع یونی دو نمونه ترکیب شوند

(اکسنده و کاهنده) از نظر اندازه متفاوت باشند، انرژی فعال سازی بالاتر رفته، در

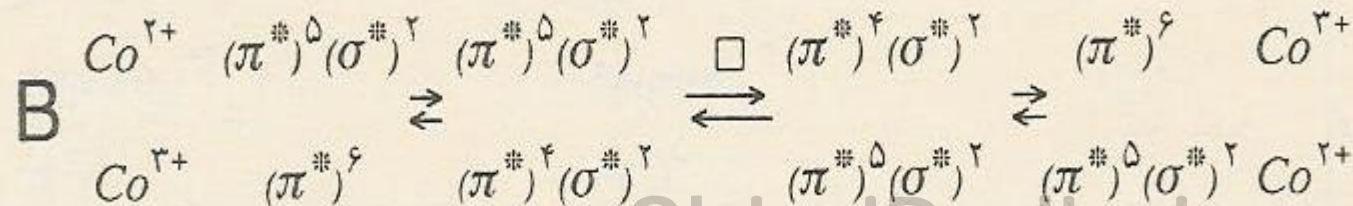
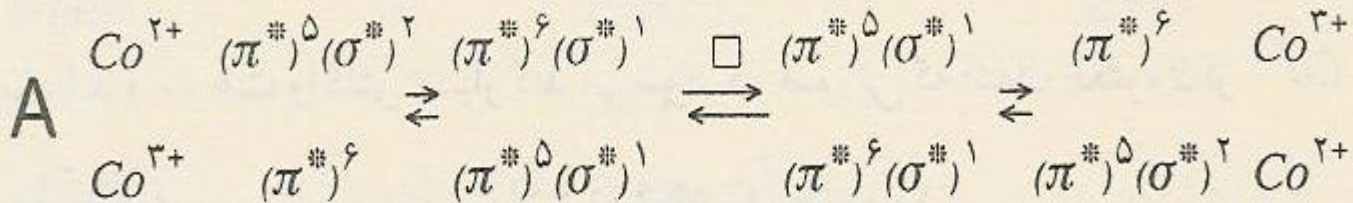
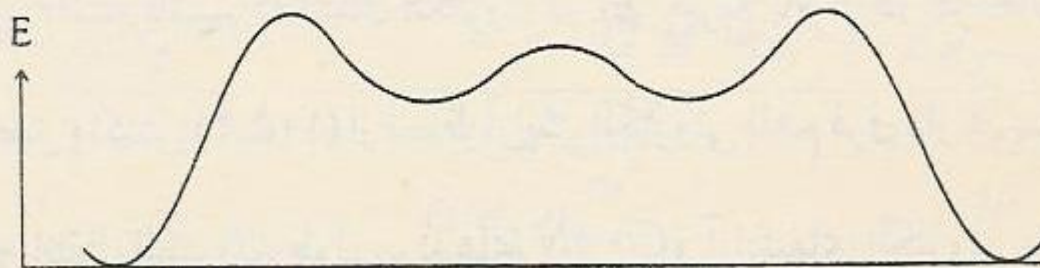
نتیجه سرعت واکنش کندتر خواهد شد.



ثابت‌های سرعت مرتبه دو برای پاره‌های از واکنش‌های انتقال الکترون که با مکانیسم قشر خارجی صورت می‌گیرند.

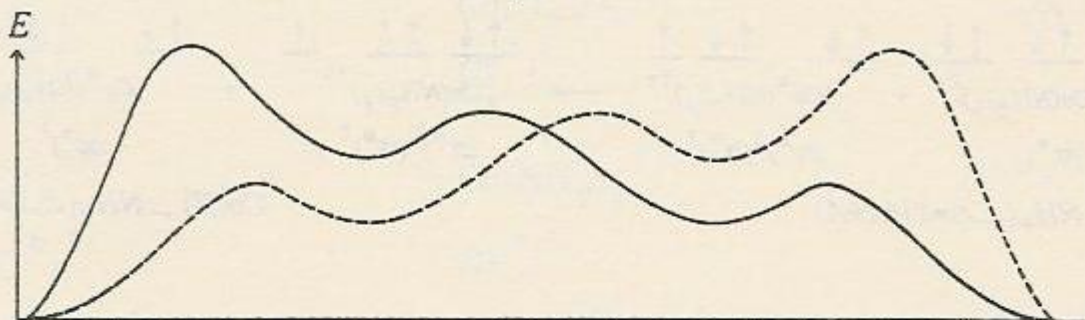
واکنش	ثابت سرعت $K (M^{-1}sec^{-1})$
	$NET \pi^{\#} \rightarrow \pi^{\#}$
$Fe(H_2O)_6^{+2} + (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$	$Fe(H_2O)_6^{3+} (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$ ۴/۰
$Fe(phen)_3^{+2} + (\pi^{\#})^{\uparrow}$	$Fe(phen)_3^{3+} (\pi^{\#})^{\uparrow}$ $\geq 3 \times 10^7$
$Ru(NH_3)_6^{+2} + (\pi^{\#})^{\uparrow}$	$Ru(NH_3)_6^{3+} (\pi^{\#})^{\uparrow}$ $8/2 \times 10^2$
$Ru(phen)_3^{+2} + (\pi^{\#})^{\uparrow}$	$Ru(phen)_3^{3+} (\pi^{\#})^{\uparrow}$ $\geq 10^7$
	$NET \sigma^{\#} \rightarrow \sigma^{\#}$
$Co(H_2O)_6^{+2} + (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$	$Co(H_2O)_6^{3+} (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$ $\sim 5$
$Co(NH_3)_6^{+2} + (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$	$Co(NH_3)_6^{3+} (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$ $\leq 10^{-9}$
$Co(en)_3^{+2} + (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$	$Co(en)_3^{3+} (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$ $1/4 \times 10^{-4}$
$Co(phen)_3^{+2} + (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$	$Co(phen)_3^{3+} (\pi^{\#})^{\uparrow} (\sigma^{\#})^{\uparrow}$ ۱/۱

مسیرهای مختلفی که ممکن است مواد واکنش دهنده را به مواد حاصل تبدیل سازد

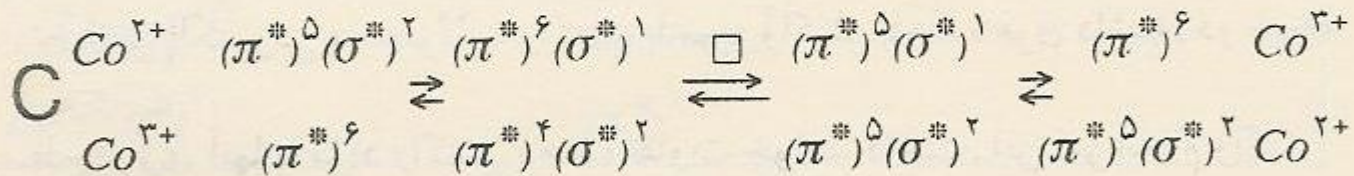


$\pi^* \rightarrow \pi^*$  انتقال الکترون =  $\square$

مسیرهای مختلفی که ممکن است مواد واکنش دهنده را به مواد حاصل تبدیل سازد



منحنی خط پُر:



منحنی خط چین:



$\square =$  انتقال الکترون  $\pi^* \rightarrow \pi^*$

عوامل موثر در سرعت واکنشهایی که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می گیرد:

■ آرایش الکترونی

■ شعاع یونی کاتیونی





عوامل موثر در سرعت واکنشهایی که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می گیرد:

■ ماهیت لیگاند شرکت کننده در پل

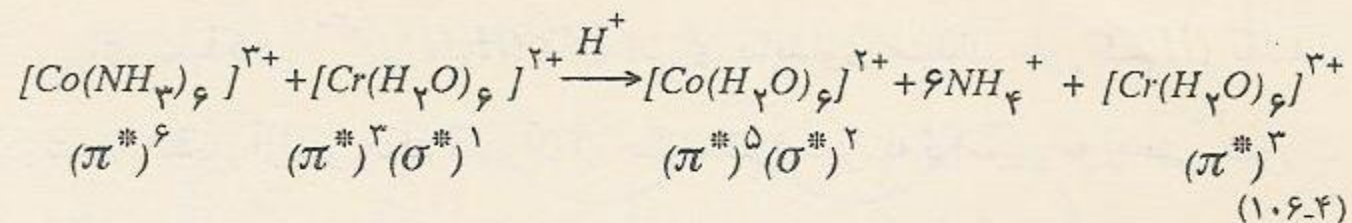
■ نو آرایی کمپلکس اولیه و انتقال الکترون

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

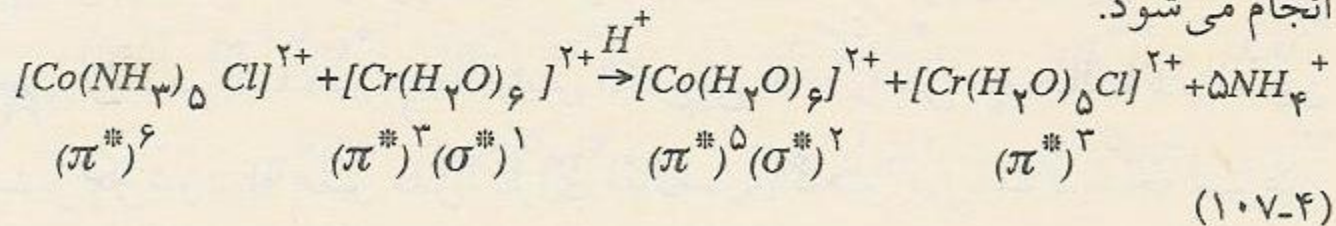




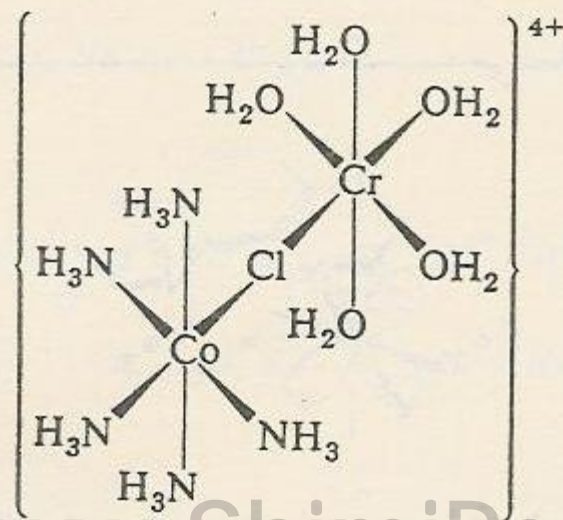
واکنش (۴ - ۱۰۶) از طریق مکانیسم قشر خارجی با سرعت نسبتاً کند  
 صورت می‌گیرد. ( $K = 10^{-2} M^{-1} sec^{-1}$ )



اما اگر یکی از لیگاندهای  $NH_3$  کمپلکس  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  به وسیله آنیون  $Cl^-$  جایگزین شود، واکنش (۴-۱۰۷) با سرعت زیادی ( $K = 6 \times 10^5 M^{-1} sec^{-1}$ ) انجام می‌شود.

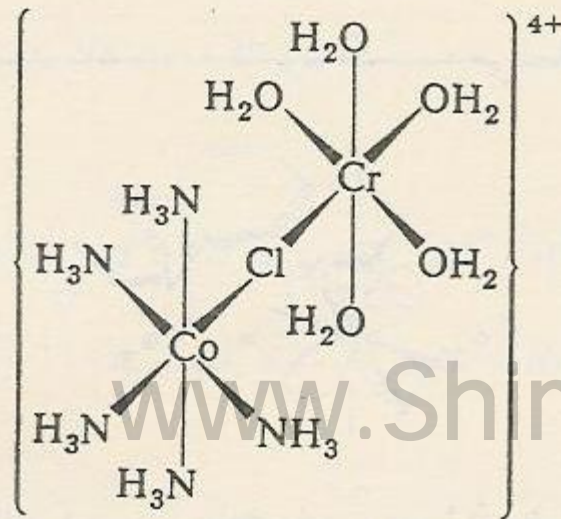


هنری تاوبی<sup>(۱)</sup> و همکارانش با طرح و اجرای آزمایشهای دقیق ثابت کردند که واکنش‌هایی مثل واکنش (۴-۱۰۷) از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرند و به خاطر این کشف مهم، برندهٔ جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۸۳ شد. در اینجا بعد از خروج یک مولکول آب از کمپلکس فعال  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ ، مطابق شکل (۴-۱۸) حالت واسطه‌ای تشکیل می‌شود که در آن لیگاند  $Cl^-$  به صورت پُل بین دو کاتیون اکسند و کاهنده قرار می‌گیرد.



تشکیل کمپلکس حالت واسطه‌ای به وسیله شواهد زیر تأیید می‌شود:

۱- کاتیون‌های  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  و  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ، به صورت کمپلکس‌های فعال تعریف می‌شوند؛ در صورتی که کاتیون‌های  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  و  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ، کمپلکس‌های بی اثر هستند. بنابراین آنیون کلرید از  $Co^{3+}$  به  $Cr^{2+}$  تنها در صورتی با سرعت حدود  $K = 10^5 M^{-1}sec^{-1}$  منتقل می‌شود که کمپلکس پل داری به صورت حالت واسطه‌ای تشکیل شده باشد (شکل ۱۸-۴).



شکل (۱۸-۴):

۲- در واکنش‌های بین  $Cr^{2+}$  و  $CrX^{2+}$  و همچنین بین  $Cr^{2+}$  و  $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$

که از نوع قشر داخلی هستند، سرعت واکنش‌ها با تغییر  $X$  به ترتیب از چپ به راست

کاهش می‌یابد  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ . به این ترتیب، چنانچه توانایی لیگاند شرکت

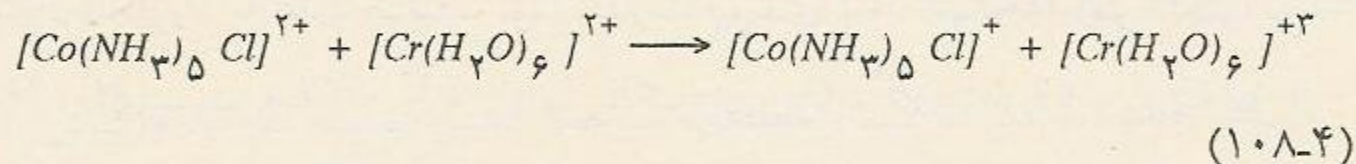
کننده در پُل برای هدایت الکترون منتقل شده با قابلیت قطبش پذیری آن ارتباط داده

شود، ضرورت تشکیل ترکیب واسطه‌ای به خوبی روشن می‌شود.

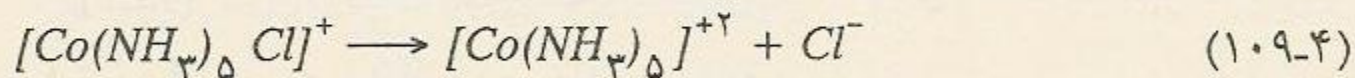
۳- راه حل دیگر برای بیان مکانیسم انتقال الکترون بین  $Cr^{+2}$  و  $CoCl^{2+}$

مکانیسمی است که طی مراحل زیر انجام می شود:

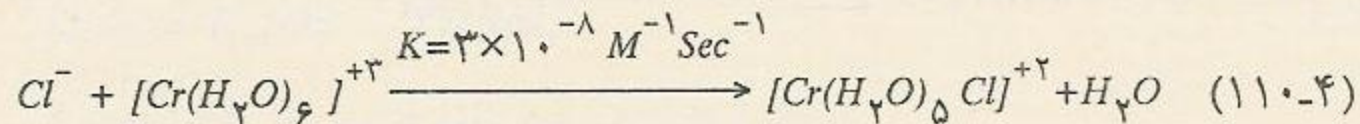
الف) ابتدا  $Co^{3+}$  به وسیله واکنش (۱۰۸-۴) که از طریق مکانیسم قشر خارجی صورت می گیرد، به  $Co^{2+}$  تبدیل می شود.



ب)  $Cl^-$  در اثر واکنش تفکیکی (۱۰۹-۴) از کمپلکس  $Co^{2+}$  آزاد شده، وارد محلول می شود.



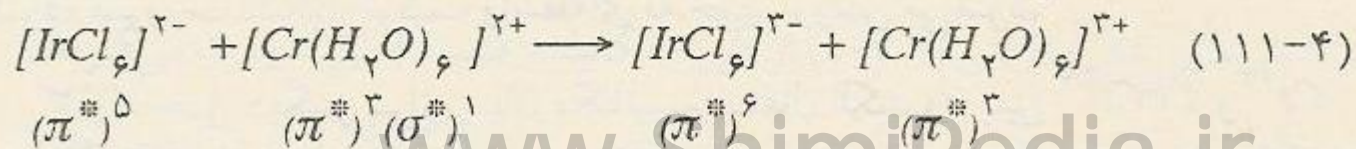
ج) یون کلرید آزاد شده، طی واکنش جابه جایی (۱۱۰-۴) وارد حوزة داخلی کمپلکس  $Cr^{+3}$  می شود.



به علت کند بودن سرعت واکنش، مرحله (ج) انجام واکنش به صورت بالا غیر ممکن به نظر می‌رسد. همچنین اگر به محلولی از کمپلکس‌های

$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  و  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ، آنیون  $Cl^{* -}$  به صورت آزاد اضافه شود، هیچ‌گونه اثری از  $Cl^{* -}$  در حوزه داخلی کاتیون  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  دیده نمی‌شود. این آزمایش دلیل دیگری بر غیر قابل قبول بودن مکانیسم سه مرحله‌ای فوق می‌باشد.

نکته‌ای که ذکر آن در اینجا لازم به نظر می‌رسد، آن است که اگر چه لیگاند پل در اکثر واکنش‌های انتقال الکترون که از طریق مکانیسم قشر داخلی انجام می‌شوند، از یون اکسند به کاتیون کاهنده منتقل می‌گردد، ولی این انتقال شرط اساسی برای انجام یک واکنش از طریق قشر داخلی محسوب نمی‌شود. این امر به وسیله واکنش (۱۱۱-۴) روشن می‌شود.

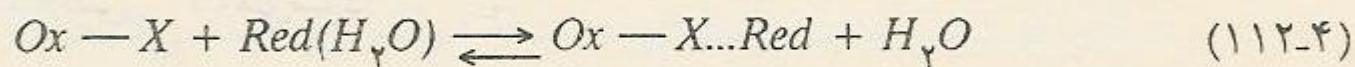




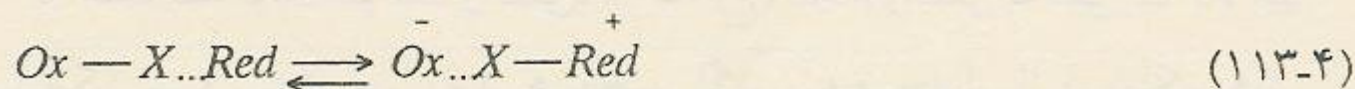
اگرچه در این واکنش، ترکیب واسطه‌ای تشکیل می‌شود که در آن کاتیون‌های  $Ir^{4+}$  و  $Cr^{2+}$  به وسیله آنیون کلرید به هم متصل می‌شوند ( $Ir^{4+} - Cl - Cr^{2+}$ )، ولی بعد از انتقال الکترون به علت ضعیف بودن قدرت پیوندی  $Cr^{3+} - Cl$  (آرایش الکترونی  $d^3, O_h$ ) نسبت به  $Ir^{3+} - Cl$  (آرایش الکترونی  $d^6, O_h$ ) پیوند  $Cr^{3+} - Cl$  قبل از شکسته شدن پیوند  $Ir^{3+} - Cl$  شکسته می‌شود. در نتیجه برخلاف انتظار در این واکنش هیچ اتمی منتقل نمی‌شود.

در محلول آبی، واکنش‌های انتقال الکترونی که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرند، به وسیله سه مرحله زیر انجام می‌شوند:

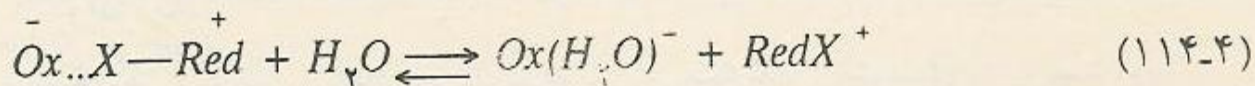
۱- تشکیل کمپلکس اولیه.



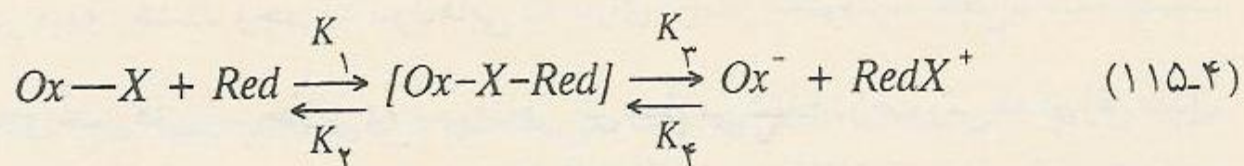
۲- انتقال الکترون بعد از فعال شدن کمپلکس اولیه.



۳- تفکیک شدن کمپلکس واسطه‌ای به محصولات واکنش.



معادله سرعت واکنش‌های انتقال الکترونی که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرند (واکنش ۱۱۵-۴)، معمولاً از نوع مرتبه دو می‌باشد.



معادله سرعت واکنش (۱۱۵-۴) به صورت رابطه (۱۱۶-۴) نوشته می‌شود.

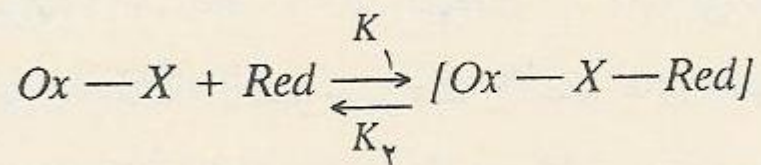
$$\text{Rate}_f = \frac{K_1 K_3}{K_2 + K_4} [\text{Ox}-\text{X}][\text{Red}] \quad (116-4)$$

$K_4$  در اینجا نماینده ثابت سرعت کل برای مرحله دوم و سوم می‌باشد. در اینجا

دو حالت خاص ممکن است صورت گیرد.

حالت اول: ( $K_3 \gg K_2$ )

در این حالت تشکیل ترکیب واسطه‌ای، مرحله تعیین کننده سرعت واکنش می‌باشد.



حالت دوم: ( $K_3 \ll K_2$ )

در این حالت مرحله نوآرایی و انتقال الکترون در ترکیب واسطه‌ای مرحله تعیین

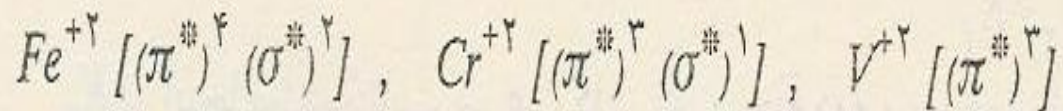
کننده سرعت واکنش می‌باشد؛ تبدیل می‌شود.

$$Rate_f = K K_3 [Ox - X][Red]$$

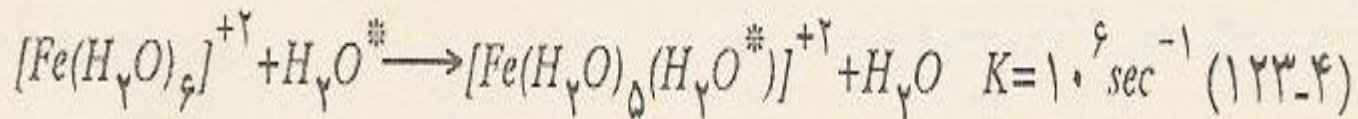
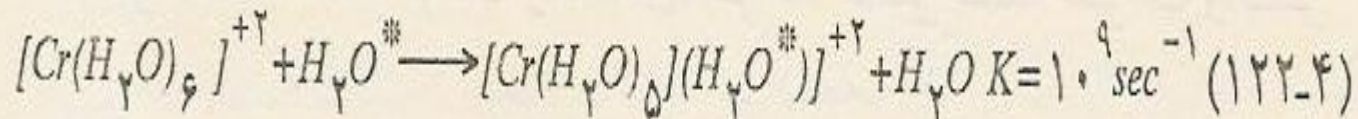
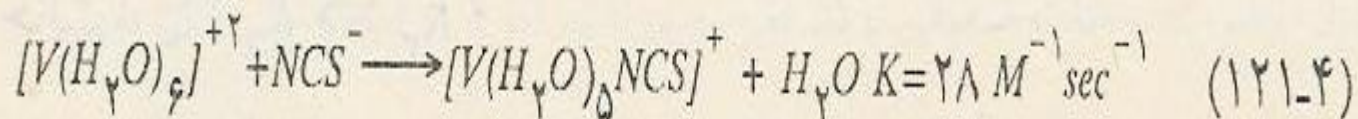
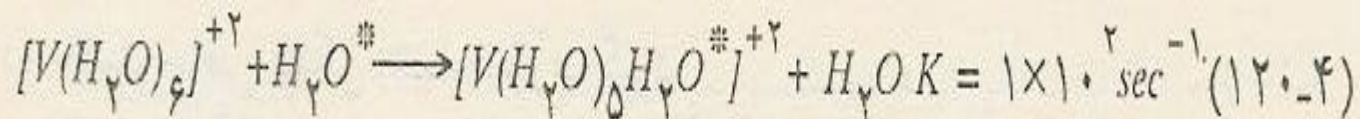
$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

## تشکیل کمپلکس اولیه

در میدان هشت وجهی کاتیون‌هایی که دارای آرایش الکترونی  $d^3$  می‌باشند، نسبت به واکنش‌های استخلافی به صورت بی اثر عمل می‌کنند؛ در صورتی که در این میدان کاتیون‌هایی که دارای آرایش الکترونی  $d^4$  پُر اسپین هستند، فعال می‌باشند. مقایسهٔ سرعت واکنش‌های استخلافی (۴-۱۲۰ تا ۴-۱۲۳) این مطالب را روشن می‌کند.



## تشکیل کمپلکس اولیّه



مسأله تأثیر سرعت واکنش‌های استخلافی در سرعت واکنش‌های اکسایشی - کاهش‌ی که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرند، به کمک جدول (۲-۴) و شواهد زیر به خوبی روشن می‌شود:

اکسنده	کاهنده [HOMO]		
	$V^{+2} [(\pi^*)^2 (\sigma^*)^0]$ $\pi^* \rightarrow \sigma^*$	$Cr^{+2} [(\pi^*)^2 (\sigma^*)^1]$ $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$	$Fe^{+2} [(\pi^*)^4 (\sigma^*)^2]$ $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$
$RF^{2+}$	—	$2/5 \times 10^5$	$6/6 \times 10^{-3}$
$RCl^{2+}$	$7/6$	$6 \times 10^5$	$1/4 \times 10^{-3}$
$RBr^{2+}$	25	$1/4 \times 10^6$	$7/3 \times 10^{-4}$
$RI^{2+}$	13	$3/4 \times 10^6$	—
$RN_3^{2+}$	13	$3/0 \times 10^5$	$8/7 \times 10^{-3}$
$RNCS^{2+}$	$0/3$	$1/9 \times 10^1$	$3/0 \times 10^{-3}$
$RSCN^{2+}$	—	see text	$1/2 \times 10^{-1}$
$RC_2O_2H^{2+}$	$12/5$	$4/0 \times 10^2$	$4/3 \times 10^{-1}$
$Ru(NH_3)_5Cl^{2+}$	—	$3/5 \times 10^4$	—
$Ru(NH_3)_5Br^{2+}$	—	$2/2 \times 10^3$	—
$Ru(NH_3)_5I^{2+}$	—	$< 5 \times 10^2$	—

توضیح:  $R = Co(NH_3)_5$



## شواهد:

۱- سرعت واکنش‌های اکسایشی - کاهش‌ی که کاتیون کاهنده آنها  $V(II)$  و مکانیسم آنها از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرد، تقریباً نزدیک به سرعت واکنش‌های استخلافی است که روی کمپلکس  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  صورت می‌گیرند.

۲- تغییر لیگاند پُل تأثیر ناچیزی در سرعت واکنش‌های اکسایشی - کاهش‌ی که کاتیون کاهنده آنها  $V(II)$  و مکانیسم آنها از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت

می‌گیرد، دارد. در نتیجه مرحله تعیین کننده سرعت واکنش‌های فوق مرحله استخلاف مولکول آب از کمپلکس  $[V(H_2O)_6]^{2+}$ ، به وسیله لیگاند پُل می‌باشد.

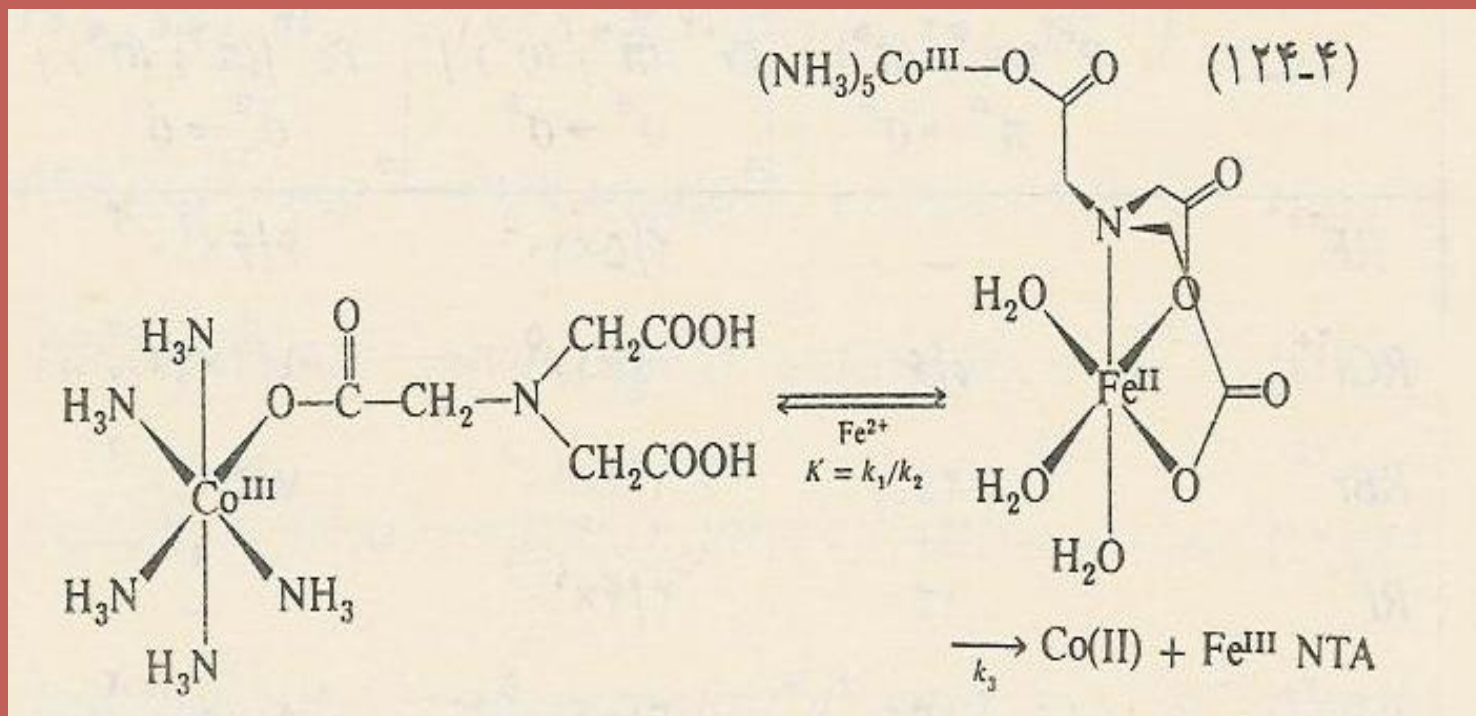
## ادامه شواهد:

۳- واکنش‌های اکسایشی - کاهش‌ی که کاتیون کاهنده آنها  $Cr^{2+}$  یا  $Fe^{2+}$  است، کاملاً با واکنش‌های مشابهی که به وسیله  $V^{2+}$  صورت می‌گیرند، تفاوت دارد. همچنین، ثابت سرعت واکنش‌های اکسایشی - کاهش‌ی برای این کاتیون‌ها ( $Cr^{2+}$  و  $Fe^{2+}$ ) از ثابت سرعت واکنش‌های استخلافی در کمپلکس‌های  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  و  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  کمتر است.

نکته جالبی که از بررسی اطلاعات موجود در جدول (۲-۴) نتیجه می شود، تأثیر پایداری ترکیب واسطه‌ای در سرعت واکنش‌های اکسایشی - کاهش‌ی است که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرند.

باتوجه به جدول (۲-۴)، ثابت سرعت برای کاهش  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$  و  $[Co(NH_3)_5C_2O_4H]^{2+}$  به وسیله  $Fe^{2+}$  در  $25^\circ C$  به ترتیب برابر است با  $K_f = 1/4 \times 10^{-3} M^{-1}sec^{-1}$  و  $K_f = 0/43 M^{-1}sec^{-1}$ ؛ در صورتی که در همین درجه حرارت ثابت سرعت کُل برای واکنش (۱۲۴-۴) که در آن از لیگاند *Nitrilotriacetic acid = NTA*، به عنوان عامل پُلساز در  $25^\circ C$  استفاده شده، برابر است با  $K_f = KK_p = 1 \times 10^5 M^{-1}sec^{-1}$ . علت اختلاف ثابت سرعت در اینجا تنها به واسطه پایداری ترکیب واسطه‌ای واکنش (۱۲۴-۴) می‌باشد.

# واکنش (۱۲۴-۴)



## نوآرایی کمپلکس اولیّه و انتقال الکترون

در اکثر واکنش‌های اکسایشی - کاهش‌ی که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرند، کمپلکس‌های کاهنده و اکسنده خیلی سریع در اثر یک واکنش برگشت‌پذیر با هم جفت می‌شوند؛ در صورتی که با توجه به تحقیقاتی که در این زمینه انجام شده، مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش مرحله نوآرایی و انتقال الکترون می‌باشد. نظریه این که انتقال الکترون به عواملی از قبیل آرایش الکترونی کاتیون‌های اکسنده و کاهنده و همچنین نوع لیگاند پُل بستگی دارد، لازم است در اینجا به بررسی این عوامل پردازیم.

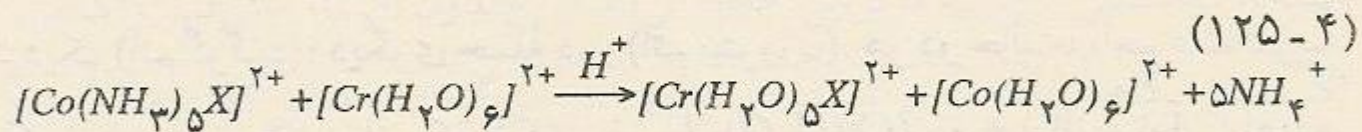
## آرایش الکترونی کاتیون‌های کاهنده و اکسنده

همان طوری که قبلاً" توضیح داده شد، سرعت واکنش‌های اکسایشی - کاهش‌ی که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرند، بستگی به آرایش الکترونی و شعاع

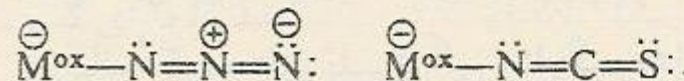
یونی کاتیون‌های شرکت کننده (کاهنده و اکسنده) در واکنش دارد.

## ماهیت لیگاند شرکت کننده در پل

اهمیت نوع لیگاند در سرعت واکنش‌هایی که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرند به خوبی به وسیله تحقیقاتی که در این زمینه صورت گرفته، ثابت می‌شود. برای توضیح این مطلب، واکنش (۴-۱۲۵) را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

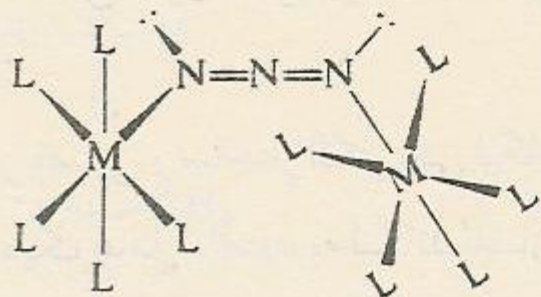


لیگاند  $X$  ( $NCS^-$  و یا  $N_3^-$ ) به صورت زیر به کاتیون اکسندۀ متصل می‌شود:



## ماهیت لیگاند شرکت کننده در پُل

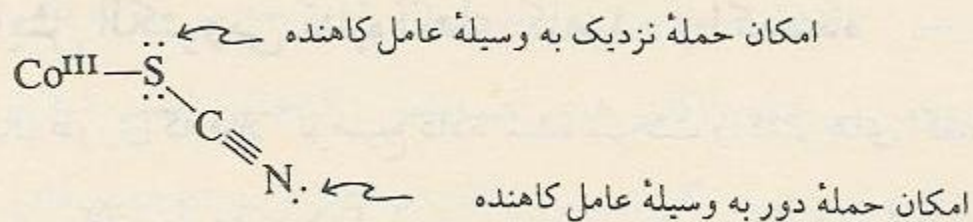
یون آزید ( $N_3^-$ ) بهتر از تیوسیانات می تواند به صورت پُل (شکل ۴-۱۹) بین کاتیون های اکسنده و کاهنده قرار گیرد.



شکل (۴-۱۹):

قرار گرفتن لیگاند  $NCS^-$  بین دو کاتیون اکسنده و کاهنده به سادگی یون آزید صورت نمی گیرد و احتیاج به توضیحاتی دارد که در زیر به آنها اشاره خواهد شد: در صورتی که لیگاند  $NCS^-$  در کمپلکس  $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$  از ناحیه گوگرد به عامل اکسنده ( $Co^{3+}$ ) متصل شود، با توجه به شکل (۴-۲۰) به علت وجود زوج الکترون ناپیوندی روی گوگرد، سیستم از حالت مستقیم به صورت زاویه دار تبدیل می شود.



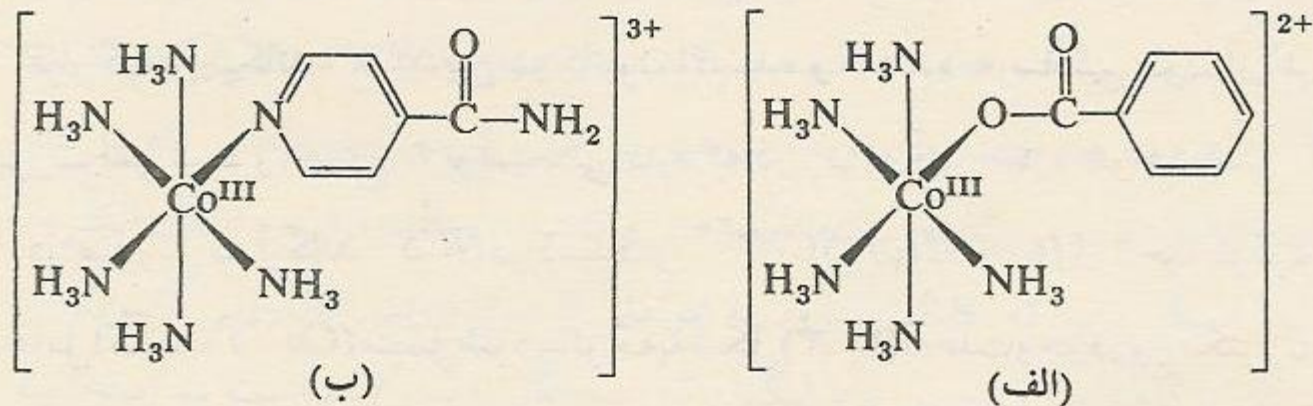


شکل (۴-۲۰):

برای تشکیل ترکیب واسطه‌ای، با توجه به شکل (۴-۲۰)، این لیگاند می‌تواند از دو ناحیه به عامل کاهنده متصل شود. ۱- نیتروژن: سرعت واکنش اکسایشی-کاهش‌ی در این حالت ( $K_f = 1/9 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) نزدیک به حالتی است که از لیگاند آزید ( $K_f = 3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) به عنوان عامل پُلساز استفاده می‌شود. ۲- گوگرد: سرعت واکنش در این شرایط ( $K_f = 8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) کاملاً نزدیک به حالتی است که در آن لیگاند از محل دور (اتم نیتروژن) به کاتیون کاهنده متصل می‌شود. در نتیجه کاتیون کاهنده از دو طریق می‌تواند به لیگاند  $\text{NCS}^-$  متصل شود: یکی حمله نزدیک (اتم گوگرد)؛ دیگری حمله دور (اتم نیتروژن). هر دو حالت، با سرعت تقریباً یکسانی، مخصوصاً زمانی که از کاتیون  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  به عنوان عامل کاهنده استفاده می‌شود، صورت می‌گیرند.

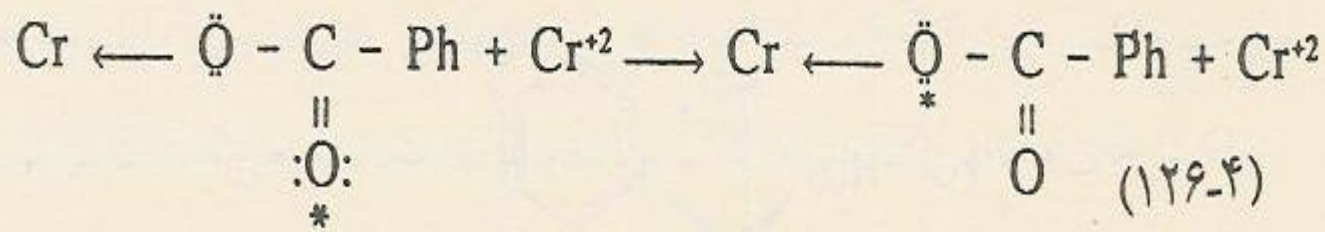
مطالعه گروه‌های پُلساز آلی مثل گروه‌های کربوکسیل دار (شکل ۴-۲۱، الف) و آمین دار (شکل ۴-۲۱، ب) در واکنش‌های اکسایشی - کاهش‌ی که از طریق مکانیسم قشر داخلی صورت می‌گیرند، نشان می‌دهد که سرعت واکنش به عوامل زیر بستگی دارد:

۱- اثر فضایی و ساختار الکتریکی لیگاند برای هدایت الکترون. ۲- انتخاب حمله دور یا نزدیک عامل کاهنده به لیگاند پُلساز.



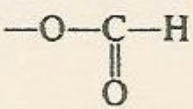
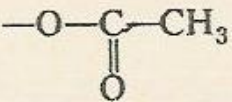
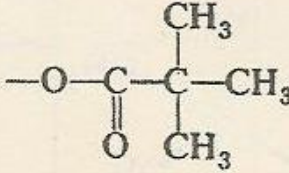
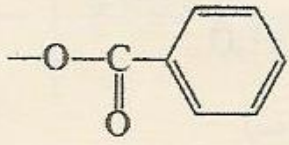
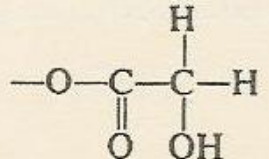
شکل (۴-۲۱)

بررسی مکانیسم واکنش کمپلکس‌های کربوکسیلات نشان می‌دهد که اولاً، رابطه سرعت این واکنش‌ها از مرتبه دو می‌باشد. ثانیاً، همان طوری که به وسیله واکنش (۱۲۶-۴) نشان داده شده، عامل کاهنده به وسیله اتم اکسیژن گروه کربونیل، به گروه پُلساز متصل می‌شود (حمله دور) و هیچ ارتباطی با اکسیژن گروه کربوکسیل (حمله نزدیک) که قبلاً به کاتیون اکسنده متصل شده است، ندارد.

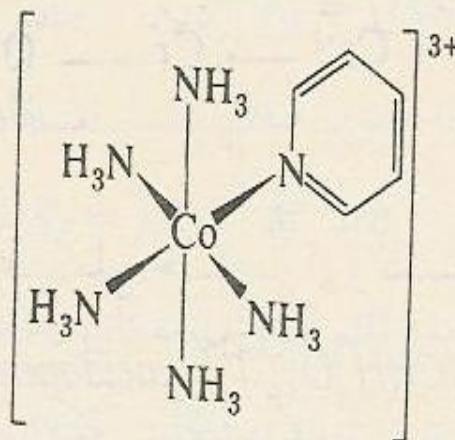


مشاهدات عملی حاصل از واکنش بین کمپلکس‌های  
 $acidopentaamminecobalt(III)$  و  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  نشان می‌دهد که هر چه  
استخلاف متصل به گروه کربونیل حجیم‌تر باشد (جدول ۳-۴)، سرعت واکنش  
اکسایشی - کاهش‌ی‌کننده می‌شود، در نتیجه ثابت می‌گردد که عامل کاهش‌دهنده از ناحیه  
اکسیژن گروه کربونیل (حمله دور) به گروه پلساز متصل می‌شود.

جدول (۳-۴): ثابت سرعت کمپلکس  $[Co(NH_3)_5L]^{+2}$  که در آن لیگاند  $L$  دارای گروه کربونیل است.

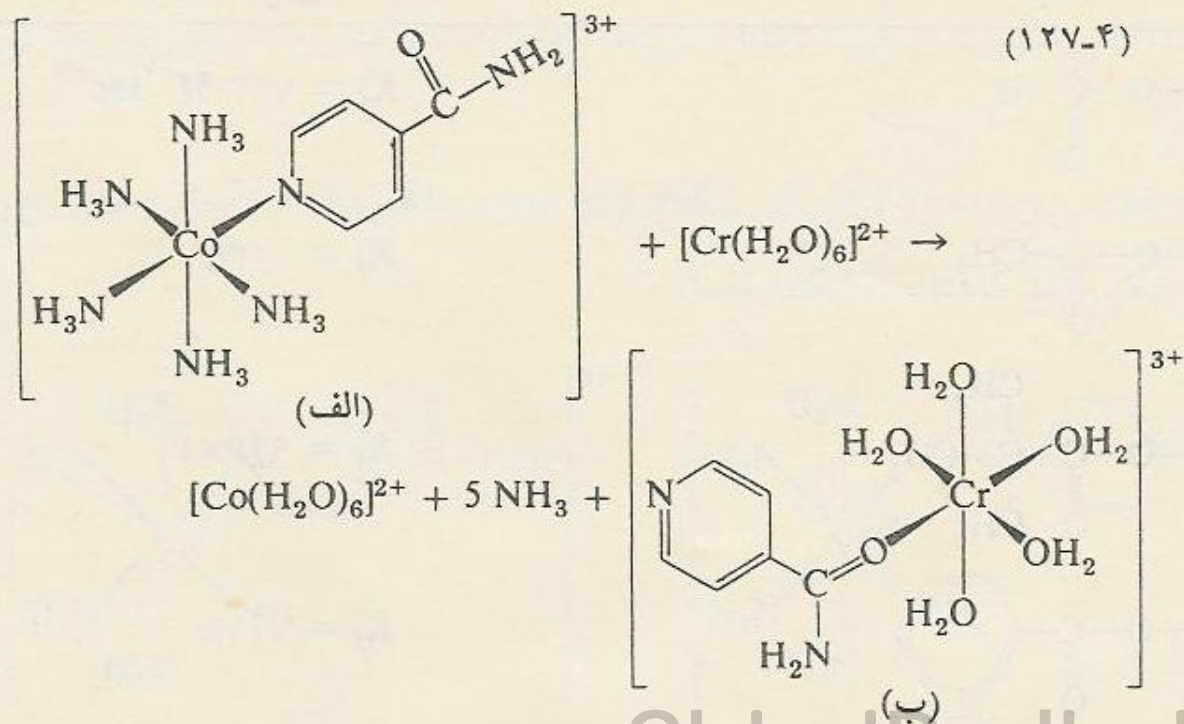
لیگاند	ثابت سرعت برای $Cr(II)$
	$K_f = 7/2 M^{-1}sec^{-1}$
	$K_f = 0/35$
	$K_f = 9/6 \times 10^{-3}$
	$K_f = 0/15$
	$K_f = 3/1$

واکنش (۱۲۷-۴) نمونه دیگری است که تأیید می‌کند عامل کاهنده از طریق حمله دور به لیگاند پُلَساز آلی که به کاتیون اکسندۀ متصل است، ارتباط برقرار می‌نماید. کمپلکس  $Pentaamminepyridinecobalt(+3)$  (شکل ۲۲-۴)، به علت نداشتن لیگاند پُلَساز با سرعت کُندی ( $K_f = 4 \times 10^{-3} M^{-1} sec^{-1}$ )، کاتیون  $Cr(II)$  را از طریق مکانیسم قشر خارجی اکسید می‌کند.



شکل (۲۲-۴):

در صورتی که کمپلکس *isonicotinamide* (ترکیب الف، واکنش ۴-۱۲۷) عمل اکسایش  $Cr(II)$  را با سرعت بالایی  $K_f = 17/4 M^{-1}sec^{-1}$  انجام می دهد و محصولی را به وجود می آورد (ترکیب ب، واکنش ۴-۱۲۷) که در آن لیگاند پلساز از ناحیه کربونیل به  $Cr(III)$  متصل می شود.



از آنچه گذشت چنین نتیجه می شود که لیگاند پُلساز در واکنش هایی که مکانیسم آنها از طریق قشر داخلی صورت می گیرد، دو وظیفه عمده زیر را انجام می دهد:

۱- یونهای فلزی را به هم نزدیک می کند و باعث پایداری ترکیب واسطه‌ای می شود (اثر ترمودینامیکی). ۲- به عنوان عامل واسطه‌ای، به انتقال الکترون کمک می کند (اثر سینتیکی). به همین دلیل و نیز با توجه به شواهد موجود در جدول (۴-۴) سرعت واکنش هایی که مکانیسم آنها از طریق قشر داخلی صورت می گیرند، سریعتر از واکنش های مشابهی هستند که مکانیسم آنها از طریق قشر خارجی هدایت می شود.



جدول (۴-۴): سرعت نسبی کاهش کمپلکس‌های آزید و تیوسیانات در  $25^{\circ}\text{C}$ .

عامل اکسنده	واکنشگر	$K_{N_3^-} / K_{NCS^-}$	نوع واکنش
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$10^4$	قشر داخلی
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$	$\text{V}^{2+}$	۲۷	تعیین نشده
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\geq 3 \times 10^3$	قشر داخلی
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$	$\text{Cr}(\text{bipy})_3^{2+}$	۴	قشر خارجی
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$4 \times 10^4$	قشر داخلی

## گُستَن ترکیب واسطه‌ای

همان طوری که قبلاً" بحث شد، سرعت واکنش‌هایی که مکانیسم آنها از طریق قشر داخلی صورت می‌گیرند، از نوع مرتبهٔ دو می‌باشد. برای آنها دو حالت مختلف ممکن است پیش بیاید:

۱-  $K_3 \gg K_2$  : در این حالت تشکیل ترکیب واسطه‌ای، مرحلهٔ تعیین‌کنندهٔ سرعت واکنش می‌باشد.

۲-  $K_3 \ll K_2$  : در این حالت شکستن ترکیب واسطه‌ای بعد از انتقال الکترون، مرحلهٔ تعیین‌کنندهٔ سرعت واکنش می‌باشد.

$$Rate_f = KK_3[Ox - X][Red]$$

$$K_f = KK_3$$

در نتیجه:

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

برای بررسی حالت دوم: از کمپلکس‌های  $Ru(III) - nicotinamide$  استفاده می‌شود.

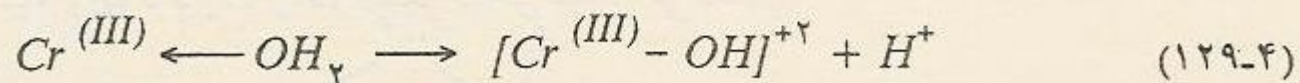
در واکنش اکسایشی - کاهش‌ی که بین کمپلکس‌های پنتاآمین ایزونیکوتین آمید روتنیم (+۳) و  $Cr(II)$  صورت می‌گیرد، مرحله تشکیل ترکیب واسطه‌ای و انتقال الکترون به سرعت انجام می‌شود. در صورتی که ترکیب واسطه‌ای (ترکیب الف واکنش ۱۲۸-۴) بسیار پایدار و از طریق انتخاب سه مسیر مختلف که در زیر به آنها اشاره خواهد شد به مواد حاصل، یعنی  $[Ru(H_3N)_5(isoamide)]^{2+}$  و  $Cr(III)$  تجزیه می‌شود.



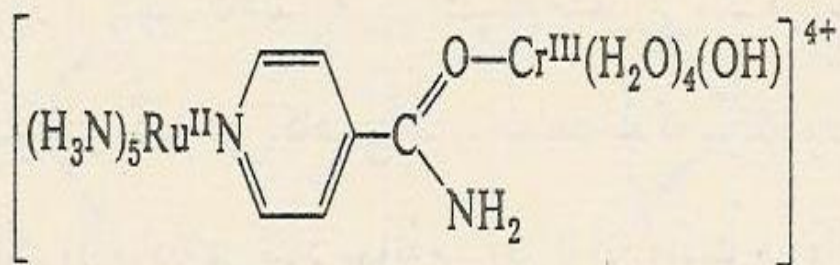
علت پایداری ترکیب واسطه‌ای را می‌توان به دلیل بی‌اثر بودن کاتیون‌های  $Ru(II)$  و  $Cr(III)$  نسبت به واکنش‌های استخلافی دانست. زیرا، در این شرایط تجزیه ترکیب واسطه‌ای و تشکیل محصولات واکنش به آهستگی صورت می‌گیرد.

۱- در مسیری که ثابت سرعت آن  $K_0$  است کمپلکس واسطه‌ای، به طور خود به خود از ناحیه  $Cr(III)-O$  گسسته شده و به مواد حاصل تبدیل می‌شود.

۲- در این مسیر ثابت سرعت واکنش ( $K_1$ ) نسبت عکس با غلظت  $[H^+]$  محیط دارد، زیرا  $Cr(III)$  موجود در ترکیب واسطه‌ای به علت داشتن خصلت اسیدی می‌تواند آب متصل به خود را به صورت واکنش (۴-۱۲۹) تجزیه نماید.



در نتیجه ترکیب واسطه‌ای به شکل (۲۳-۴) تبدیل می‌شود.

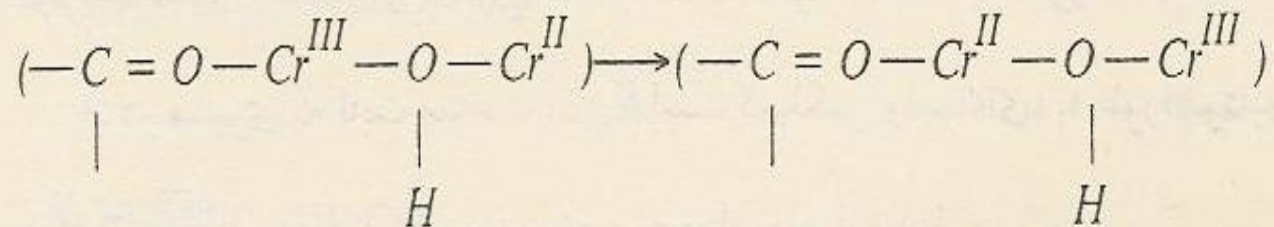


شکل (۲۳-۴):

ترکیب شکل (۲۳-۴) که غلظت آن با افزایش  $[\text{OH}^-]$  محیط زیاد می‌شود، بعداً

به مواد حاصل تجزیه می‌شود.



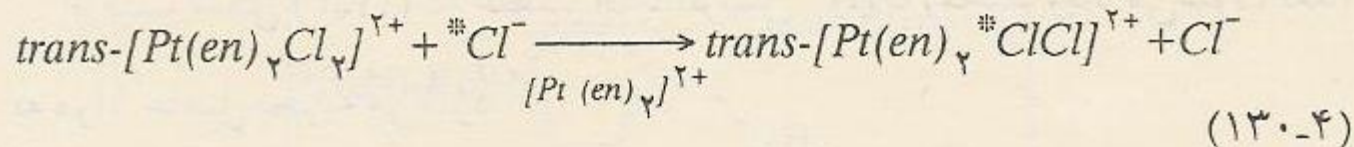


در نتیجه  $Cr(III)$  ترکیب واسطه‌ای به  $Cr(II)$  که در واکنش‌های استخلافی به صورت فعال عمل می‌کند، تبدیل می‌شود. به همین دلیل، ترکیب واسطه‌ای به راحتی از ناحیه اتصال بین  $Cr(II)$  و اکسیژن گسسته شده، تبدیل به مواد حاصل می‌شود. سرعت واکنش در این شرایط به علت وجود کاتالیزور  $Cr(II)$  که به صورت آزاد در محیط وجود دارد، از دو مسیر دیگر بیشتر می‌باشد.



## انتقالات دو الکترونی

در واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی که تا به حال مورد بررسی قرار گرفته‌اند، تنها یک الکترون از کاتیون کاهنده به یون اکسنده منتقل می‌شد. در اینجا به نوع دیگری از واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی اشاره خواهد شد که بین کاتیون کاهنده و یون اکسنده دو الکترون مبادله می‌شود. نمونه معروفی از این واکنش‌ها، واکنش استخلافی است که به کمک کاتالیزور  $Pt^{2+}$  صورت می‌گیرد.



معادله سرعت واکنش (130-4) به صورت رابطه (131-4) بیان می‌شود.

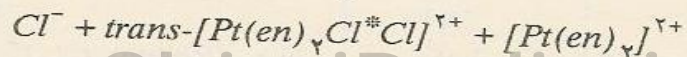
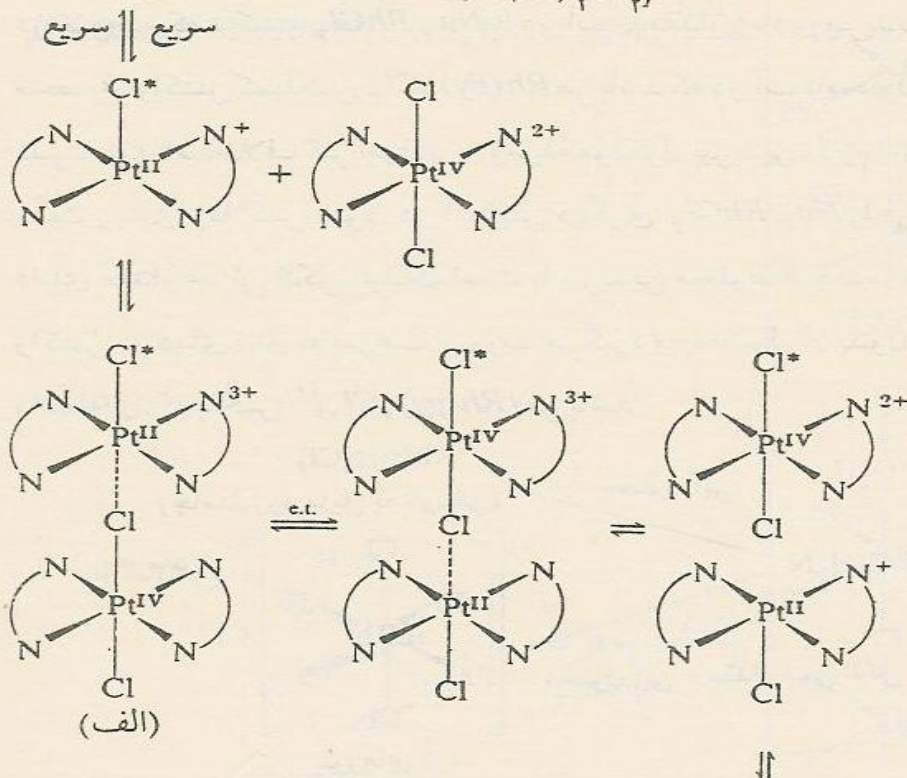
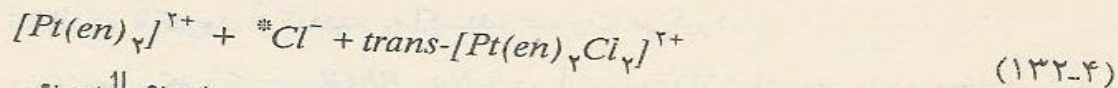
$$Rate_f = K[Pt(II)][Pt(IV)][{}^{*}Cl^{-}] \quad (131-4)$$

این واکنش طی مراحل زیر انجام می شود:

۱. آنیون آزاد  $Cl^-$  در یک واکنش سریع وارد حوزه داخلی کمپلکس  $[Pt(en)_2]^{2+}$  می گردد، در نتیجه کاتیون  $[Pt(en)_2Cl]^+$  با عدد کوئوردیناسیون ۵ تشکیل می شود.

۲. کمپلکس های  $[Pt(en)_2Cl]^+$  و  $[Pt(en)_2Cl_2]^{2+}$  از طریق حوزه داخلی به وسیله پُل کُلر به هم متصل می شوند، در نتیجه ترکیب واسطه ای تشکیل می گردد که در آن کاتیون های پلاتین  $Pt(IV)$  و  $Pt(II)$  دارای آرایش هندسی مشابهی می باشند.

۳. در این مرحله دو الکترون از اوربیتال‌های مولکولی  $\sigma^*$  از طریق پُل گُلاز کاتیون کاهنده به یون اکسنده هدایت می‌شود، در صورتی که لیگاند پُل در جهت عکس از اکسنده به کاهنده منتقل می‌گردد.



دلائل زیر صحت مکانیسم (۴-۱۳۲) را تأیید می‌کنند:

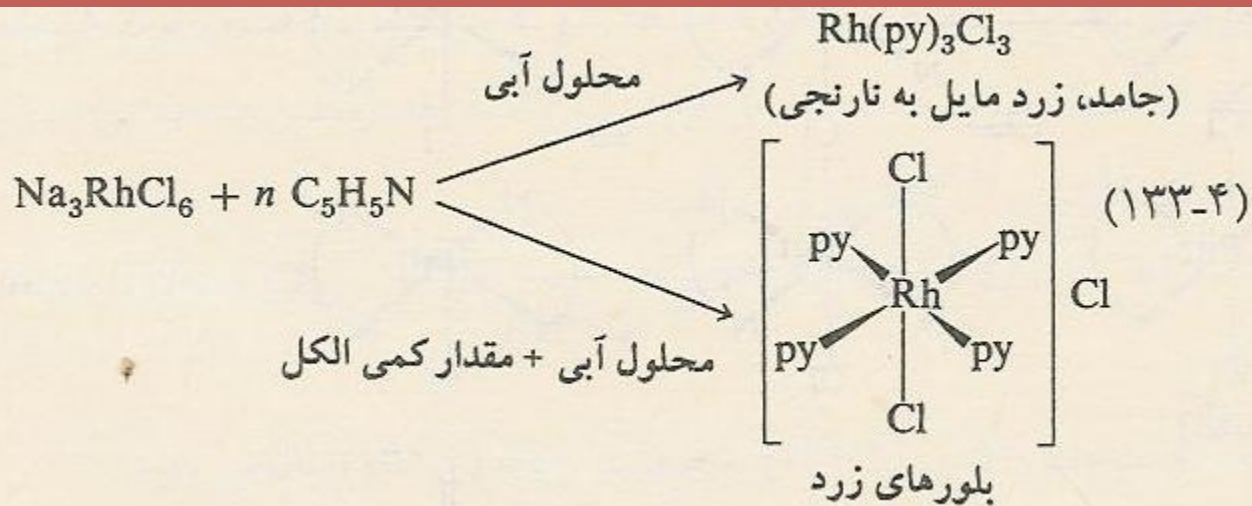
۱- وجود  $Cl^-$  در حوزة داخلی کمپلکس.

۲- در صورتی که برای تهیه کمپلکس  $Pt^{4+}$  به جای لیگاند اتیلن دی آمین  $(H_2NCH_2CH_2NH_2)$  از لیگاند تتراامیل اتیلن دی آمین  $(Me_2NC_2H_4NMe_2)$

استفاده شود، به علت حجیم بودن لیگاند، کمپلکس  $Pt(II)$  نمی‌تواند به ترکیب  $Pt(IV)$  نزدیک گردد، در نتیجه ترکیب واسطه‌ای مشابه ساختار (الف) از مکانیسم (۴-۱۳۲) تشکیل نمی‌شود.

واکنش (۴-۱۳۳) نمونه دیگری از واکنش‌های اکسایشی-کاهشی می‌باشد که با انتقال دو الکترون از کاهنده به اکسنده صورت می‌گیرد.

در صورتی که ترکیب  $Na_3RhCl_6$  را در آب با مقدار زیادی پیریدین مخلوط کنیم، محصول واکنش کمپلکس  $Rh(Py)_3Cl_3$  می‌باشد که در آب نامحلول است. به همین دلیل، برای استخلاف کُلر چهارم به وسیله مولکول پیریدین، لازم است محلول برای مدت زیادی رفلاکس شود. در آزمایش دیگری  $Na_3RhCl_6$  را در محلول آبی که دارای مقدار جزئی الکل اتیلیک است با پیریدین مخلوط گردیده، مشاهده شد که واکنش در دمای اتاق به سرعت صورت می‌گیرد و محصول آن بدون مشاهده ترکیب واسطه‌ای، کمپلکس  $[Rh(py)_4Cl_2]^+$  می‌باشد.



بررسی بیشتر سنتز ترکیب  $[\text{Rh}(\text{py})_4\text{Cl}_2]^+$  نشان می‌دهد که این کمپلکس با یک مکانیسم کاملاً مشابه با مکانیسم واکنش اکسایشی - کاهش  $\text{Pt(II)-Pt(IV)}$

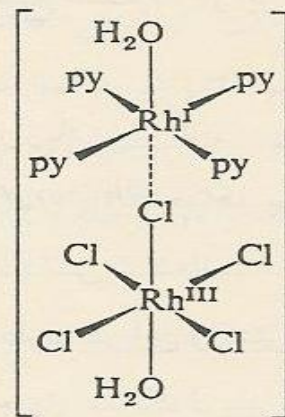
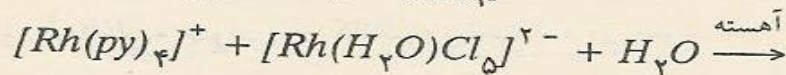
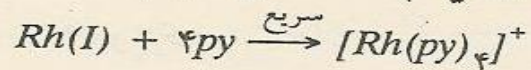
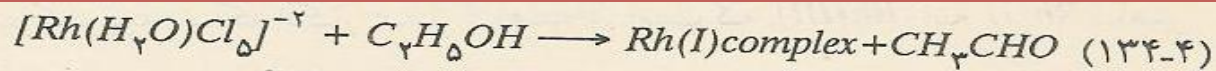
تهیه می‌شود.

در زیر به مراحل مختلف این مکانیسم اشاره خواهد شد:

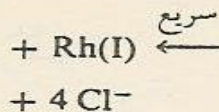
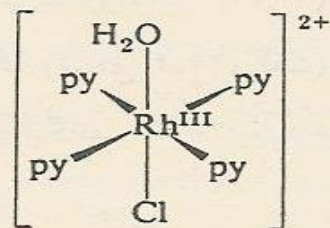
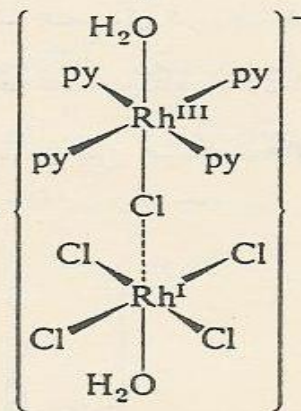
۱-  $Rh(III)$  به وسیلهٔ الکل به  $Rh(I)$  کاهش می‌یابد.

۲-  $Rh(I)$  به وسیلهٔ یک واکنش سریع با لیگاند پیریدین که به مقدار اضافی در محیط وجود دارد، ترکیب می‌شود. کمپلکس  $[Rh(py)_4]^+$  نیز مانند سیستم هم

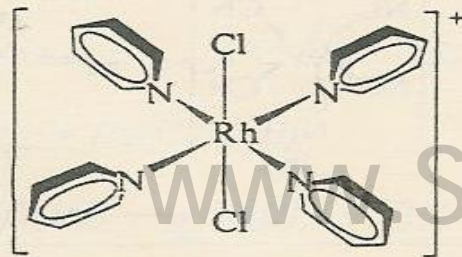
الکترون خود، یعنی:  $[Pt(II) - Pt(IV)]$  با کمپلکس  $[Rh(H_2O)_5Cl]^{-2}$ ، ترکیب واسطه‌ای تشکیل می‌دهد که در آن کاتیون‌های رودیم  $[Rh(III) - Rh(I)]$  دارای آرایش هندسی مشابهی می‌باشند.



سریع



سریع  $\begin{matrix} -H_2O \\ +Cl^- \end{matrix}$

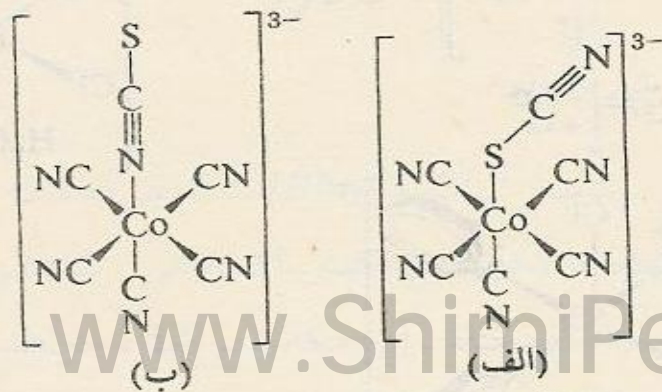


www.ShimiPedia.ir



چون هیچ اثری از تشکیل ترکیب  $[Rh(py)_3Cl_3]$  در مکانیسم (۴-۱۳۴) دیده نمی شود، می توان نتیجه گرفت که در اینجا از الکل به عنوان عامل انحلال کمپلکس  $Rh(py)_3Cl_3$  استفاده نشده، تا این ترکیب بتواند در یک واکنش استخلافی دیگر شرکت کند؛ بلکه الکل عامل کاهنده ای است که  $Rh(III)$  را به  $Rh(I)$  کاهش می دهد و خود به استالدئید اکسیده می شود. لازم به توضیح است که در این واکنش از  $Rh(I)$  به عنوان یک کاتالیزور استفاده می شود.

اگر در حضور الکل ترکیب  $[Rh(SCN)_6]^{3-}$  با مقدار زیادی پیریدین در محلول آبی ترکیب شود، محصول واکنش تنها کمپلکس  $[Rh(py)_4(SCN)_2]^{3-}$  خواهد بود که در آن گروه‌های تیوسیانات از طریق گوگرد با رودیم کوئوردینانس شده‌اند. به علت ممانعت فضایی زیادی که بین  $NCS^-$  و پیریدین وجود دارد، در این واکنش ایزومر ترانس  $[Rh(py)_4(SCN)_2]^{3-}$  تشکیل نمی‌شود؛ زیرا چهار مولکول پیریدین در کمپلکس  $[Rh(py)_4(SCN)_2]^{3-}$  نمی‌توانند به طور مسطح در یک صفحه، اطراف یون  $Rh(III)$  قرار بگیرند؛ بلکه این لیگاندها به صورت عمودی در اطراف یون مرکزی قرار می‌گیرند (واکنش ۴-۱۳۴). در ضمن با توجه به خمیده بودن ایزومر پیوندی  $M-SCN$  (شکل ۴-۲۴، الف) دافعه فضایی زیادی بین مولکول‌های غیر مسطح پیریدین و لیگاند  $NCS^-$  ایجاد می‌شود.



شکل (۴-۲۴):

## واکنشهای مکمل :

واکنش اکسایشی-کاهشی که در آن تغییر حالت اکسایش  
کاهنده برابر با کاهش اکسنده باشد به واکنش مکمل  
معروف می باشد.



# واکنش‌های غیر مکمل:

واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی که از تعریف واکنش‌های مکمل پیروی نمی‌کنند بنام واکنش‌های غیر مکمل معروف می‌باشند.



## معرفی واکنشهای استخلافی:

در واکنشهای استخلافی یک پیوند شکسته شده و به جای آن پیوند جدیدی تشکیل می شود.



# واکنشهای استخلافی در کمپلکسهای مسطح مربعی:

برای مطالعه واکنشهای استخلافی در کمپلکسهای  
مسطح مربعی با توجه به دلایل زیر غالباً از  
ترکیبات  $Pt(II)$  استفاده می شود.



# واکنشهای استخلافی در کمپلکسهای مسطح مربعی:

۱- پایداری آن در حالت اکسایش +۲

۲- همیشه دارای آرایش مسطح مربعی می باشد.

۳- کمپلکسهای آن با سرعت کندتری در واکنشهای  
استخلافی شرکت می کنند.



مکانیسم عمومی برای واکنشهای استخلافی در کمپلکسهای مسطح مربعی:



$$\frac{-d[ML_3X]}{dt} = (K_s + K_y[Y])[ML_3Y]$$



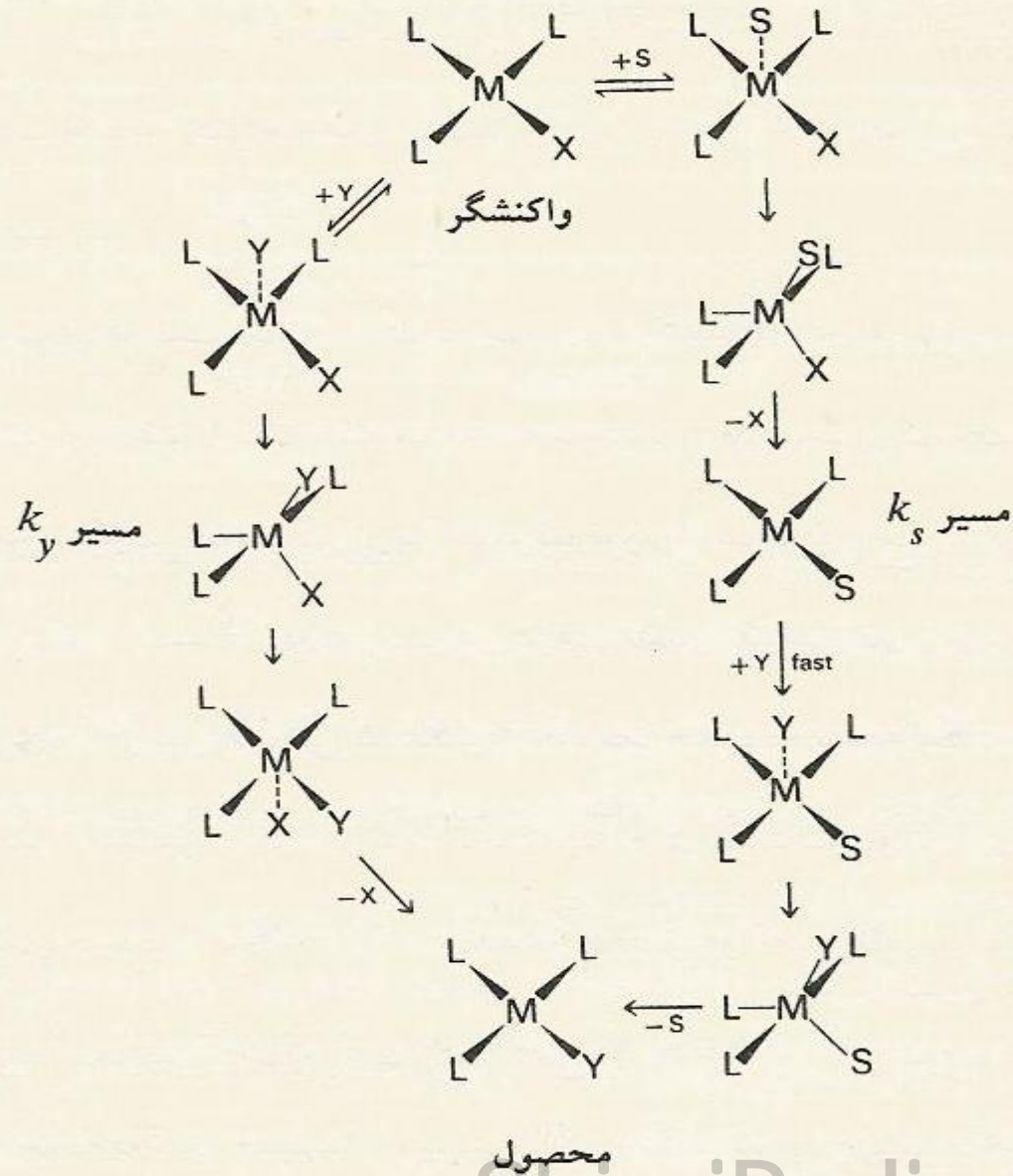
شواهد زیر ثابت میکنند که هر دو مسیر به وسیله  
یک مکانیسم از نوع A هدایت می شوند.

۱- تشکیل ترکیب حالت گذار با عدد کئوردیناسیون پنج:

۲- بررسی قانون سرعت واکنش

۳- ماهیت دو مسیر واکنش ( $K_s$  و  $K_y$ )





www.ShimiPedia.ir

مکانیسم اضافی برای واکنش های یک استخلافی کمپلکس های مسطح مربعی .

شواهد زیر ثابت می کنند که هر دو مسیر بوسیله مکانیسم از نوع A هدایت میشوند.

■ تشکیل ترکیب حالت گذار با عدد کئوردیناسیون پنج

■ بررسی قانون سرعت واکنش

■ ماهیت دو مسیر واکنش ( $K_y, K_s$ )

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

# عوامل موثر بر فعالیت واکنشهای استخلافی در کمپلکسهای Pt(II):

لیگاندهایی که به صورت ترانس با لیگاند ترک کننده قرار می گیرند.

لیگاندهایی که به صورت سیس با لیگاند ترک کننده قرار می گیرند.

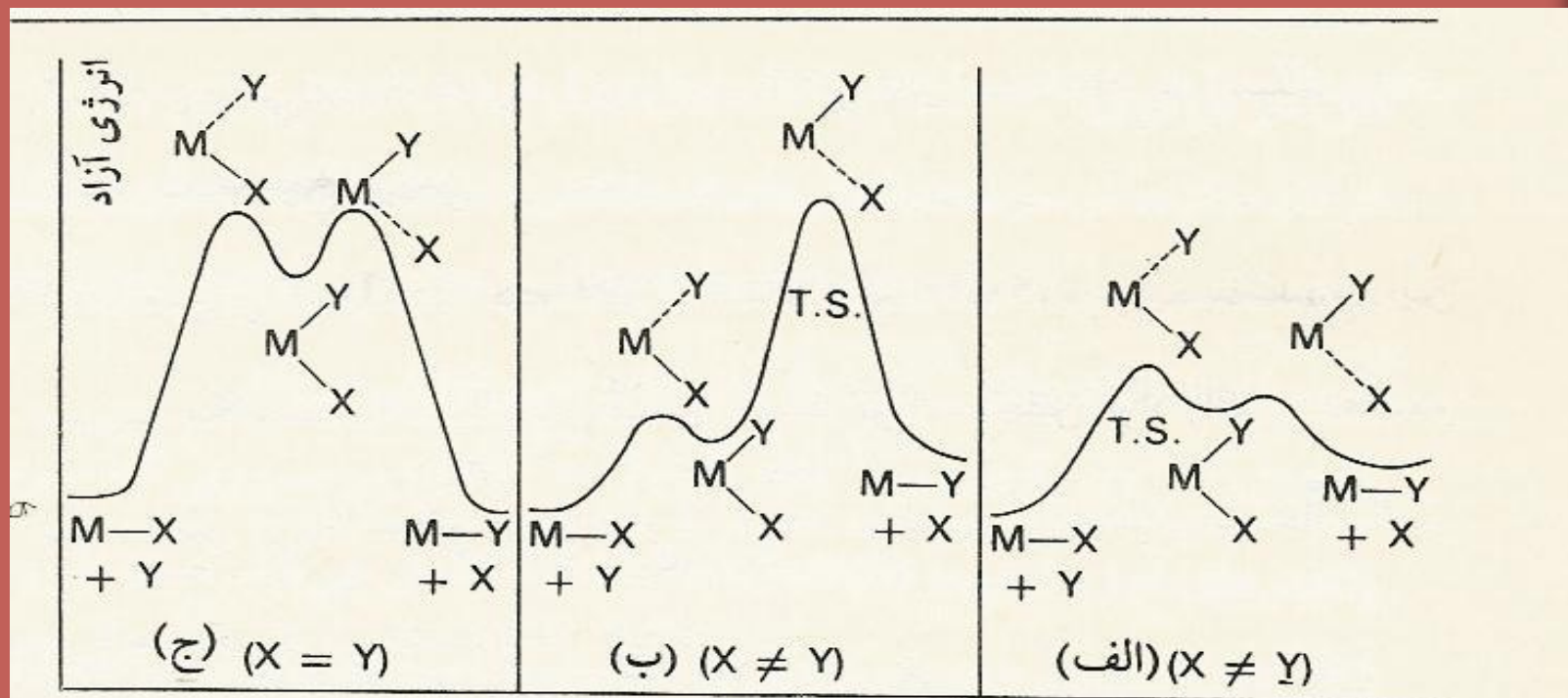
# عوامل موثر بر فعالیت واکنش‌های استخلافی در کمپلکس‌های Pt(II):

■ نوع لیگاند ترک کننده

■ نوع فلز مرکزی



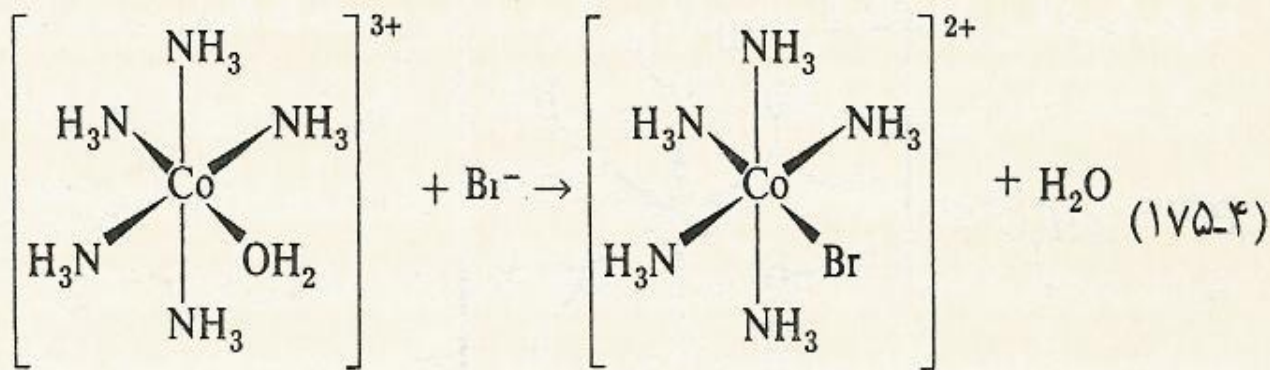
# بررسی نمودارهای انرژی برای واکنشهای استخلافی در کمپلکسهای مسطح مربعی:



شکل (۴-۳۶): نمودارهای انرژی برای واکنشهای استخلافی کمپلکسهای مسطح مربعی.

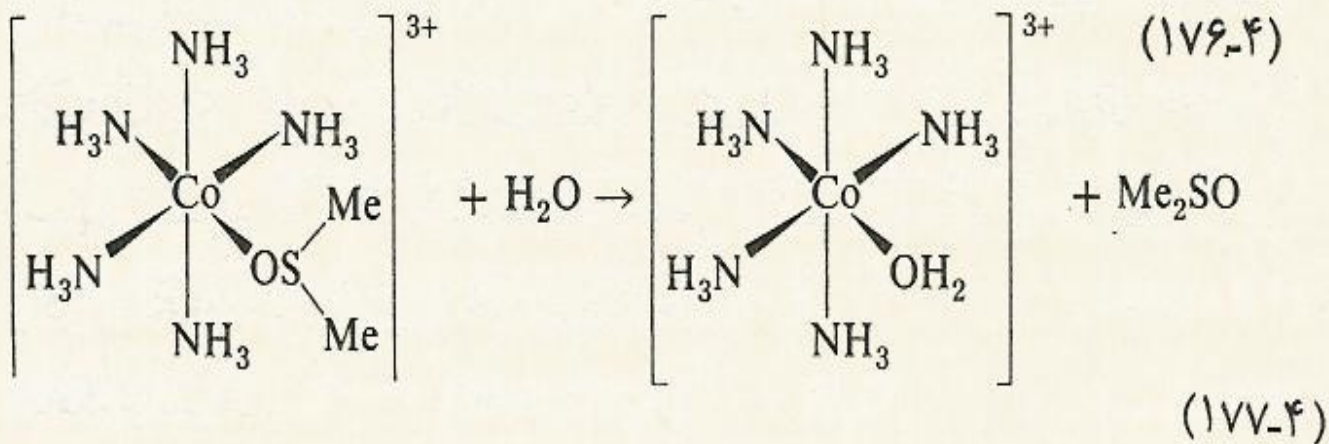
# واکنشهای استخلافی در کمپلکسهای هشت وجهی:

۱- مبادله مولکول حلال کئوردینانس شده (آب)



# واکنشهای استخلافی در کمپلکسهای هشت وجهی:

## ۲- واکنشهای حلال کافت:





# مکانیسم مبادله آب:

■ مکانیسم D: یون آب پوشیده در مرحله تعیین کننده سرعت واکنش یک مولکول آب از دست داده تبدیل به ترکیب واسطه ای با عدد کئوردیناسیون ۵ میشود.

■ مکانیسم A: تبدیل به ترکیب واسطه ای با عدد کئوردیناسیون ۷ میشود.

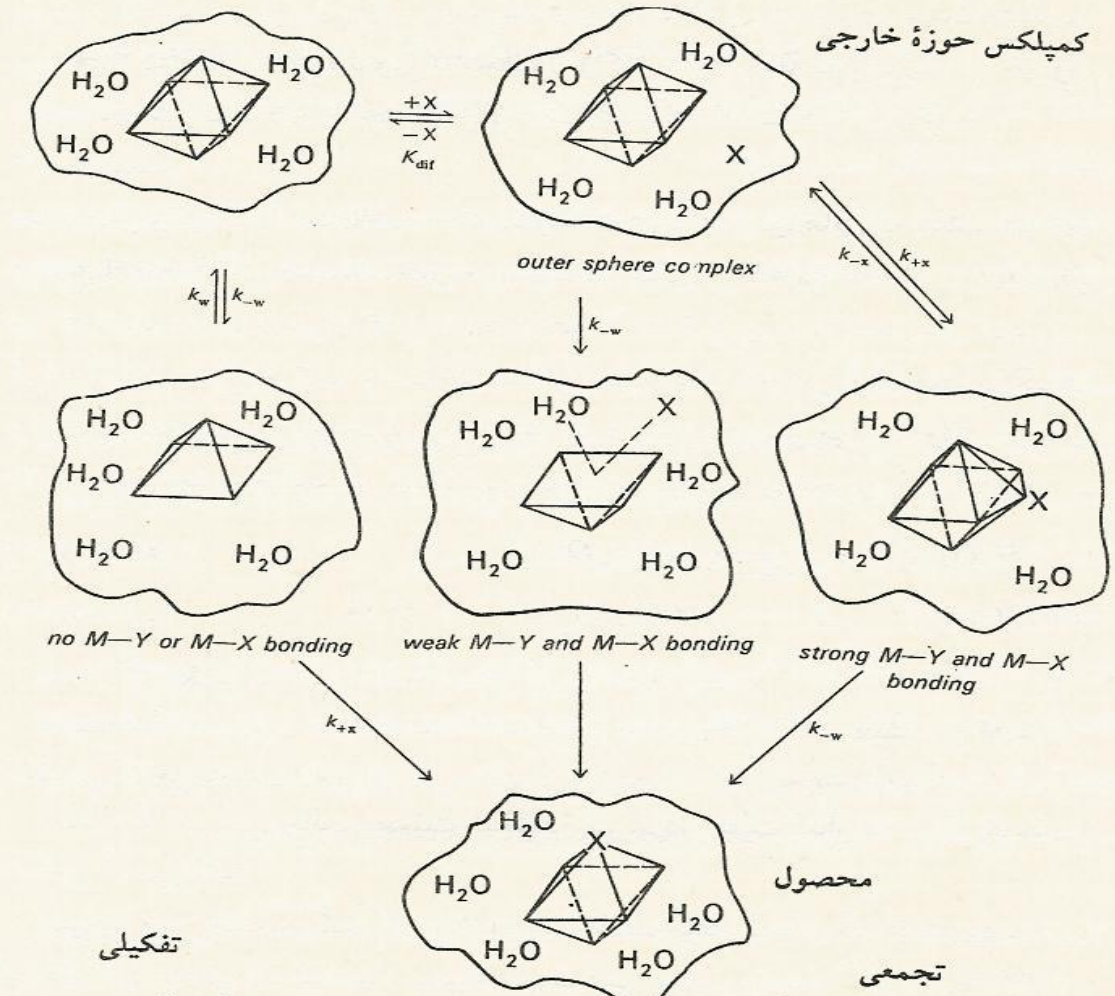


# مکانیسم مبادله آب:

■ مکانیسم  $I_a$ : قبل از اینکه پیوند کامل شکسته شود تشکیل پیوند تا حدی صورت گرفته است.

۱- مکانیسم  $I_a$ : اهمیت تشکیل پیوند در حالت گذار بیشتر از اهمیت شکستن آن می باشد.

۲- مکانیسم  $I_h$ : اهمیت شکستن پیوند در حالت گذار بیشتر از اهمیت تشکیل آن می باشد.



$$K_f = \frac{k_w k_x}{k_w [H_4O] + k_x [X^-]}$$

$$K_f = K_{dif} \frac{k_x k_w}{k_x + k_w}$$

شکل (۴-۳۸): مکانیسم واکنش استخلافی در آرایش هشت وجهی. رابطه سرعت برای استخلاف مولکول آب فسر کوئوردیناسیون. برای هر کدام از مکانیسم‌های بالا از رابطه  $Rate = K_{obs} [complex] [X]$  به دست می‌آید. در این شکل  $Y = H_4O$  نماینده لیگاند ترک کننده می‌باشد.

عوامل موثر بر استخلاف آب کئوردینانس شده:

■ شعاع کاتیون

■ بار یون مرکزی

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



فلزات را از نظر سرعت مبادله  
آب کئوردینانس شده به ۴ دسته  
تقسیم می شوند.

# نظریه میدان بلور:

جدول (۴-۱۰): انرژی پایداری میدان بلور (برحسب  $\Delta_0$ ) برای کمپلکس اولیه (هشت وجهی) و کمپلکس فعال شده (هرم مربع القاعده). در اینجا مکانیسم واکنش از نوع  $D$  می باشد (هرم مربع القاعده  $\rightarrow$  هشت وجهی)

مشارکت در $E_d$	هرم مربع القاعده	هشت وجهی	آرایش الکترونی
۰	۰	۰	$d^0$
-۰/۰۵۷	۰/۴۵۷	۰/۴۰۰	$d^1$
-۰/۱۱۴	۰/۹۱۴	۰/۸۰۰	$d^2$
۰/۲۰۰	۱/۰۰۰	۱/۲۰۰	$d^3$
-۰/۳۱۴	۰/۹۱۴	۰/۶۰۰	$d^4$ (تیراسپین)
۰/۱۴۳	۱/۴۵۷	۱/۶۰۰	$d^4$ (کم اسپین)
۰	۰	۰	$d^5$ (تیراسپین)
۰/۰۸۶	۱/۹۱۴	۲/۰۰۰	$d^5$ (کم اسپین)
-۰/۰۵۷	۰/۴۵۷	۰/۴۰۰	$d^6$ (تیراسپین)
۰/۴۰۰	۲/۰۰۰	۲/۴۰۰	$d^6$ (کم اسپین)
-۰/۱۱۴	۰/۹۱۴	۰/۸۰۰	$d^7$ (تیراسپین)
-۰/۱۱۴	۱/۹۱۴	۱/۸۰۰	$d^7$ (کم اسپین)
۰/۲۰۰	۱/۰۰۰	۱/۲۰۰	$d^8$
-۰/۳۱۴	۰/۹۱۴	۰/۶۰۰	$d^9$
۰	۰	۰	$d^{10}$

در صورتی که مکانیسم واکنش از نوع  $A$  باشد، لیگاند وارد شونده با کمپلکس اولیه تشکیل کمپلکس فعال شده‌ای با عدد کوئوردیناسیون هفت را می‌دهد. آرایش هندسی برای کمپلکس فعال شده به صورت دوهرمی مخمس القاعده در نظر گرفته می‌شود. در این شرایط نیز می‌توان به راحتی اختلاف انرژی بین کمپلکس اولیه (هشت وجهی) و کمپلکس فعال شده را برای آرایشهای الکترونی مختلف ( $d^n$ ) محاسبه نمود. اطلاعات به دست آمده از این طریق در جدول (۴-۱۱) خلاصه شده‌اند.

جدول (۴-۱۱): انرژی پایداری میدان بلور (بر حسب  $\Delta_0$ ) برای کمپلکس اولیه (با آرایش هشت وجهی) و کمپلکس فعال شده (با آرایش دوهرمی مخمس القاعده). در اینجا مکانیسم واکنش از نوع  $A$  می باشد ( دوهرمی مخمس القاعده  $\rightarrow$  هشت وجهی).

مشارکت در $E_a$	دوهرمی مخمس القاعده	هشت وجهی	آرایش الکترونی
۰	۰	۰	$d^0$
-۰/۱۲۸	۰/۵۲۸	۰/۴۰۰	$d^1$
-۰/۲۵۶	۱/۰۵۶	۰/۸۰۰	$d^2$
۰/۴۲۶	۰/۷۷۴	۱/۲۰۰	$d^3$
۰/۱۰۷	۰/۴۹۳	۰/۶۰۰	$d^4$ (تُر اسپین)
۰/۲۹۸	۱/۳۰۲	۱/۶۰۰	$d^4$ (کم اسپین)
۰	۰	۰	$d^5$ (تُر اسپین)
۰/۱۷۰	۱/۸۳۰	۲/۰۰۰	$d^5$ (کم اسپین)
-۰/۱۲۸	۰/۵۲۸	۰/۴۰۰	$d^6$ (تُر اسپین)
۰/۸۵۲	۱/۵۴۸	۲/۴۰۰	$d^6$ (کم اسپین)
-۰/۲۵۶	۱/۰۵۶	۰/۸۰۰	$d^7$ (تُر اسپین)
۰/۵۳۴	۱/۲۶۶	۱/۸۰۰	$d^7$ (کم اسپین)
۰/۴۲۶	۰/۷۷۴	۱/۲۰۰	$d^8$
۰/۱۰۷	۰/۴۹۳	۰/۶۰۰	$d^9$
۰	۰	۰	$d^{10}$



طبقه بندی کمپلکسها با عدد کئوردیناسیون شش:

۱- کمپلکسها ی فعال

۲- کمپلکسها ی بی اثر

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)



# واکنش‌های آبکافت در شرایط اسیدی:

■ سرعت این واکنش به نوع و غلظت لیگاند ترک کننده بستگی دارد.

■ قرار گرفتن لیگاندها در محل سیس نسبت به لیگاند ترک کننده



# واکنشهای آبکافت در شرایط اسیدی:

■ از طریق مکانیسم Id انجام میشود.

■ سرعت واکنشهای آبکافت در محیط اسیدی به نوع و غلظت لیگاند وارد شونده بستگی ندارد.



# آبکافت بوسیله کاتالیزور بازی:

■ آبکافت در محیط بازی از طریق مکانیسم A یا Ia انجام میشود.

■ در مرحله تعیین کننده سرعت واکنش، کمپلکس واسطه ای با عدد کئوردیناسیون هفت تشکیل می شود.

# سنتز ترکیبات کئوردیناسیون به روش واکنشهای استخلافی:

■ تهیه کمپلکس تترا آمین کربنات (+۱) نیترات

■ تهیه کمپلکس پنتا آمین کلرو کبالت<sup>۲</sup> (+) کلرید

■ تهیه هگزا آمین کروم(III) نیترات

# پایداری ترمودینامیکی ترکیبات کئوردیناسیون:

پایداری ترمودینامیکی ترکیبات کئوردیناسیون  
معمولا بر اساس ثابت تعادل واکنش عمومی توضیح  
داده میشود:



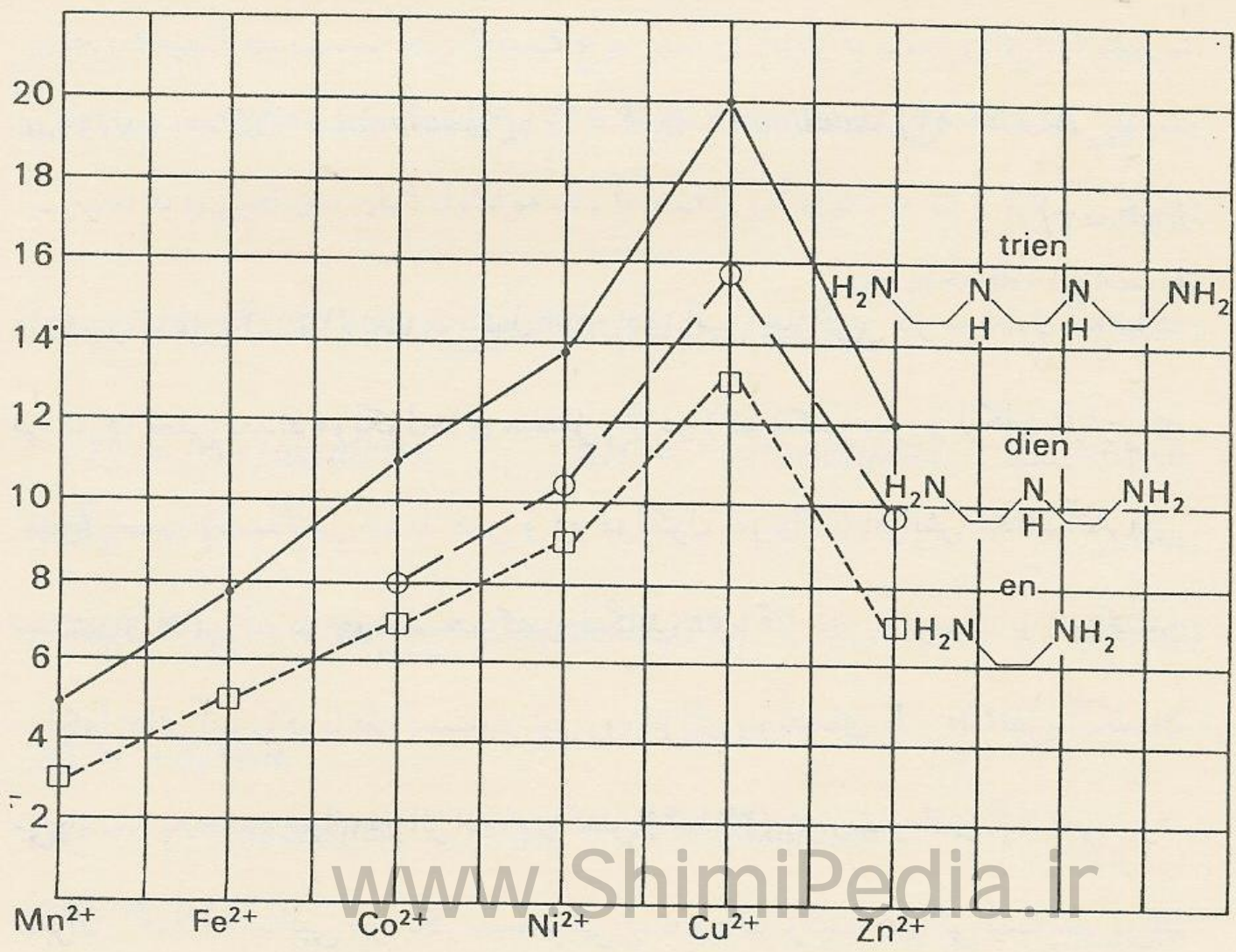
$$K = \frac{[ML^{(m-n)+}]}{[M^{m+}][L^{n-}]}$$

## اثر کی لیت:

لیگاندهای چند دندانه را که از طریق دو و یا تعداد بیشتری اتم دهنده الکترون به فلز مرکزی متصل می شوند را لیگاندهای کی لیت می نامند.

اثر کی لیت اشاره ای است به پایداری این نوع کمپلکسها نسبت به کمپلکسهای مشابهی که حلقه کی لیت ندارند.

ارتباط بین پایداری کمپلکس‌ها با تعداد حلقه‌های کی‌لیت.





# سنتز و بررسی خواص شیمیایی بعضی از ترکیبات کبالت :

ترکیبات کبالت (II) در مقابل واکنشهای استخلافی فعال هستند و در صورتی که ترکیبات کبالت (III) بی اثر می باشند.

از کبالت بر راحتی می توان ترکیبات مختلفی تهیه کرد.

# سنتز و بررسی خواص شیمیایی بعضی از ترکیبات پلاتین:

ترکیبات پلاتین (۰) دارای فعالیت کاتالیزوری می باشند.

از ترکیبات پلاتین برای بررسی و گسترش نظریه های شیمیایی مانند اثر ترانس استفاده میشود.