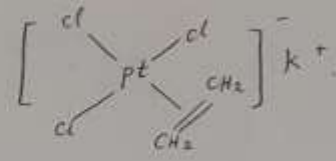
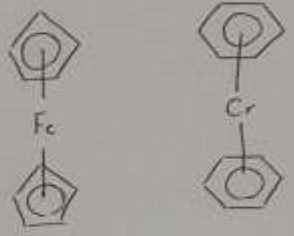
هفته اول - فصل اول

اولین ترکیبات آلی - مدرن شناخته شده

۱- نمک زیز



۲- ترکیبات ساندویچی

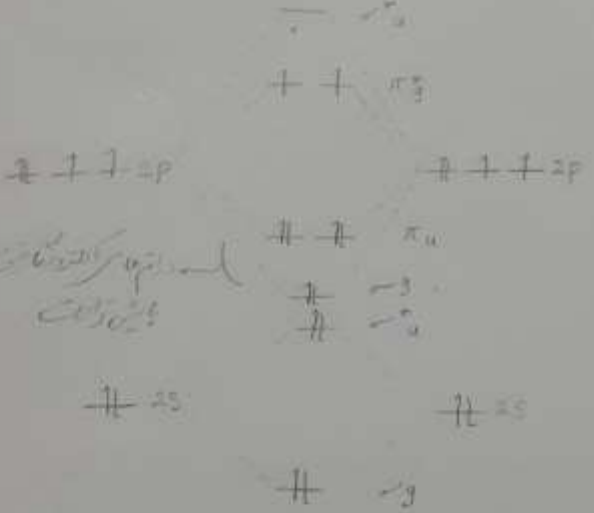


۳- کلاسترها یا خوشه‌ها

ترکیباتی هستند که بیش از دو فلز مدرن آنها وجود دارد که حداقل بین آنها یک پیوند فلزی است.
آنرا این لیگاندها به فلز متصل باشند در یک خوشه ترکیبات آلی - مدرن دسته‌بندی می‌شوند

فصل دوم

$O_2 \longleftarrow$



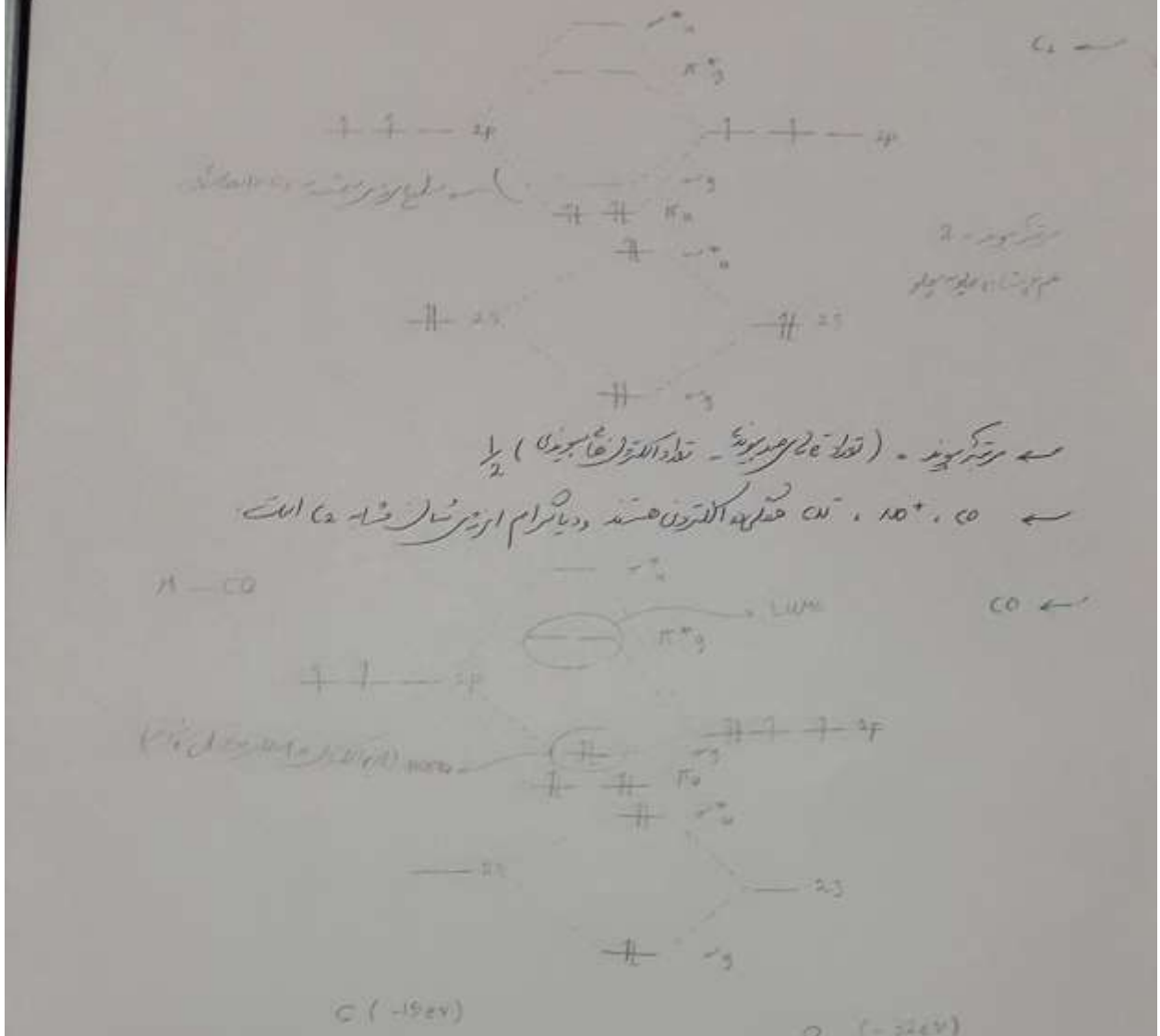
$\longleftarrow$ اتم‌های اکسیژن با پیوند سطح انرژی 2S پایین‌تر آمده و پایدار می‌شود و اختلاف انرژی تراز 2P زیاد می‌شود

$\longleftarrow$ اتم‌های C_2 ، B_2 ، Be_2 و Li_2 خوشه‌ای کمی پیوند دارند

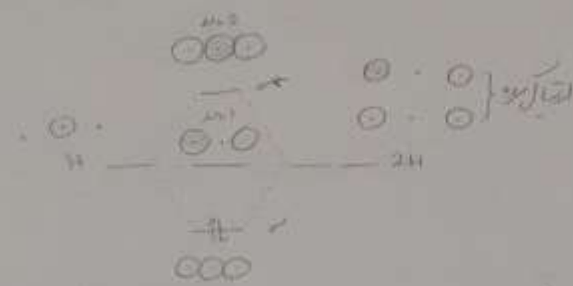
۱- تقارن

۲- انرژی

www.ShimiPedia.ir

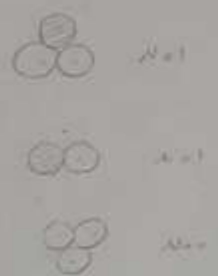


www.ShimiPedia.ir



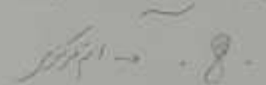
سه مرکزی [illegible] شکل [illegible] سطح انرژی پایین‌تر می‌آید

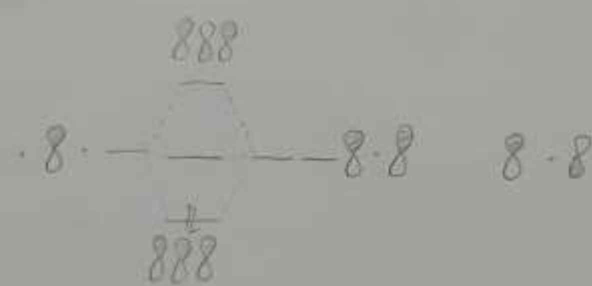
H_3^+ ساختار مثلثی [illegible] زیرا دو الکترون [illegible] دارد
[illegible] پایدارتر شده است.



C_3H_5 ←

$CH_2 = CH - CH_2$





فصل سوم . [illegible] ←

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac									

← $Cr(CO)_6$ s^1d^5

$6(Cr) + (2\times6)CO = 18e^-$

← $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Cl$

$5 + 8(Fe) + (2\times2)CO + 1 = 18e^-$

www.ShimiPedia.ir

$7+(Mn) + (5\times2)CO + 1\ Mn{-}Mn + 1e^- = 18e^-$ ← $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$

5^2d^5

الکترون دهندگی لیگاندها

1. $CH_3^-, CN^-, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H^-$ — یک الکترون یونی / دو الکترون آنیونی
2. $(\sigma,\sigma)CR_2, CH_2{=}CH_2, NH_3, H_2O, CO, PR_3$ — دو الکترون خنثی
3. $(\sigma,\sigma)CR$ — سه الکترون خنثی
4. O^{2-}, S^{2-} — دو الکترون خنثی / چهار الکترون آنیونی
5. N^{3-} — سه الکترون خنثی / شش الکترون آنیونی
6. $\eta^5\text{-}C_5H_5^-$ — پنج الکترون خنثی / شش الکترون آنیونی
7. $\eta^7\text{-}C_7H_7^+$ — هفت الکترون خنثی / شش الکترون کاتیونی
8. $\eta^3\text{-}C_3H_5^+$ — سه الکترون خنثی / دو الکترون کاتیونی
9. NO^- — یک الکترون خنثی / دو الکترون آنیونی — به صورت خمیده تشکیل می‌شود — $\bar{N}{=}O$
10. NO^+ — سه الکترون خنثی / دو الکترون کاتیونی — به صورت خطی تشکیل می‌شود

← M را بیابید

$M(CO)(CS)(PPh_3)_2Br$

$M(Br) + 2(CO) + 2(CS) + He(PR_3) + M \rightarrow M=9e^-\ \ S^2d^7\ (CO)$

www.ShimiPedia.ir

- حلقه سوم

انواع لیگاندهای تک‌دندانه - ۱

۱- σ - دهنده (NH_3 ، H_2O ، H^-)

۲- σ دهنده ، π - دهنده (Cl^- ، OH^-)

۳- σ - دهنده ، π - پذیرنده ($\underbrace{PR_3}_{\text{ناجور}}$ ، $\underbrace{CN^-}_{\pi^*}$ ، CO)

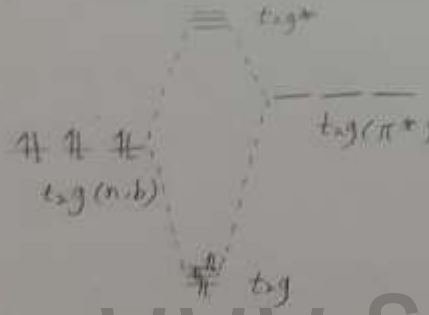
$Cr(CO)_6$ ←

CO - (σ - دهنده ، π - پذیرنده)

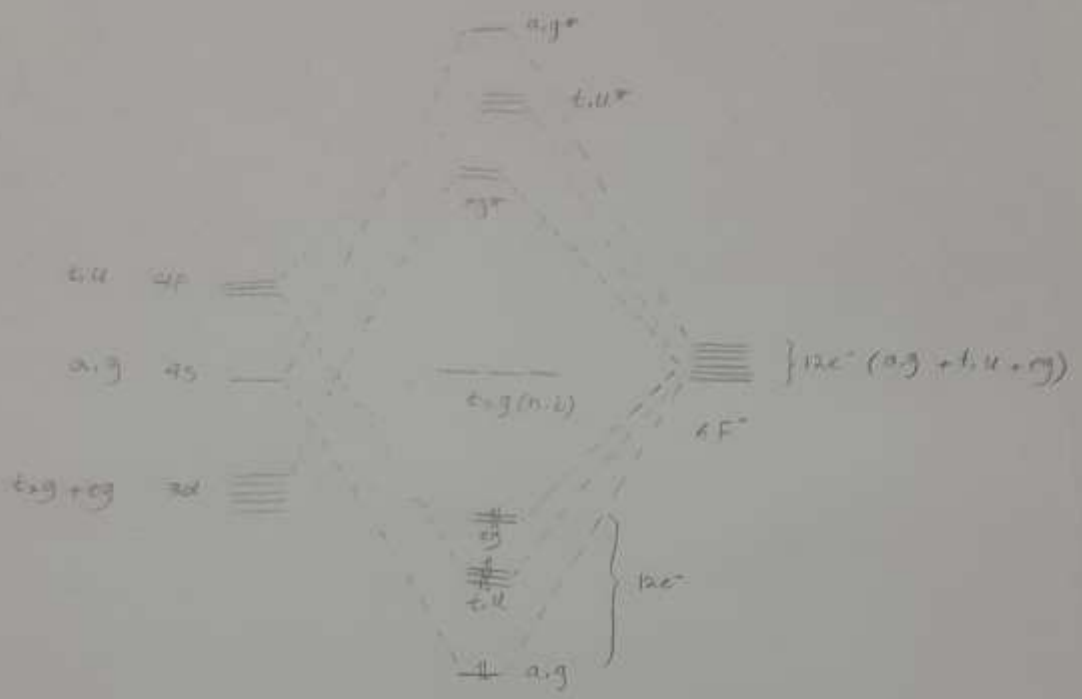
$6+12=18e$

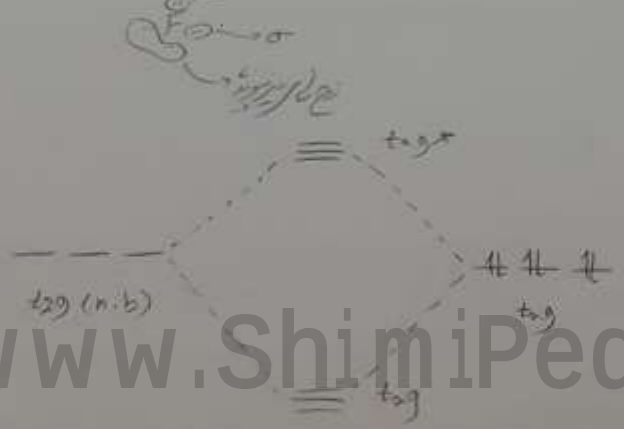
a_{1g} ، e_g ، t_{1u} (اوربیتال)

$12\pi^*$ ($t_{1g}+t_{2g}+t_{1u}+t_{2u}$)



www.ShimiPedia.ir





www.ShimiPedia.ir

$Zn(CN)_4^{2-}$ ←

Zn^{2+} : $3d^{10}$ ($3d^{10}$ $4s^0$ $4p^0$)

$22e^- + (4\times 2e^-) \leftarrow (4CN^-)$

- شکل کمپلکس هشت‌وجهی است. برخلاف مثال قبل شدت میدان لیگاندها کم است.

CN^-

Zn^{2+} : $\uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow$ (t_{2g} 6e⁻, eg 4e⁻)

$3en$: $12e^-$

$10e^-$

- آرایش الکترونی فلز واسطه در کمپلکس با آرایش الکترونی اتم فلز واسطه در حالت پایه یکسان است.

- CN^- لیگاند قوی است و باعث جفت‌شدن الکترون‌ها می‌شود.

- Zn^{2+} لیگاند با میدان ضعیف است و باعث جفت‌شدن الکترون‌ها نمی‌شود.

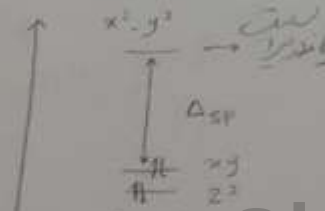
$Ni(CN)_4^{2-}$ ←

- عدد کوئوردیناسیون 4 و Ni^{2+} است.

- Ni^{2+} : $3d^8$ (CN^- : $2\times 8 = 16$ تعداد الکترون‌های لیگاند)

- لیگاندهای کمپلکس مربع مسطح جفت‌شدن الکترون‌ها بیشتر است. هم مربع مسطح و هم هشت‌وجهی

مربع مسطح جفت الکترون بیشتر



لیگاندهای اسپال میدان d^8 (Ni^{2+})

www.ShimiPedia.ir

- فصل چهار: کربونیل‌های فلزی

(این ترکیبات پیچیده‌اند - طرفدارند)

$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ (2, 9) (3, 12)	$Co_2(CO)_8$ (4, 12) (6, 16)	$Ni(CO)_4$
	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$	$Ru(CO)_5$ (2, 9) (3, 12)	$Rh_2(CO)_8$ (4, 12) (6, 18)	$Pd(CO)_4$
	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ (2, 9) (3, 12) (4, 15) (7, 21) (8, 23)	$Ir_4(CO)_{12}$ (6, 16)	

← در جدول Mn و Co که عدد اتمی زوج دارند کوچکترین واحدشان یک دیمر است و برای رسیدن به قاعده‌ی 18 الکترون با یک اتم فلزی دیگر دیمر می‌شوند

← $V(CO)_6$ وجود دارد ولی خیلی ناپایدار است (17e) با از دست دادن یک الکترون به صورت $[V(CO)_6]^+$ درآمده و فعال می‌شود. تمام کمپلکس‌های اطراف V پایدند و امکان تشکیل پیوند فلز-فلز وجود ندارد ولی در مثلاً $Co_4(CO)_{12}$ اطراف هر Co سه لیگاند CO وجود دارد و می‌تواند پیوند فلز-فلز تشکیل دهد

← هر چه اتم فلزی تمایل زیادی برای تشکیل ترکیبات خوشه‌ای چند هسته‌ای داشته باشد

کربونیل‌های فلزی تک هسته‌ای

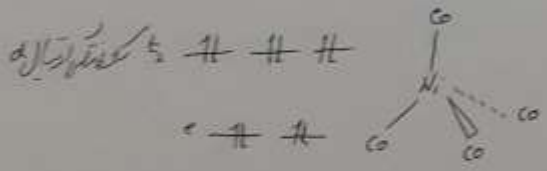
عدد کوئوردیناسیون فلز C.N

4 — چهاروجهی - Td

5 — دوهرمی مثلثی - TBP

6 — هشت‌وجهی - O_h

$Pd(CO)_4$ ، $Ni(CO)_4$ ← C.N = 4



$_{28}Ni : d^{10}$

چون اربیتال‌ها متفاوت و پرند الکترون‌ها تمام جفت‌ها و تک‌ها خواهد بود

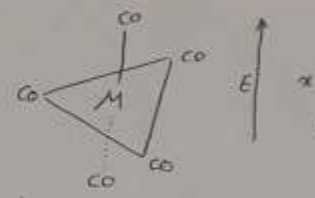
www.ShimiPedia.ir

ملکه جهارم ←

← C.N=5

$Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$

$Fe-C(ax) = 1.81\text{Å}$
$Fe-C(eq) = 1.834\text{Å}$



← هیبریدیزاسیون اتم کبالت اوربیتال‌های d با انرژی یا سطح انرژی مشابه الزاما یکسان خواهد بود

← $Fe(CO)_5$ $_{26}$ هفت الکترون دارد، d_{z^2} خالی است و COهای ax بلندتر و ضعیف‌تر شده و طول پیوند کوتاه‌تر می‌شود.

$V(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$

← C.N=6

$V-C = 2.008$
$Cr-C = 1.913$
$Mo-C = 2.06$
$W-C = 2.06$

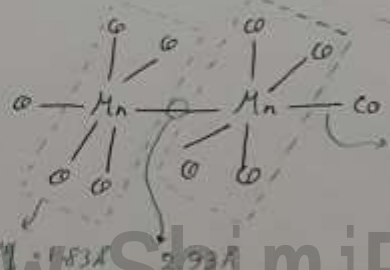
← V و C دارای هسته‌ی کوچک هستند و در یک دوره شعاع کم می‌شود هرچقدر طول پیوند کوتاه‌تر خواهد بود

← Mo ، Cr و W دارای هسته‌ی بزرگ هستند و هرچه از بالا به پایین حرکت کنید طول پیوند بیشتر و شعاع اتم بیشتر می‌شود

← Mo و W دارای هسته‌ی بزرگ طول پیوند مشابه دارند به دلیل اینکه اوربیتال‌های F در حال پرشدن هستند و F اوربیتال‌های درونی هستند و تغییری ندارد و تحلیل از این سری پروتون‌ها اثر انقباض لانتانیدی ایجاد شده و طول پیوند تغییری نمی‌کند

کربونیل‌های فلزی هسته‌ای

$Mn_2(CO)_{10}$
$Tc_2(CO)_{10}$
$Re_2(CO)_{10}$



در مقابل پیوند apical Mn-CO پیوند فلز-فلز وجود دارد که ضعیف بوده و طول پیوند زیاد است، به همین دلیل

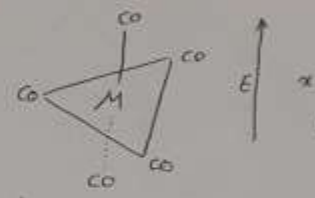
www.ShimiPedia.ir

ملکه جهارم ←

← C.N=5

$Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$

$Fe-C(ax) = 1.81\text{Å}$
$Fe-C(eq) = 1.834\text{Å}$



← هیبریدیزاسیون اتم کبالت اوربیتال‌های d با انرژی یا سطح انرژی مشابه الزاما یکسان خواهد بود

← $Fe(CO)_5$ $_{26}$ هفت الکترون دارد، d_{z^2} خالی است و COهای ax بلندتر و ضعیف‌تر شده و طول پیوند کوتاه‌تر می‌شود.

$V(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$

← C.N=6

$V-C = 2.008$
$Cr-C = 1.913$
$Mo-C = 2.06$
$W-C = 2.06$

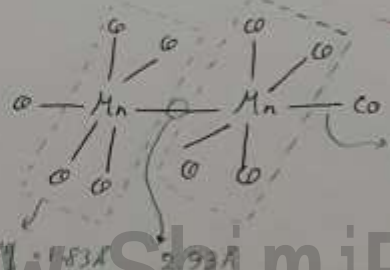
← V و C دارای هسته‌ی کوچک هستند و در یک دوره شعاع کم می‌شود هرچقدر طول پیوند کوتاه‌تر خواهد بود

← Mo ، Cr و W دارای هسته‌ی بزرگ هستند و هرچه از بالا به پایین حرکت کنید طول پیوند بیشتر و شعاع اتم بیشتر می‌شود

← Mo و W دارای هسته‌ی بزرگ طول پیوند مشابه دارند به دلیل اینکه اوربیتال‌های F در حال پرشدن هستند و F اوربیتال‌های درونی هستند و تغییری ندارد و تحلیل از این سری پروتون‌ها اثر انقباض لانتانیدی ایجاد شده و طول پیوند تغییری نمی‌کند

کربونیل‌های فلزی هسته‌ای

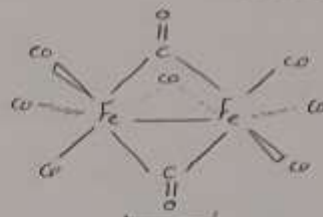
$Mn_2(CO)_{10}$
$Tc_2(CO)_{10}$
$Re_2(CO)_{10}$



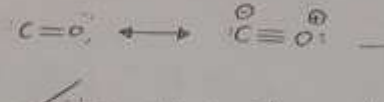
در مقابل پیوند apical Mn-CO پیوند فلز-فلز وجود دارد که ضعیف بوده و طول پیوند زیاد است، به همین دلیل

www.ShimiPedia.ir

COهای apical کمتر تمایل به ظرفیت گیری دارند



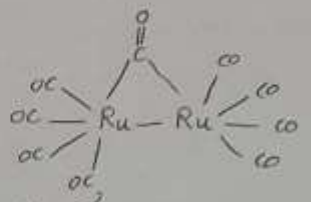
$Fe_2(CO)_9$ ←



در COهای bridge هیبرید sp^2 خواهیم بود و برای پل زدن هر لیگاند CO یک الکترون دهندگی

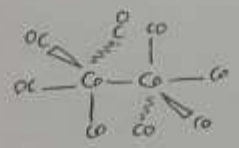
هیبرید terminal دارند که تمایل کمتری به پل زدن دارند sp

(bridge)



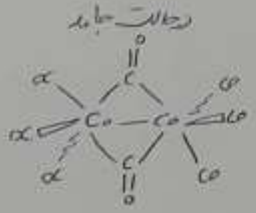
$Ru_2(CO)_9$ ←

به علت بزرگتر بودن Ru نسبت به Fe تمایل بیشتری به پل زدن دارد، فقط یک CO تمایل به پل زدن دارد


در حالت محلول

CN = 5

$9Co + 8CO + 1M-M = 18e$

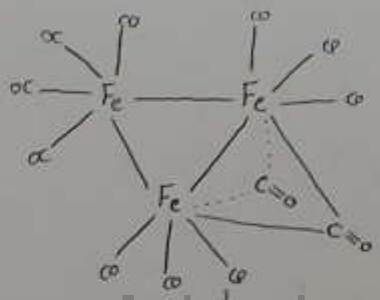

در حالت جامد

CN = 6

$6CO + 9Co + 1M-M + 2CO(b) = 18e$

$Co_2(CO)_8$ ←

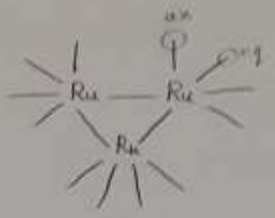
کلاسترهای فلزی گاهی هسته‌ای



$Fe_3(CO)_{12}$ ←

CO ترجیح می‌دهد حالت پل‌زدن بگیرد تا ترمینال و این در خوشه‌های سه‌هسته‌ای امکان‌پذیر است

www.ShimiPedia.ir



$Ru_3(CO)_{12}$ ←

ax = 1.92 Å
eq = 1.92 Å

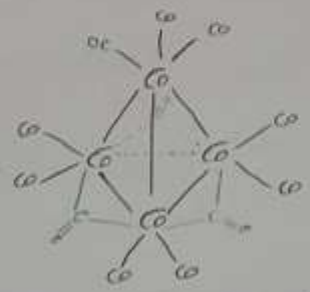
← پیوندهای Co-Co محور عمودی هستند و طول کمتری دارند زیرا بین دو اتم فلز یک پیوند

اتم فلز در یک پیوند

کربونیل‌های فلزی عموماً دیامغناطیس هستند

$9Co + 6CO + 3M-M = 18e$

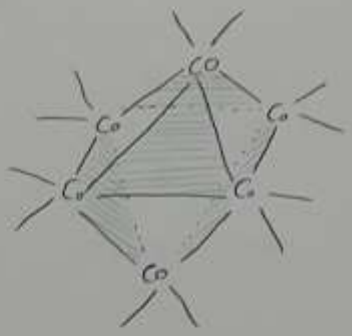
$4CO + 9Co + 2(Co_{(h)}) + 3 = 18e$



$Co_4(CO)_{12}$ ←

$Rh_{14}(CO)_{12}$

← $I_{0.4}(CO)_{12}$ کلاستر پل‌دار دوتایی شناخته شده است



$Co_6(CO)_{16}$ ←

$Rh_6(CO)_{16}$

← مجاز است به شرطی که حداکثر سه تا Co پیوند دو الکترونی سه مرکزی ایجاد کنند. این کربونیل‌ها پل‌دار حالت جامد دارند ولی با حل شدن به صورت شاخه‌ای و مجزا در می‌آیند

قانون CVE یا Wade

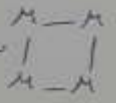
Cluster valance electron

www.ShimiPedia.ir

قانون ۱۸ الکترونی برای کمپلکس‌های اتم مرکزی عناصر واسطه دوره اول

4(9) $Rh + (2\times12)CO = 60e$ ← $Rh_4(CO)_{12}$

4(7) $Re + (2\times15)CO + 2^- = 62e$ ← $Re_2(CO)_{10}^{2-}$

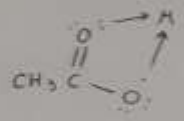
	مثال	تعداد الکترون ظرفیت	ساختار	تعداد اتم فلزی
	$M(CO)_4$	18	M	1
	$Mn_2(CO)_{10}$	$(2\times18)-2=34$ (M–M کوالانسی)	M–M	2
	$Fe_3(CO)_{12}$	$(3\times18)-6=48$		3
	$Co_4(CO)_{12}$	$(4\times18)-12=60$		4
	$[Fe_4(CO)_{12}C]^{2-}$	$(4\times18)-10=62$	(پره‌ای)	
	$Pt_4(CH_3COO)_8$	$(4\times18)-8=64$	 (مسطح مربعی)	
	$Os_5(CO)_{16}$	$(5\times18)-18=72e$		5
	$Fe_6C(CO)_{15}$	$(5\times18)+16=74e$	(پیرامید با یک اتم کربن در مرکز)	
	$[Ru_6C(CO)_{17}]^{2+}$	$(6\times18)-24=84e$	O_h	6
	$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$	$(6\times15)-18=90e$	(منشور مثلثی)	

www.ShimiPedia.ir

$(4\times18)\,Fe + (12\times2)\,CO + 4C + 2^- = 62$ ← $[Fe_4(CO)_{12}C]^{2-}$

ساختار پروانه‌ای

$(4\times10)\,Pt + (3\times8)\,CH_3COO^- = 64$ ← $Pt_4(CH_3COO)_8$



← هرآنیت نظر باعث شد در نظر بگیرید و اتمات را نیز مورد نظر قرار دهید

$(6\times9)\,Rh + 4C + (15\times2)\,CO = 90$ ← $[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$

ساختار مستوی مثلثی

← $[(\eta^3-C_3Ph_3)(\eta^4-C_4H_4)M(NH_3)_2]^+$

$-(1) - 3 + 4 = M + (2\times2) + 3\times2 = 18$ $M = 8e^-$ (5^6d^6) Fe

← $(\eta^4-C_8H_8)M(CO)_3$ $4 + (3\times2) = M = 18$ $M = 8$ (Ru)

← $[(\eta^3-C_3H_5)V(CH_3CN)_5]^{2+}$ $3 + 5(V) + (2\times5) + 2 = 18$ $2+$

← $[(\eta^5-C_6H_7)Fe(CO)_3]^{+}$ $5 + (3\times2) + 8(Fe) - 2 = 18$ $2+ \rightarrow +1$

← $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(CO)]_2$ $5 + 9e(Rh) + 2(CO) + x = 18$ $x = 2$

هرگاه پیوند فلز-فلز (؟)

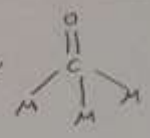
حالت چهارم ←

انشکال کشویدیه شدن CO در فلز

1850 - 2120 (کلی) terminal ← $M-C\equiv O$

1700 - 1860 Bridge پل ←

www.ShimiPedia.ir

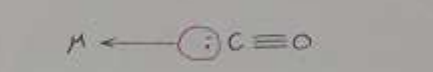


پل M_3 ← Bridge 1600-1700

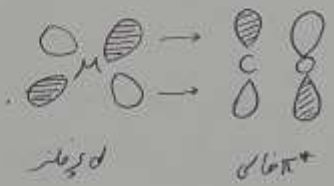
$C\equiv O$ آزاد ← (2193)

CO الکترون‌هایی که می‌دهد در π^* قرار می‌گیرد، هرچه مقدار الکترون‌های π^* بیشتر شود پیوند $C\equiv O$ ضعیف‌تر و پیوند $M-C$ قوی‌تر می‌شود

اثر هندی $C\equiv O$



اثر پذیرندگی CO



π^* خالی — d پرشده

← هرچه دانسیته الکترون‌های فلز بیشتر باشد توانایی دادن الکترون به CO بیشتر شده و ایجاد مرباق الکترون می‌کند

← در IR هرچه اتم‌ها سنگین‌تر باشند $\bar{\nu}$ بالاتر و هرچه سبک‌تر باشند $\bar{\nu}$ کوچک‌تر خواهد بود

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

K ثابت نیروی پیوند ← $C\equiv C > C=C > C-C$

μ جرم کاهش یافته ← $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

www.ShimiPedia.ir

	ν_{CO} (cm^{-1})
$Mn(CO)_6^+$	2090
$Cr(CO)_6$	2000
$V(CO)_6^-$	1860

A_1^0 ← تقارن

← فرکانس ارتعاشی اول با زیاد شدن تعداد ملکول‌های کربونیل کاهش می‌یابد. چون با افزایش تعداد CO، چگالی الکترونی کمتری روی فلز قرار می‌گیرد و پیوند M–C قوی‌تر می‌شود. در نتیجه پیوند C=O ضعیف‌تر شده و فرکانس کششی آن کاهش می‌یابد.

ساختمان کربونیل‌ها

شکل‌های پل‌زدار CO

M_2CO

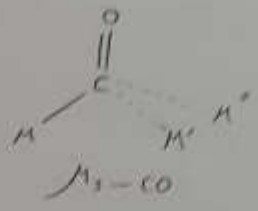
الف) متقارن

$a = b$
$\beta = \gamma$
$\perp MM'$
$M = M'$

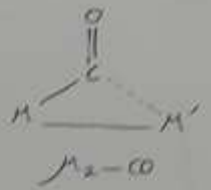
ب) نامتقارن

$a \neq b$
$\beta \neq \gamma$
$\perp MM'$
$M \neq M'$

ج) CO های معمولی یا پل‌دار



M_3-CO



M_2-CO

$a \neq b$
$\beta \neq \gamma$

دلایل ایجاد CO های معمولی یا پل‌دار

۱. تقارن ترکیب یا تعداد فلزهایی که در هم کشی شرکت می‌کنند

۲. ممانعت فضایی اطراف اتم فلز

← این دلایل باعث می‌شود پیوند CO با M ضعیف‌تر باشد

www.ShimiPedia.ir

IR { شکل نوارها
تعداد نوارها
شدت نوارها

L_5MCO ← یک نوار در 1850 - 2120

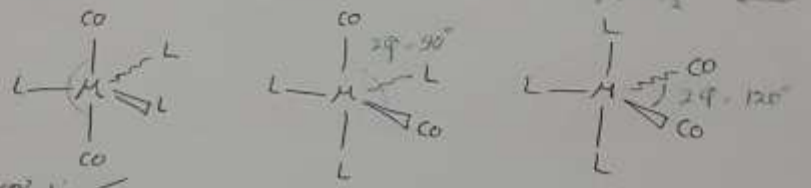
$L_4M(CO)_2$ ← یک نوار { متقارن ×
نامتقارن ✓ دو نوار

$180° > \alpha > 90°$

شدت نوارها

در ترکیبات غیرخطی ←

$\frac{I\ sym}{I\ asym} = \cot^2\varphi$ ← شدت نوار در نوار نامتقارن / شدت نوار در نوار متقارن



$ML_3(CO)_2$ ←

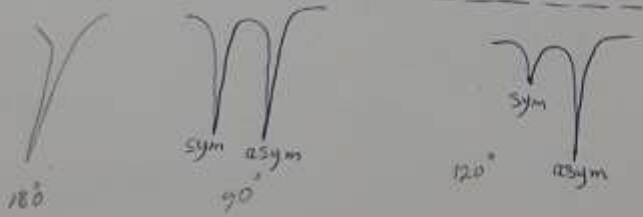
در IR یک نوار می‌دهد

در IR دو نوار می‌دهد ←

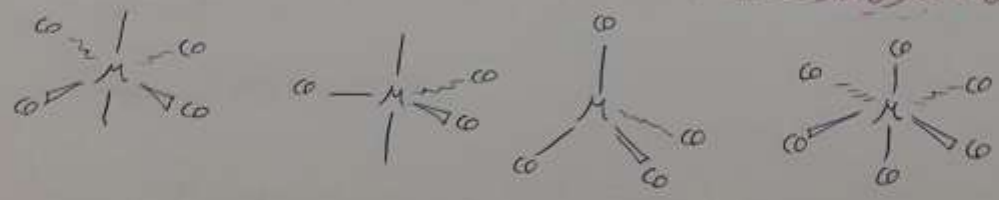
$\frac{I\ sym}{I\ asym} = \cot^2 45° = 1$

$\frac{I\ sym}{I\ asym} = \cot^2 60 = 0.33$

$\bar{\nu}\ (cm^{-1})$



ترکیبات کم‌بیشترین تقارن ممکن



www.ShimiPedia.ir

$$[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2 \xrightleftharpoons{\Delta} [(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2 + 2CO$$

$\bar{\nu}(cm^{-1})$ 1960 - 1915 terminal

$5(C_5H_5) + 6Mo + 6CO + MM = 18e^-$

$MM = 1$ تک

$M-M$

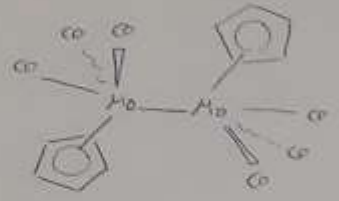
1889 - 1859

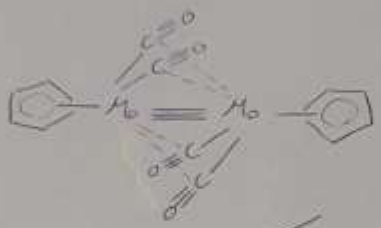
$5 + 6 + 4 + MM = 18e^-$

$MM = 3$ سه تایی

$M \equiv M$

دو پل	انتهایی
1700 - 1860	1850 - 2120





تا هنوز از واکنش بین دو پل ساده، انتهایی تر دارند می‌توانند

اوربیتال

الکترون‌ها از اوربیتال d پر شده فلز به π^* CO منتقل می‌شوند

حلقه ششم

ترکیبات کمپلکس های فلزی - کربونیل

۱- نیکل تتراکربونیل

طبع مارسی

$$Ni + 4CO(g) \xrightarrow[1atm]{30^\circ C} Ni(CO)_4$$

$$Fe + 5CO(g) \longrightarrow Fe(CO)_5(\ell)$$

$$2Co + 8CO(g) \longrightarrow Co_2(CO)_8(\ell)$$

$$Mo + 6CO(g) \xrightarrow[250\ atm]{200^\circ C} Mo(CO)_6(s)$$

$$Ru + 5CO(g) \longrightarrow Ru(CO)_5(\ell)$$

www.ShimiPedia.ir

۵. کاهش فلز به فلز با عامل کاهنده

$$CrCl_3 + Al + 6CO \xrightarrow[C_6H_6]{AlCl_3} Cr(CO)_6 + AlCl_3$$

$$Re_2O_7 + 17CO \xrightarrow{\text{شدت}} Re_2(CO)_{10} + 7CO_2$$

$$WCl_6 + 3Zn + 6CO \xrightarrow{\text{شدت}} W(CO)_6 + 3ZnCl_2$$

۶. واکنش‌های با نور و گرما (فوتوشیمیایی)

$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO$$

$$3Fe(CO)_5 \xrightarrow{\Delta} Fe_3(CO)_{12} + 3CO$$

$$Rh_4(CO)_{12} \xrightarrow{60-80^\circ C} Rh_6(CO)_{16}$$

۷. واکنش با اسید و باز

$$Na^+[V(CO)_6]^- + HX \longrightarrow V(CO)_6 + NaX + \tfrac{1}{2}H_2$$

(HX: اسید)

$$Na^+[HFe(CO)_4]^- + MnO_2 \longrightarrow Fe_3(CO)_{12} + NaOH + MnO$$

$$[Ir_6(CO)_{15}]^{2-} + 2H^+ + CO \xrightarrow{WOhl} Ir_6(CO)_{16} + H_2$$

واکنش‌های جایگذاری لیگاند یا افزایش اکسیداتیو

۱. جانشینی لیگاند

$$Cr(CO)_6 + PPh_3 \xrightarrow{\Delta\text{ or }h\nu} Cr(CO)_5PPh_3 + CO$$

$$Re(CO)_5Br + en \xrightarrow{\Delta} Re(CO)_3 en\,Br + 2CO$$

(en: $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$)

$$W(CO)_6 + 3PPh_3 \xrightarrow{\Delta, h\nu} W(CO)_3(PPh_3)_3 + 3CO$$

(جانشینی با لیگاند چنددندانه)

۲. واکنش‌های با مولکول‌های غیراشباع

$$CH_3Mn(CO)_5 + CO \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Mn(CO)_5$$

$$HMn(CO)_5 + F_2C=CF_2 \longrightarrow HCF_2-CF_2-Mn(CO)_5$$

www.ShimiPedia.ir

← کمپلکس هایی که A₂B تشکیل میدهد از N پیوند قوی تری دارند زیرا N ارتباط d خالی ندارد

ترکیباتی که شامل CO هستند را بررسی کنید

CS ، CS_2 ، CN^- ، N_2

مقایسه { CO ← π پذیرنده قوی تری است نسبت به CN^-
CN^- ← دهنده قوی تر است. بار منفی اش ناحیت دارد از خود دور کند

← CO لیگاندی که حد اکثر عدد اکسایش صفر دارد پیوند دوگانه پایداری میدهد

← CN^- تمایل دارد لیگاندی که حد اکثر عدد اکسایش بالا تر دارد (M^{+n}) پیوند دهد

	$\bar{\nu}(CO)$	
$fac-Mo(CO)_3(PF_3)_3$	2026 2074	پیوند CO ضعیف تر شود
$fac-Mo(CO)_3(PCl_3)_3$	1989 - 2091	↓
$fac-Mo(CO)_3(PPh_3)_3$	1891 - 1987	

← هم CO و هم گروه های متصل به دهنده π پذیرنده هستند پس با هم رقابت می کنند یعنی نمی خواهند الکترون به یک اوربیتال d فلز بدهند. فلز برای اینکه الکترون با حداقل انرژی در اوربیتال d (P) باشد تمایل دارد با لیگاندهای π پذیرنده پیوند برقرار کند یعنی هرچه π پذیرندگی بیشتر CO می خواهد و CO باید الکترون کمتری از فلز بگیرد π* و پیوند CO قوی تر می خواهد و در نتیجه IR مربوط به آن بیشتر خواهد شد

عناصر گروه اصلی معادل کمپلکس های دوتایی ترانزیشن

(هم الکترون با هم اربیتال)

یعنی به شرطی تعداد الکترون های یکسان بیشتر باشد تا لایه ی الکترون شان پر شود و خواص شبیه هم دارند

تعداد جای خالی در دیاگرام	هالوژن های انتهایی	کمپلکس آن ها
1	$(7e^-)$ Cl^- ، Br^- ، I^-	$(17e)$ $Mn(CO)_5$ ، $Co(CO)_4$
2	$(6e^-)$ S^{2-}	$(16e)$ $Fe(CO)_4$ ، $Os_3(CO)_4$
3	(5) P^{3-}	$(15e)$ $Co(CO)_3$ ، $Ir(CO)_3$

www.ShimiPedia.ir

$\begin{cases} Cl^- + e^- \longrightarrow Cl^{\cdot} \\ Co(CO)_4 + e^- \longrightarrow [Co(CO)_4]^- \end{cases}$ ← $Co(CO)_4$ ، Cl

$\begin{cases} Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} \longrightarrow Cl_2 \\ Co(CO)_4 + Co(CO)_4 \longrightarrow Co_2(CO)_8 \end{cases}$

$\begin{cases} HCl \\ HCo(CO)_4 \quad (\text{اسید}) \end{cases}$

$\begin{cases} Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl \downarrow \\ Co(CO)_4^- + Ag^+ \longrightarrow AgCo(CO)_4 \downarrow \end{cases}$

← $Fe(CO)_5$ ،S

$\begin{cases} S + 2e^- \longrightarrow S^{2-} \\ Fe(CO)_5 + 2e^- \longrightarrow Fe(CO)_4^{2-} \end{cases}$

$\begin{cases} H_2S \\ H_2Fe(CO)_4 \end{cases}$ ⟶ Pk_{a_1} ، Pk_{a_2} (اسیدی)

$\begin{cases} H_3PS \\ H_3PFe(CO)_4 \end{cases}$ ⟶ تتراهدرال

← $I_2(CO)_9$ ، کبالت ، P

$\begin{cases} P_4 \\ [I_2(CO)_3]_n \end{cases}$ ⟶ مجاورتی

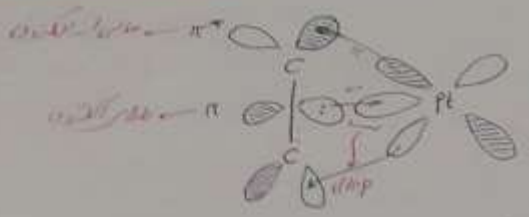
فصل پنجم: شیمی عناصر d

کمپلکس‌های آلکنی

۱. اتیلن

$K[(\eta^2 C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$ مدل زیسه

www.ShimiPedia.ir



اوربیتال پر از الکترون

اوربیتال خالی

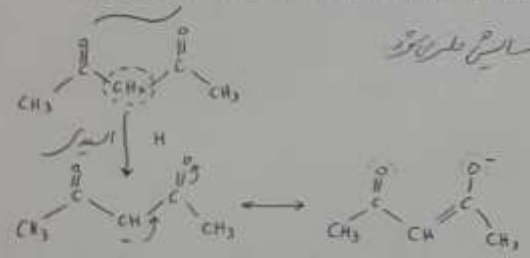
- اتیلن از دو الکترون های اوربیتال π ، به فلز متصل می شود و π فلز نیز با یک پیوند دهنده الکترون به اوربیتال π* اتیلن است. این پیوند پیوند هم‌آهنگی است

روش های عمده ترکیبات آلی‌فلزی که کمپلکس‌های π دارند:

1. احیای یا القای کمپلکس
2. استخراج کمپلکس
3. کمپلکس‌سازی مستقیم با اتم فلز در اشباع اربیتال الکترون

اسیل استونات

1) $Ni^{+2}(acac)_2 + 2PPh_3 + C_2H_4 + AlEt_3 \longrightarrow (\eta^2\text{-}C_2H_4)\,Ni^{0}(PPh_3)_2$



حلقه هفتم ←

1) $2PtCl_4^{+4} + 2C_2H_4 \longrightarrow [PtCl_2(\eta^2\text{-}C_2H_4)]_2 + 4Cl^-$

$\xrightarrow{+2KCl} 2K^+[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]^-\cdot H_2O$

- فاکسن هفت یک دانیه -

2) $Fe(CO)_5 +$ $\longrightarrow [Fe(CO)_3(\eta^4\text{-}C_4H_6)] + 2CO$

سیس بوتادی ان

2) $Fe(CO)_5 +$ $\longrightarrow [Fe(CO)_3(1\text{-}4\text{-}\eta\text{-}C_6H_8)] + 2CO$

۱،۴-سیکلوهگزادی ان

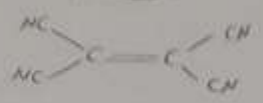
www.ShimiPedia.ir

2) $(\eta^5-C_5H_5)\,Co(CO)_2$ + ⟶ $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^4-1,5\text{-}COD)]$ + 2CO

3) $Pd^{(V)}$ + x alkene ⟶ $Pd(alkene)_x$

3) trans-$\underset{+1}{Ir(CO)(PPh_3)_2Cl}$ + $C_2(CN)_4$ ⟶ $Ir(CO)(PPh_3)_2Cl(\eta^2-C_2(CN)_4)$

$8+2+4+2=16e^-$ 18e⁻



۲. کمپلکس‌های آلکنی

ویژگی‌هایی که کمپلکس‌ها را به کمپلکس‌های آلکنی می‌دهند

۱- اصلی: انتقال الکترون (هم‌پیوندی، تقویت‌کننده)

۲- انتقال الکترون

۳- کنترل‌کننده مستقیم: اثر مستقیم بر انرژی اوربیتال‌های الکترون

1) $(\eta^5-C_5H_5)\overset{+4}{M_o}Cl_2 + C_2H_2 \longrightarrow (\eta^5-C_5H_5)\overset{2+}{M_o}(\eta^2-C_2H_2) + 2Cl^-$

2) $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2I + AgBF_4 + C_2R_2 \longrightarrow$

$AgI + [(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^2-C_2R_2)]^+(BF_4)^-$

2) $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3] + C_2Ph_2 \xrightarrow[\text{hexane}]{h\nu} [(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2(\eta^2-C_2Ph_2)]$ + CO

2) $(\eta^5-C_5H_5)\underset{2e}{Mo}(CO) + C_2H_2 \longrightarrow (\eta^5-C_5H_5)Mo(\eta^2-C_2H_2) + CO$

2) $(\eta^5-C_5H_5)_2\underset{22}{Ti}(CO)_2 + C_2Ph_2 \longrightarrow (\eta^5-C_5H_5)_2Ti(CO)(\eta^2-C_2Ph_2) + CO$

← دسته‌ای آخر - حالت ارجحی فضایی C_2Ph_2، حذف یک CO از کمپلکس بیرون خارج می‌شود

3) $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2]_2 + C_2H_2 \longrightarrow (\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2(\mu_2-\eta^2-C_2H_2)$

سه‌تا الکترون می‌دهد

www.ShimiPedia.ir

ساختار کمپلکس‌های π-آلکین

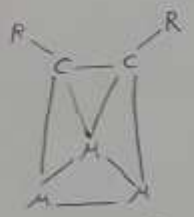
i) مونو نیتر

← بوجود آمدن الکترون‌های π آلکین تشکیل می‌شود که دهنده دو الکترون می‌باشد

← پس از تشکیل پیوند مولکول استیلن از شکل خطی خارج می‌شود

ii) دو نیتر

iii) سه نیتر



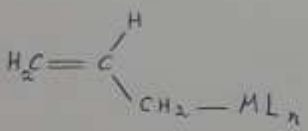
$(M_2-M_2-C_2R_2)$

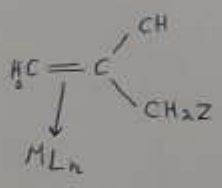
۳- کمپلکس‌های دارای گروه آلیل

C_3H_5Z ($Z=OH$ یا هالوژن)

$H_2C=CH-CH_2Z$

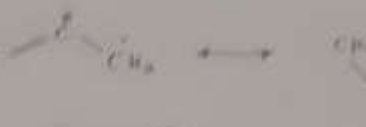
مشتقات کمپلکس‌های آلیل

1)  η^1-allyl (مونو هاپتو (فقط آلکیلی)) { 1e⁻ خنثی ; 2e⁻ آنیونی

2)  η^2-allyl (دی هاپتو (الکینی)) ($2e^-$)

www.ShimiPedia.ir

۸)



η^3-allyl { حجم (3e⁻) ; آنیون (4e⁻)

۹)

سیکلوبوتادی‌ان پالادیم

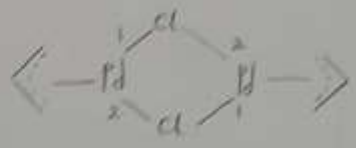
روش‌های تهیه کمپلکس‌های آلیل فلزی واکنش‌های آلیل

۱- واکنش‌های جانشینی که در آن‌ها یک آنیون فلزی کربونیلی به عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کند

$$Na[Mn(CO)_5] + C_3H_5Cl \longrightarrow NaCl + (\eta^1-C_3H_5)Mn(CO)_5$$

$$\xrightarrow{\Delta} (\eta^1-C_3H_5)Mn(CO)_4 + CO$$

$$2Na_2[PdCl_4] + 2C_3H_5Cl \longrightarrow [(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2 + 4NaCl + 4Cl^-$$

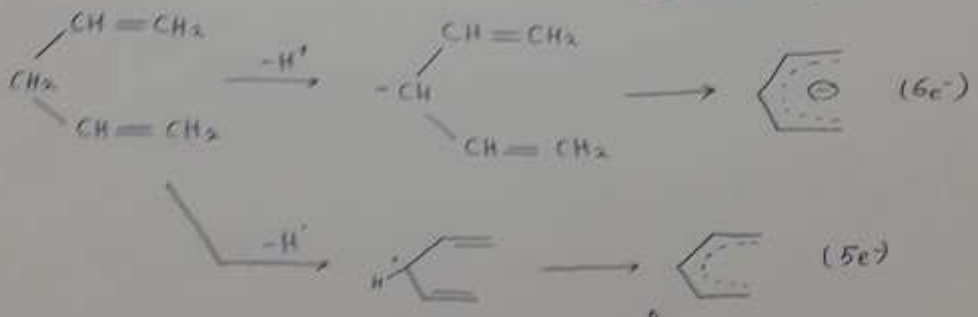


$10e^-(Pd) + 3e^-(C_3H_5) + 3e^-(Cl) = 16e^-$

۲- واکنش‌های اکسایشی

$$Pd^0 + C_3H_5Cl \longrightarrow [(\eta^3-C_3H_5)Pd^{II}Cl]_2$$

۳. کمپلکس‌های دی‌انیل η^5-dienyl



$FeCl_2 + 2Li^+[C_5H_5R_4]^- \longrightarrow 2LiCl +$

فرو سین

www.ShimiPedia.ir

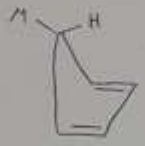
۵- سیکلوپنتادی ان

مهم ترین لیگاندی که شکیل پیوند فلز-کربن ساده میدهد می باشد.

$\eta^5-C_5H_5$ { حلقه $5e^-$ ، آنیون $6e^-$

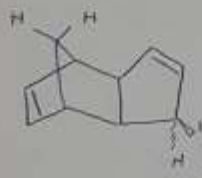
(در صورتی که تعداد کربن ها در یک حالت حلقه و آنیون بیش می آید)

$\eta^3-C_5H_5$ { حلقه $3e^-$ ، آنیون $4e^-$



$\eta^1-C_5H_5$ { حلقه $1e^-$ ، آنیون $2e^-$

C_p^* (یعنی در سیکلوپنتادی ان به جای هیدروژن ها متیل داشته باشیم)



دی سیکلوپنتادی ان

$C_{10}H_{12} \xrightarrow{\Delta} 2\,C_5H_6 \xrightarrow{Na} NaC_5H_5 + \frac{1}{2}H_2$

تک سیکلوپنتادی ان

$Fe^{2+} + 2\,NaC_5H_5 \longrightarrow Fe(\eta^5-C_5H_5)_2 + 2\,Na^+$ (فرروسین)

$Tl_2SO_4 + KOH + 2\,C_5H_6 \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O + 2Tl(\eta^5-C_5H_5)$

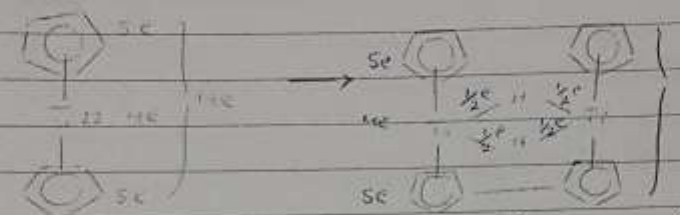
الکترون های ارزشیال f

علت اثر انقباض لانتانیدی اثر الکترون های لایه های زیرین هستند نیز پرده و نمی توانند آنها (Bi^{3+} ، Tl$^+$ ، Pb^{2+}) محافظت کنند. نشانه این اثر در سرب هم دیده خواهد شد

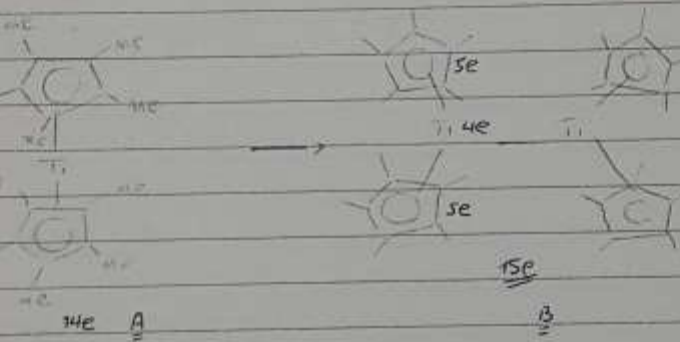
www.ShimiPedia.ir

Subject:

• متالوسن:



• ترکیب با دو حلقه π که در ابتدا 18e است و در نهایت کم‌تری پرخورد است. ... این ترکیب دو حلقه ضعیفی وجود ندارد.



• ترکیب A دو حلقه ضعیفی وجود ندارد.

• $Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2$ حالت پوشیده دارد و حالت استخلافات روی اتم فرس، دوره‌ی اول هم D_{5d} است.

• دو فرس تعادی حالت پوشیده D_{5h} است و در حالت ناپوشیده D_{5d} است.

• پیوند در متالوسن تعادل 18e:

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2M$ (10e)

M:	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	5	6	7	8	9	10

+10

www.ShimiPedia.ir

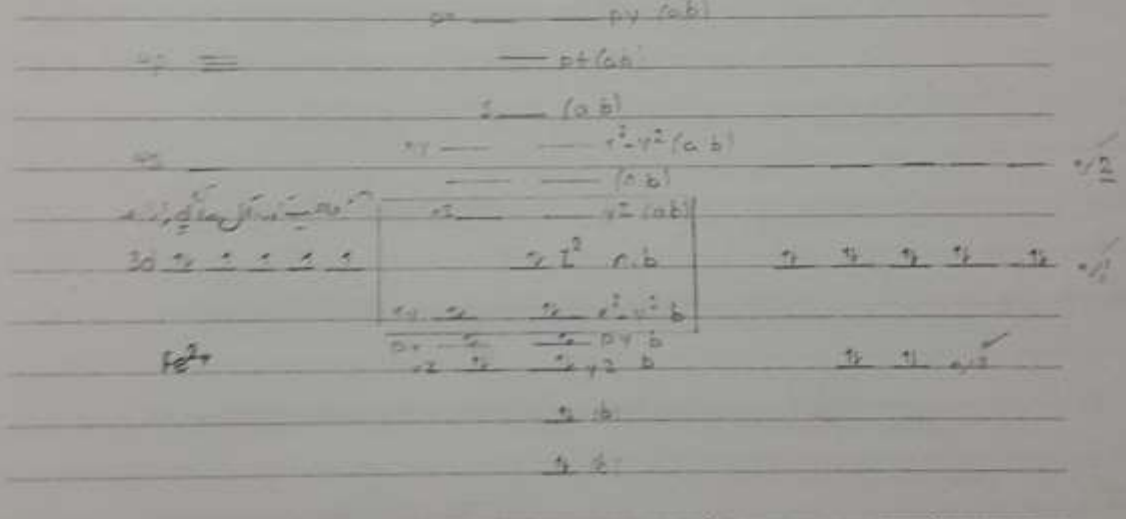
Subject:

بلندترین

ترکیب	طول پیوند
V_C	2.280 A°
Cr_C	2.169 A°
Fe_C	2.064 A°
Co_C	2.119 A°
Ni_C	2.196 A°

طول پیوند کم شده

طول پیوند این دسته



• برای Z^2 اوربیتالی که دو لوب در راستای محور z دارد و لوب سوم در مرکز است، دو الکترون با اسپین مخالف قرار می‌گیرند.

• فلزهایی با انرژی گیرندگی اوربیتال‌های با انرژی کم‌تر را اشغال می‌کنند و برعکس.

www.ShimiPedia.ir

Subject:

• با دور شدن e معادله از ستاره صدپیوندی ناقص می‌شود و ستاره‌ها خاصیت پیوندی پیدا کرده و در نتیجه آن مرتبه پیوند کم می‌شود و طول پیوند افزایش می‌یابد.

• 3 تا از 5 الکترون d اوربیتال‌هایی می‌پیوندند خاصیت نظر دارند و از آن‌ها که تعداد e معادله اوربیتال‌های پیوندی کامل باشد در نتیجه مرتبه پیوند کم می‌شود و طول پیوند زیاد می‌شود.

(a,b) z^2 ↑↓

(b) xy ↑↓ ↑ x^2-y^2

•

• VC_5H_5 d^3 ↑ ↑ ↑

• $Cr(C_5H_5)_5$ d^7 ↑↓ ↑ ↑

• $Mn(C_5H_5)_2$ d^5 ↑↓ ↑↓ ↑

• $Fe(C_5H_5)_2$ d^6 ↑↓ ↑↓ ↑

• $Co(C_5H_5)_2$ d^7 ↑↓ ↑↓ ↑

• $Ni(C_5H_5)_2$ d^8 ↑↓ ↑↓ ↑↓

• در این دو ترکیب خاصیت مغناطیسی واحد دارند.

• $Cr(C_5H_5)_2 + FeCl_3 \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + CrCl_3$

16e 18e

www.ShimiPedia.ir

Subject:

• $Cr(C_5H_5)_2 + 6(CO) \longrightarrow Cr(CO)_6$

16e (Cr) — 12e (6 CO) — 18e

• نکته: دلیل پایداری این ترکیبات، پایداری گاز نجیب (۱۸ الکترونی) است.

• $2Co(\eta^5-C_5H_5)_2 + I_2 \longrightarrow 2Co(\eta^5-C_5H_5)_2^+ I^- + 2I^-$

19e — 18

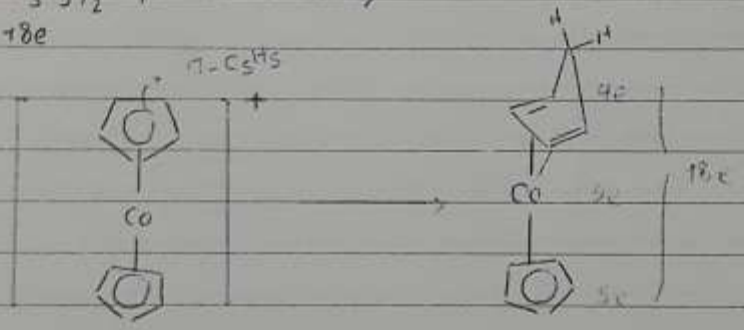
• $Co(\eta^5-C_5H_5)_2 + BF_3 \longrightarrow Co(\eta^5-C_5H_5)_2^+ + BF_4^-$

پایدار — پایدار

19e

• $Co(\eta^5-C_5H_5)_2^+ + H^- \longrightarrow$

18e



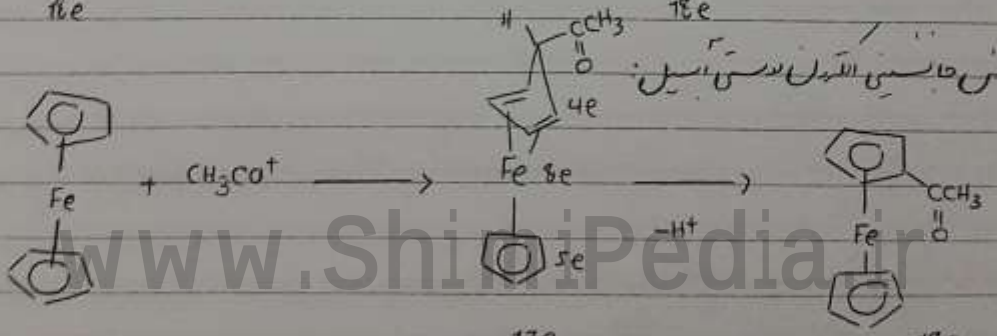
• $(\eta^5-C_5H_5)_2Ni + 4PF_3 \longrightarrow Ni(PF_3)_4 +$ ترکیب آهنی

20e — 20e تعمیم — 18e

• $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2 + RuCl_3 \longrightarrow FeCl_3 + Ru(\eta^5-C_5H_5)_2$

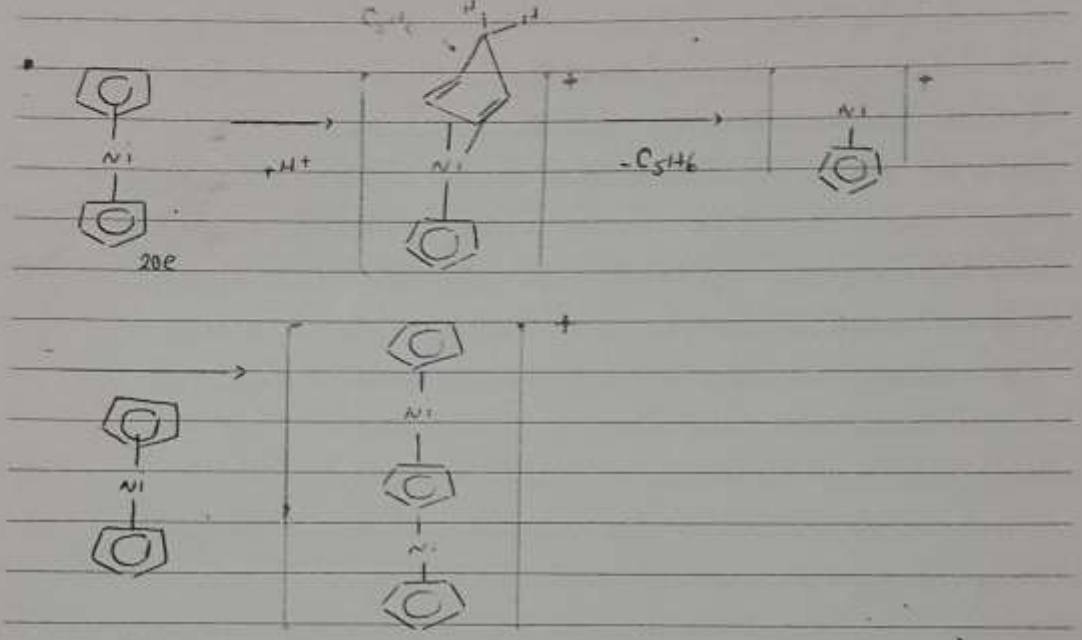
18e — 18e

• دلیل جایگیری الکترون‌دهنده آسیل:



www.ShimiPedia.ir

Subject:



• $Mx(\eta^5-C_5H_5)_2$

• وای ترکیبات اگر بیش از ۱۸ حلقه موجود باشد به آن ها غیر حالوس هالوئید.

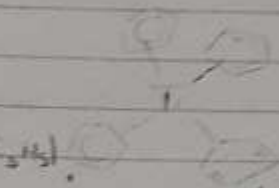
V, Ti, AC, La } 4Cp

• $(C_5H_5)_2TiCl + NaC_5H_5 \longrightarrow NaCl + (C_5H_5)_3Ti$
15e — η^5-Cp — 19e

• $(C_5H_5)_2TiCl_2 + 2NaC_5H_5 \longrightarrow 2NaCl + (\eta^5-C_5H_5)_2Ti(\eta^1-C_5H_5)_2$
10e + 4 + 2 = 16e — 10 + 4 + 2 = 16e

www.ShimiPedia.ir

Subject:



$(\eta^5-C_5H_5)$ $(\eta^5-C_5H_5)$

- $MOCl_4 + 4NaC_5H_5 \longrightarrow M(C_5H_5)_4 + 4NaCl$

18e

$5e + 12e = (\eta^5-C_5H_5)_2(\eta^5-C_5H_5)_2$

- $UCl_4 + 4NaC_5H_5 \longrightarrow U(C_5H_5)_4$ $(\eta^5-C_5H_5)$

جلسه ۲

لیگاند های CO, Cp:

- $(C_5H_5)_4M(CO)_7$

14e

- $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti + 2CO \longrightarrow (\eta^5-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$

18e

($\frac{1}{2}[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2]_2$ ← فرمول اصلی

15e

- به کمپلکس با الکترون زوج نشده پارامغناطیس گفته می‌شود.

$(\eta^5-C_5H_5)_2V + CO \longrightarrow (\eta^5-C_5H_5)_2V(CO)$, $(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_4$

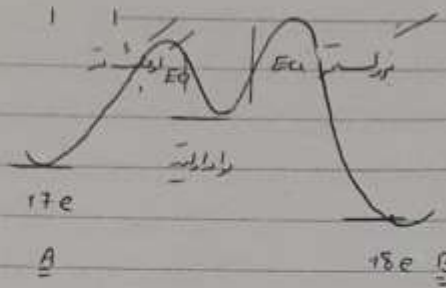
A B

A: ۱۷e دارد پارامغناطیس است

B: ۱۸e دارد دیامغناطیس است

www.ShimiPedia.ir

Subject:



• در حالت A ، E_{eq} کمتری دارد است و تشکیل می‌شود دارد

• در حالت B ، E_{eq} بیشتری دارد است و هم تشکیل می‌شود دارد هم شکست می‌شود - حین شکست ترکیب B دارای 18e دارد

کت - سه روش معرفی می‌شود:

1. واکنش مستقیم فلز واسطه با لیگاند CO:

2. واکنش بین کمپلکس‌های فلزی و فلز واسطه:

$$Eg: (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ni + Ni(CO)_4 \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni(CO)]_2 + 2CO$$

20e (+10e) 18e

$5+10+2+1=18e$

$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cr(CO)_3]_2$

• Ni - کاربردی از لیگاند CO دارد و برای خود دیگر از آن است و برای پیدا کردن 18e الکترونی دارد است

پیدا کردن است.

3. واکنش بستن بین فلز کمپلکس با C_5H_6:

$$\bullet\ Co_2(CO)_8 + 2C_5H_6 \xrightarrow{-H^+/C_5H_5^-} 2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(CO)_2] + 4CO + H_2$$

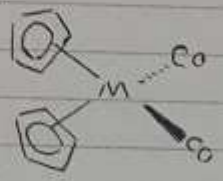
$$\bullet\ 2Mo(CO)_6 + C_{10}H_{12} \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2 + 6CO + H_2$$

www.ShimiPedia.ir

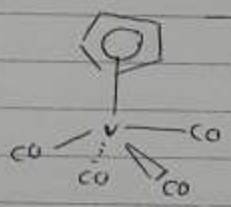
Subject:

- $2Fe(CO)_5 + C_{10}H_{12} \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2 + 6CO + H_2$

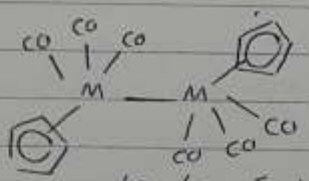
- $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2M(CO)_2$ — $M = ?$ ترکیب ... → $4e + 10 + ? = 18e$
  $M: Ti, Zr, Hf$ — عایق می‌باشد — $? = 4e$



- $(\eta^5\text{-}C_5H_5)V(CO)_4$ → $5e + 8e + ? = 18e$
  $? = 5e \Rightarrow M = T_d = V \; s^2d^3$



- $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)M(CO)_3]_2$ $5e + 1e + 6e + ? = 18e$ ... $? = 6e \Rightarrow$
  $M: Cr, Mo, W$



$6e + 6e + 5 + 1 = 18e$

ترکیب عایق ← بود

Cr_Cr
Mo_Mo
W_W

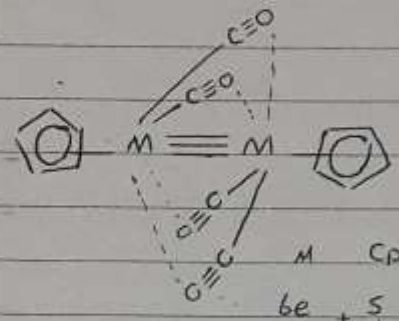
تقسیم به اتم‌های واجد ناصفر ناصفر می‌باشد و فلز واجد زوج الکترون می‌شود و بود فلز ترمی‌شود هر جفت اتم‌های اتم‌های واجد ناصفر بود توی پرانتز در عنصر واسطه‌ای با پس زدن زوج بود توی می‌شود

www.ShimiPedia.ir

Subject:

- M = Cr, Mo, W

با حذف 2 CO از هر یک $4e^-$ حذف می‌شود و ترکیب پایدار می‌گردد که این عمل توسط خود یک جزء می‌شود.



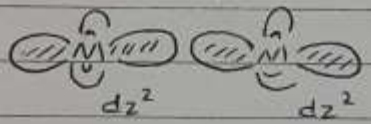
1σ	
2,1	

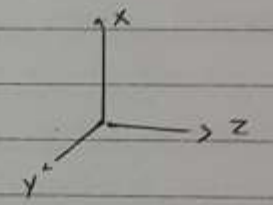
M Cp CO M-M

$6e + 5 + 4e + 1e = 16e$

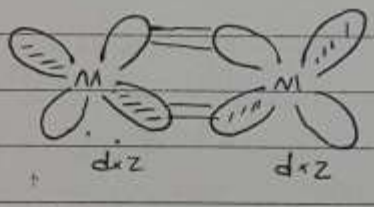
$3e = 18e$

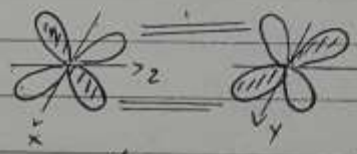
- ترکیب بین پیوند σ بین دو یک حاصل پرهم‌نش دو تا dz^2 است. پرهم‌نش سر به سر





- تشکیل پیوند π:

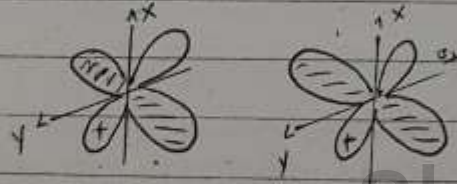




- اوربیتال‌هایی به جوری تشکیل پیوند σ می‌دهند که بیشترین هم‌پوشانی سر به سر را داشته باشند.

- یک ما پیوند چهارم دهم تشکیل می‌دهند که آن یک پای لوئیس

- پیوند حلقه‌ای که در یک ترکیب با آرایه الکترونی باشد مشاهده

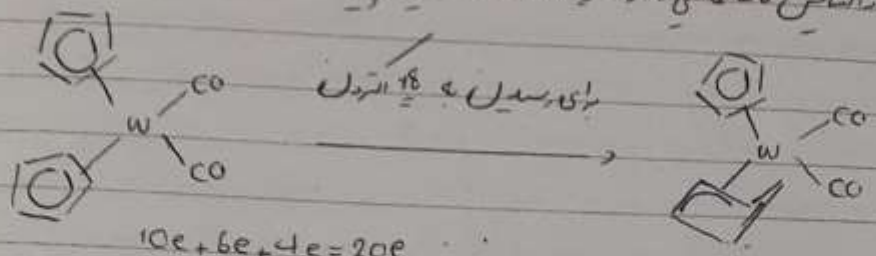


می‌شود که Cr دهم پرهم‌نش مکرر اوربیتال می‌دهد.

www.ShimiPedia.ir

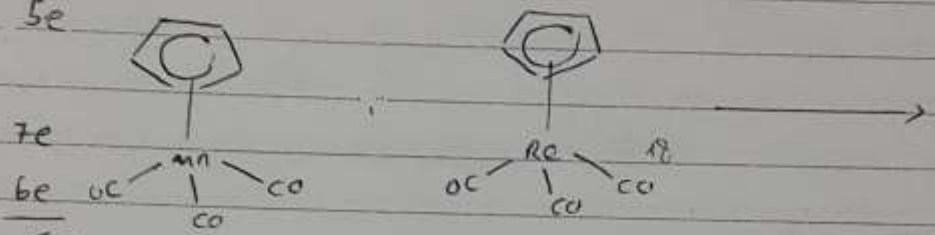
Subject:

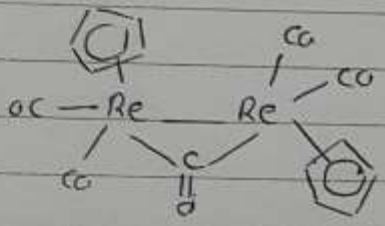
• برای اینکه اتم فلز به آرایش گازی نجیب برسد باید 18 الکترون داشته باشد.



$10e + 6e + 4e = 20e$

• لیگاندها می‌توانند 1e، 3e یا 5e در اختیار اتم مرکزی قرار دهند.





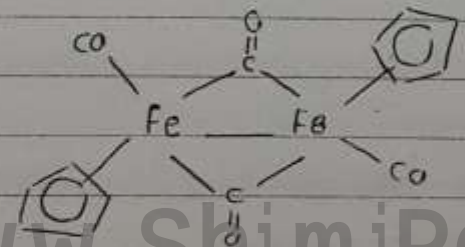
$5(Cp) + 7(Mn) + 4(CO) + 1(M-M) + 1(CO, OC) = 18e$

Re می‌تواند به صورت دیمری هم وجود داشته باشد اما Mn به صورت مونومر است.

$5e + 2e + 1e + 4e = 18e$

$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ به عنوان یک لیگاند 3e است.

$trans\text{-}[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$



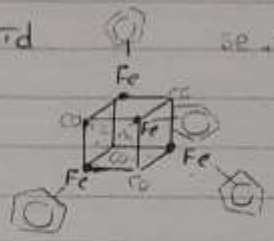
$5(Cp) + 2(CO_{\mu}) + 8\,Fe + 2(CO_b) + 1(M-M) = 18e$

www.ShimiPedia.ir

Subject:

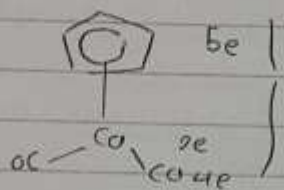
• $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)]_4$

$5+8+2=15\times4=60 \Rightarrow Td$

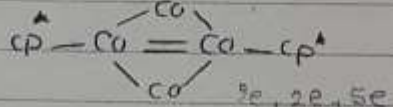


$5e + 8e + 3e(M\text{-}M) + 3(\frac{2}{3})e = 18e$

• $5(Cp) + 8(Fe) + 3(M\text{-}M) + 3(\frac{2}{3}) = 18e$



Cp* و CO حجیم‌تر می‌شوند $\longrightarrow$ $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Co(CO)]_2$

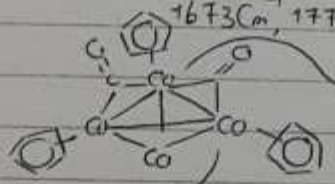


• Cp^* نشان‌دهنده Cp است (C_5Me_5)

• $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(CO)]_3$

•

یک CO پرده‌ای ترکیب در طیف IR: $1673Cm^{-1}$, $1775Cm^{-1}$, $1883Cm^{-1}$



$5(Cp) + 9(C_6) + 2(M\text{-}M) + 2(\text{پل CO پرده‌ای}) + \frac{2}{3} = \frac{182}{3}$

طیف‌های $1775Cm^{-1}$, $1883Cm^{-1}$ پرده‌ای بودن لیگاندهای پل را نشان می‌دهد

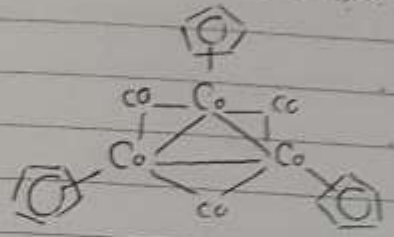
طیف $1673Cm^{-1}$ پرده‌ای بودن لیگاندهای پل را نشان می‌دهد

$5(Cp) + 9(Co) + 2(M\text{-}M) + 1(\text{پل CO پرده‌ای}) + \frac{2}{3} = \frac{172}{3}$

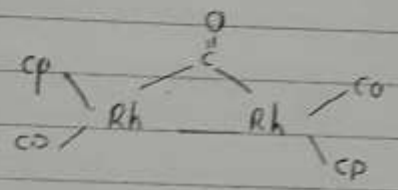
www.ShimiPedia.ir

Subject:

• برای اسید دسالت های کمپلکس تک اربالکه Rh به صورت زیر عمل می کند:



• $(\eta^5 C_5H_5)_2 Rh_2(CO)_3$



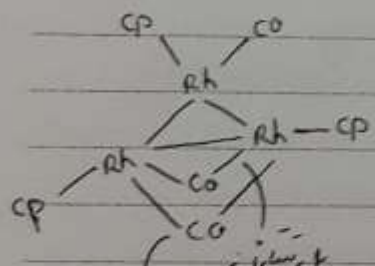
$5+2+2+1+1=18e$

• $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Rh(CO)]_3$

• این ترکیب ساختار سایه ساختاری که در اول صحبت داریم.

• این در مورد این ترکیب به صورت زیر است

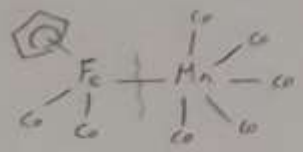
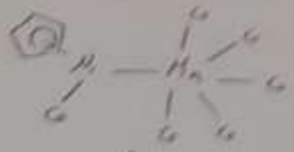
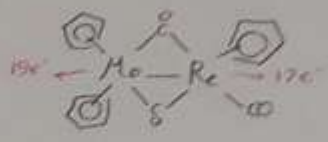
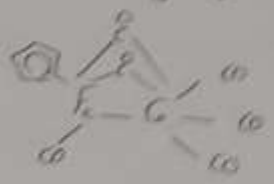
• داده های طیفی ترکیب به صورت زیر است:



پل شدن : یک نوار : 1900 Cm^{-1}

پل نشدن : دو نوار : 1780 , 1790 Cm^{-1}

www.ShimiPedia.ir

$$([\eta^5\text{-}C_5H_5]Mo(CO)_3)_2 \xrightarrow{I_2} 2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]^+I^- \quad (16e^-)$$

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2 \longrightarrow 2(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]^+I^-$$

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni(CO)]_2 \longrightarrow 2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni(CO)]^+I^-$$

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]_2 \xrightarrow{Na} 2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]^-Na^+ \quad (18e^-)$$

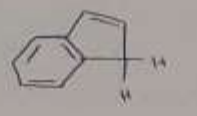
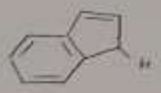
$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2 \longrightarrow 2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]^-Na^+$$

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni(CO)]_2 \longrightarrow 2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni(CO)]^-Na^+$$

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]^+I^- + [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3]^-Na^+ \longrightarrow NaI +$$

www.ShimiPedia.ir

لیگاندهای شناسا Cp

(indene)  

{ حلقه 5e⁻
{ آنیونی 6e⁻

$C_9H_8 + Na \longrightarrow C_9H_7Na + \frac{1}{2}H_2$

(پیرول)

{ حلقه 5e⁻
{ آنیونی 6e⁻

$C_4H_5N + Na \longrightarrow C_4H_4NNa + \frac{1}{2}H_2$

$\longrightarrow W(CO)_6 + C_9H_8 \longrightarrow [(\eta^3-C_9H_7)(\eta^5-C_9H_7)W(CO)_2] + 4CO$

η^3

$\longrightarrow Mn(CO)_5Br + Na\,C_9H_7 \longrightarrow [(\eta^3-C_9H_7)Mn(CO)_3] + NaBr + 2CO$

محصول اصلی

$\longrightarrow [(\eta^1-C_9H_7)Mn(CO)_4] + NaBr + CO$

$\longrightarrow Mn_2(CO)_{10} + 2$ $\longrightarrow 2[Mn(CO)_3(\eta^5-C_4H_4N)] + 4CO$

$\longrightarrow FeCl_2 + Na\,C_4H_4N + Na\,C_5H_5 \longrightarrow 2NaCl +$ (ترکیب سندویچی)

$\longrightarrow (\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2I + K\,C_4H_4N \longrightarrow KI + 2CO + [Fe(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5C_4H_4N)]$

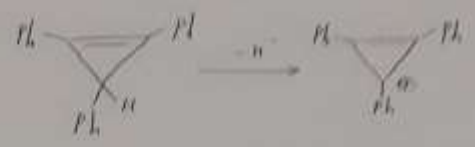
← واکنش هم راحت تر انجام می شود و مقدار آنیون ساز کمتری مصرف می شود و احتمال برخورد مثبت بیشتر است

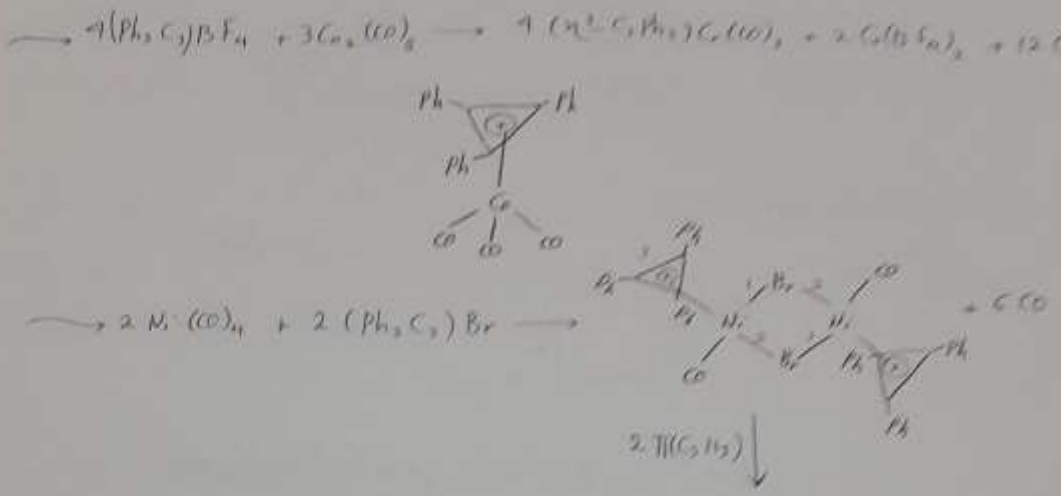
سایر حلقه‌های آروماتیک

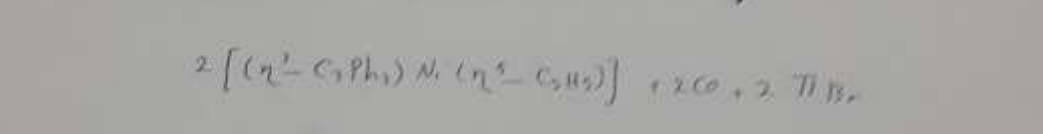
1) C_3H_4 سیکلوپروپنیل

حلقه‌های سه و چهار عضوی باید پایدارتر باشند و کمتر ترکیبات آنیونی دیده می‌شود.

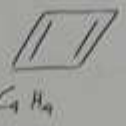
www.ShimiPedia.ir

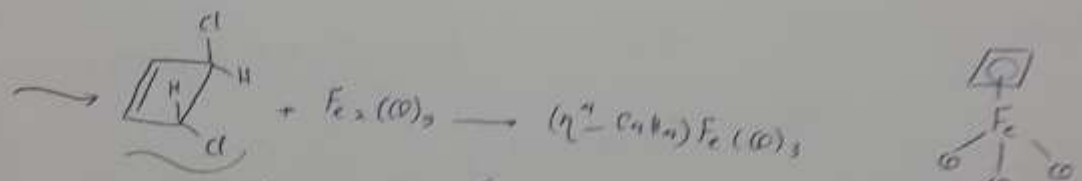


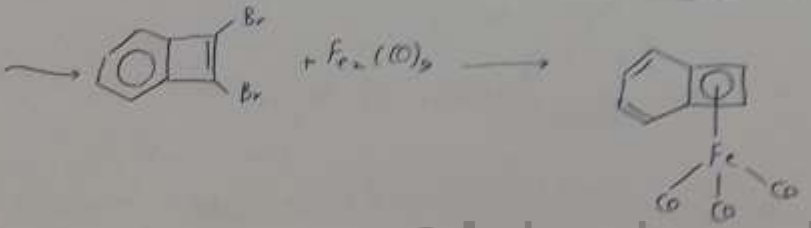




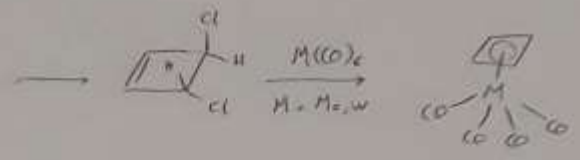
2)

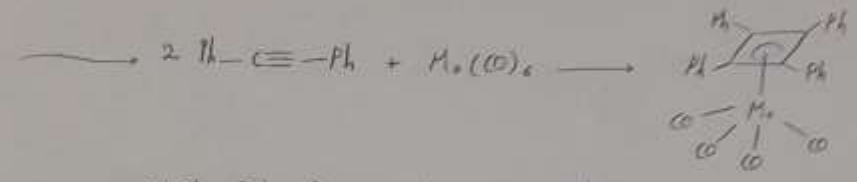


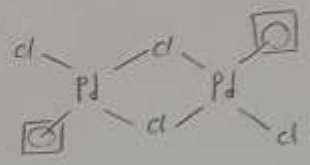


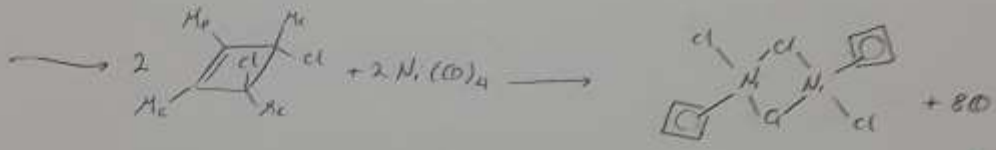


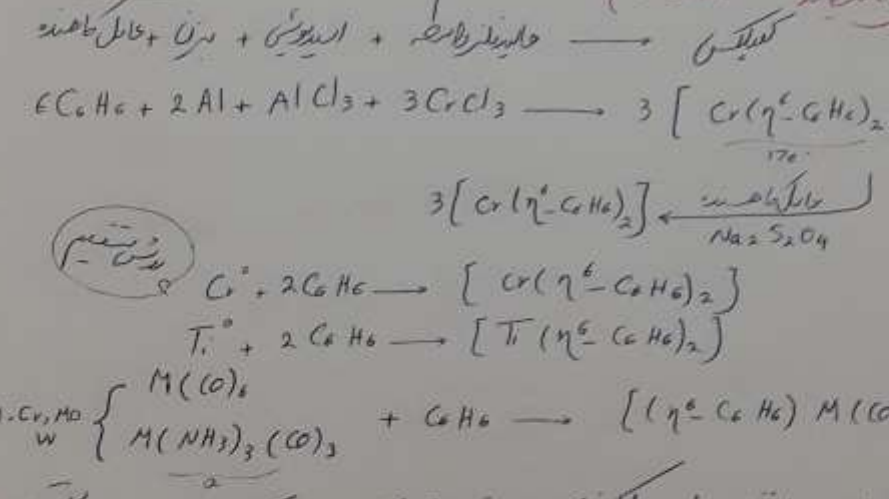
www.ShimiPedia.ir



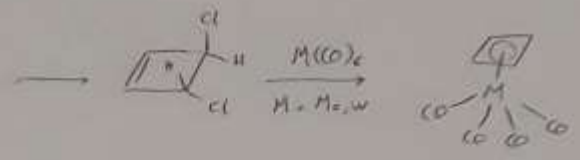


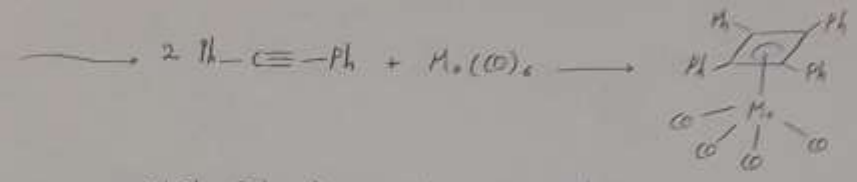


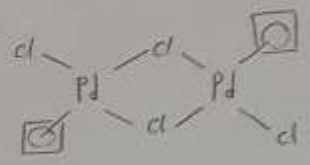


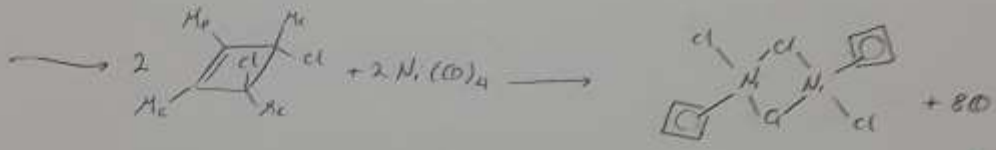


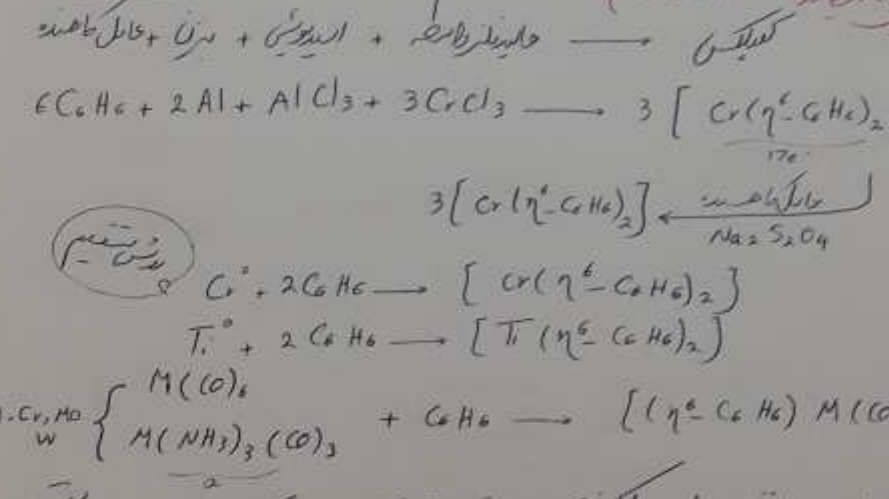
www.ShimiPedia.ir











www.ShimiPedia.ir

سه نوع سیکلوهای η^5 ، η^3 ، η^1 و حتی η^2 ، η^4 نیز وجود دارند

$\longrightarrow C_5H_5K + (\eta^3\text{-}C_3H_5)TiCl_3 \longrightarrow [(\eta^3\text{-}C_3H_5)Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)] + 3Cl^-$

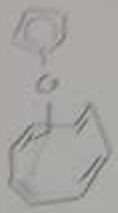
17e⁻

$\longrightarrow UCl_4 + K_2COT \longrightarrow [(\eta^8\text{-}COT)_2U] + 4Cl^- + 4K^+$

22e⁻

دقیقاً بیان کردن اینکه U با دو حلقه هشت اتمی اتصال دارد یا اینکه با 8 اتم کربن یک حلقه اتصال دارد سخت است

η^1 پیوند



η^3 پیوند

η^5 پیوند

η^3 پیوند

η^2 ، η^4 پیوند

(هیچ‌وقت هم اتفاق نمی‌افتد)

فصل ششم: سایر کمپلکس‌ها

کمپلکس‌های دارای پیوندهای M-C ، M=C ، M≡C

www.ShimiPedia.ir

(کاربنگ کم پایدار) $R-MgX$: M_2L_n : $W(CO)_6$: $-CR_3$ ← کاربنگ

(کاربنگ الکینی) $Fb \overset{R}{\underset{R}{\lessgtr}} E \equiv E(CO)_5W$: $-CRR'$ ←

(کاربنگ الکینی) $Ph-E \equiv E-W(CO)_5$: $-CR$ ←

سوبستراهای آلکیل و آلیل

$\{ \text{آلکیل} \; M-CR_3 \; (\bar{C}R_3) \; ;$ آلیل $M-CR_3 \; (\bar{C}R_3)$

هرچه بار مثبت روی فلز کمتر باشد و فلز چگالی الکترونی بیشتری داشته باشد، پیوند فلز-کربن کوواالانسی‌تر خواهد بود زیرا الکترون‌ها بیشتر بین فلز و کربن به اشتراک گذاشته می‌شوند.

(هرچه بار مثبت روی فلز بیشتر باشد پیوند کوواالانسی‌تر خواهد بود)

$\{ M^{+} - CR_3 \; ; \; M^{2+} - CR_3$

روش‌های سنتز کمپلکس‌های آلکیل

۱- واکنش هالیدهای فلزی واسطه یا کمپلکس‌های آنیونی فلزی هالیدها با $RMgX$ یا RLi

$ZrCl_4$ (هالید فلز واسطه) $+ 4\,PhCH_2MgCl \longrightarrow 4\,MgCl_2 + Zr(CH_2Ph)_4$

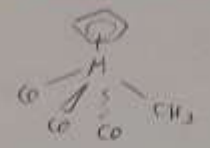
$Et_4N^{+}[W(CO)_5Br^{-}] + RLi \longrightarrow LiBr + Et_4N[W(CO)_5R^{-}]$

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2 + 2\,C_6F_5Li \longrightarrow 2\,LiCl + [(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Zr(C_6F_5)_2]$

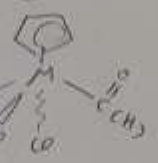
۲- واکنش آنیون کربونیل فلزی با آلکیل هالید

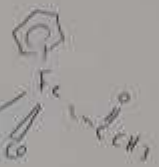
$Na^{+}[Mn(CO)_5]^{-} + CH_3I \longrightarrow NaI + [Mn(CO)_5CH_3]$

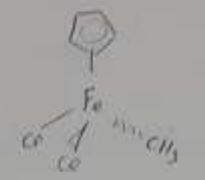
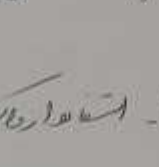
www.ShimiPedia.ir

$Na^+[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3]^- + CH_3I \longrightarrow NaI +$ 

۳- واکنش آیل کربونیل فلزی با آلکیل هالید $(R-\overset{|}{C}-X)$

$\longrightarrow Na[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3] + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \longrightarrow NaCl +$ 

$\longrightarrow Na[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2] + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \longrightarrow NaCl +$ 

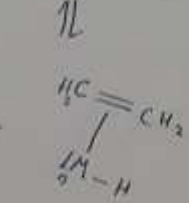
$CO +$  $\xleftarrow{h\nu}$ 

۴- استفاده از واکنش های مهاجرتی

$\longrightarrow HCo(CO)_4 + C_2F_4 \longrightarrow HCF_2-CF_2-Co(CO)_4$

کمپلکس های فلز - آلکیل حاوی هیدروژن β

این کمپلکس ها تعریبا همگی دچار تجزیه حرارتی می شوند



$HML_n + H_2C=CH_2 \xleftarrow{\text{تجزیه}}$

برای جلوگیری از تجزیه ترکیب هیدروژن دار باید جوری عمل کرد که

$M-CH_2-C(Me)_3$ ، $M-CH_2-$ ، $M-CH_2-CF_3$

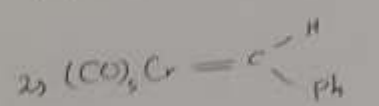
www.ShimiPedia.ir

متالوسیکلوپنتان

حلقه‌ی پنج‌عضوی

کاربردها

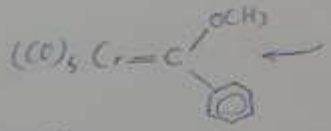
1)

2) 

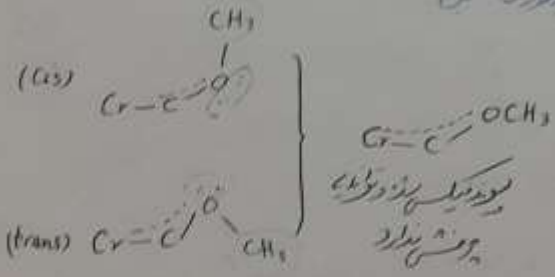
کمپلکس اول به علت الکترون‌گیری بیشتر اکسیژن و اربیتال P آن پایدارتر می‌باشد و می‌تواند واکنش‌ها را بهتر انجام دهد

2)

1)



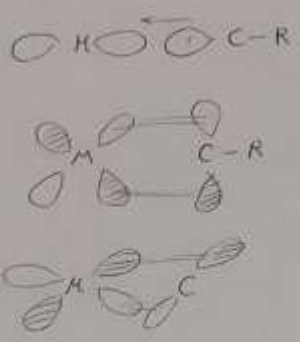
دمای بالا } کمپلکس ۱ برای هیدروژن‌های سل
دمای پایین } کمپلکس ۲ } ^1H-NMR



www.ShimiPedia.ir

کمپلکس های کاربنی

$M \equiv C$



یونده σ

یونده π

مراحل گام بندی ها

$$(CO)_5Cr=C(OCH_3)(Ph) + BX_3 \longrightarrow [(CO)_5Cr\equiv C-Ph]^+X^- + BX_2(OCH_3)$$

$$\downarrow$$

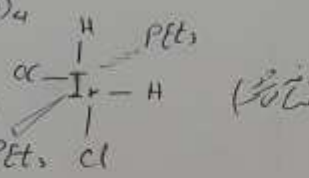
$$XCr(CO)_5\equiv C-Ph + CO$$

کمپلکس هیدرید

H^- { ایزولوبی $2e^-$; فنی $1e^-$

$\longrightarrow [ReH_9]^{2-} = 7+9+2 = 18e^-$

$\longrightarrow Co_2(CO)_8 + H_2 \longrightarrow 2HCo(CO)_4$

$\longrightarrow$ trans-$Ir(CO)Cl(PEt_3)_2 \xrightarrow{H_2}$  (ایزومر cis)

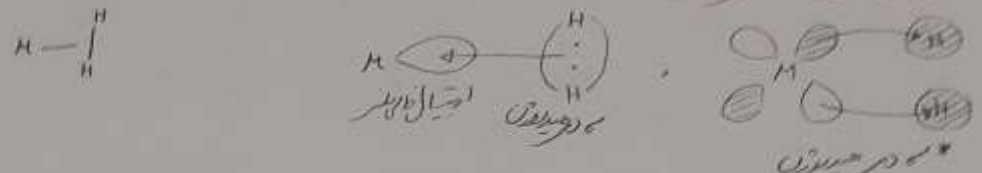
$\longrightarrow Na[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3 + HOAC \longrightarrow NaOAC + (\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3H$

$\longrightarrow NaMn(CO)_5 \xrightarrow{H_3PO_4} NaH_2PO_4 + HMn(CO)_5$

www.ShimiPedia.ir

$\longrightarrow Na_2[Fe(CO)_4] \xrightarrow{H_2O} NaOH + Na[HFe(CO)_4] \xrightarrow{H_2SO_4} NaHSO_4 + H_2Fe(CO)_4$

کمپلکس‌هایی که اتم مرکزی در حد میانی دارد

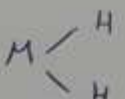


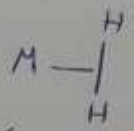
در هیدروژن نوع الکترون‌ها به اشتراک گذاشته و از طرفی پیوند π برگشتی نداریم که موجب شده تقویت پیوند اول نشده و پیوند H_2 ها سست

در صورتی که پیوند π برگشتی قوی باشد مثل از نظر الکترون‌ها نمی‌باشد پیوند H_2 شکسته و تبدیل به هیدرید دو اتمی شود

پایه‌های داشتن در هیدروژن باید:

- یون‌های استفاده کنیم که عدد اکسایش بالایی داشته باشند تا π برگشتی نداشته باشیم
- در یک کمپلکس‌های ترکیبی که π برگشتی قوی‌تری نسبت به H_2 داشته باشند (CO یا NO)

$Mo(PMe_3)_5H_2$ (هیدرید) 

$Mo(PMe_3)_2(CO)_3(H_2)$ (دی‌هیدروژن) 

در کمپلکس دوم لیگاندهای CO که سه دهنده‌ی ضعیف‌تر و π پذیرنده‌ی قوی‌تری هستند نسبت به PR_3 امت دارشتن دی‌هیدروژن باید باشند.

کمپلکس‌های آلیاژی دارای فلزهای واسطه

$\begin{cases} PMe_3 \\ PF_3 \end{cases}$ سه دهنده‌ی ضعیف، π پذیرنده‌ی قوی

www.ShimiPedia.ir

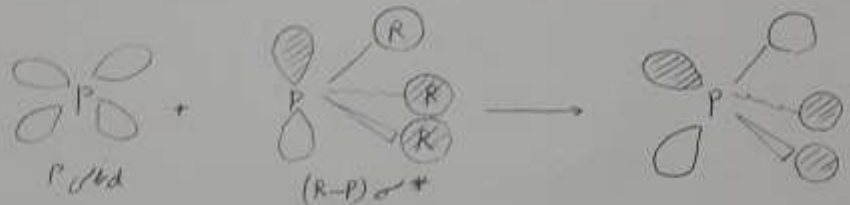
از سه قسمتی تشکیل شده است ⟵ $M \leftarrow PR_3$

مدل قسمتی که باعث می‌شود P دهنده‌ی اربیتال‌های π باشد ⟵ از ۳ بخش تشکیل شده است

اگر تعداد هر کدام از بخش‌ها صفر شود RLP ساده‌تر می‌شود
پس لیگاندهایی که اربیتال تهی‌ای دارند π دریافتی خواهند داشت و اربیتال σ* مربوط.

۴ حالت

(مدل جدید)



لیگاند NO (نیتروزیل)

$CO: \quad (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4$

$NO: \quad (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi^*_{2p})^1$

بنابراین NO به صورت NO^+ جدا شده و مشابه CO می‌شود و پایداری کمپلکس می‌دهد

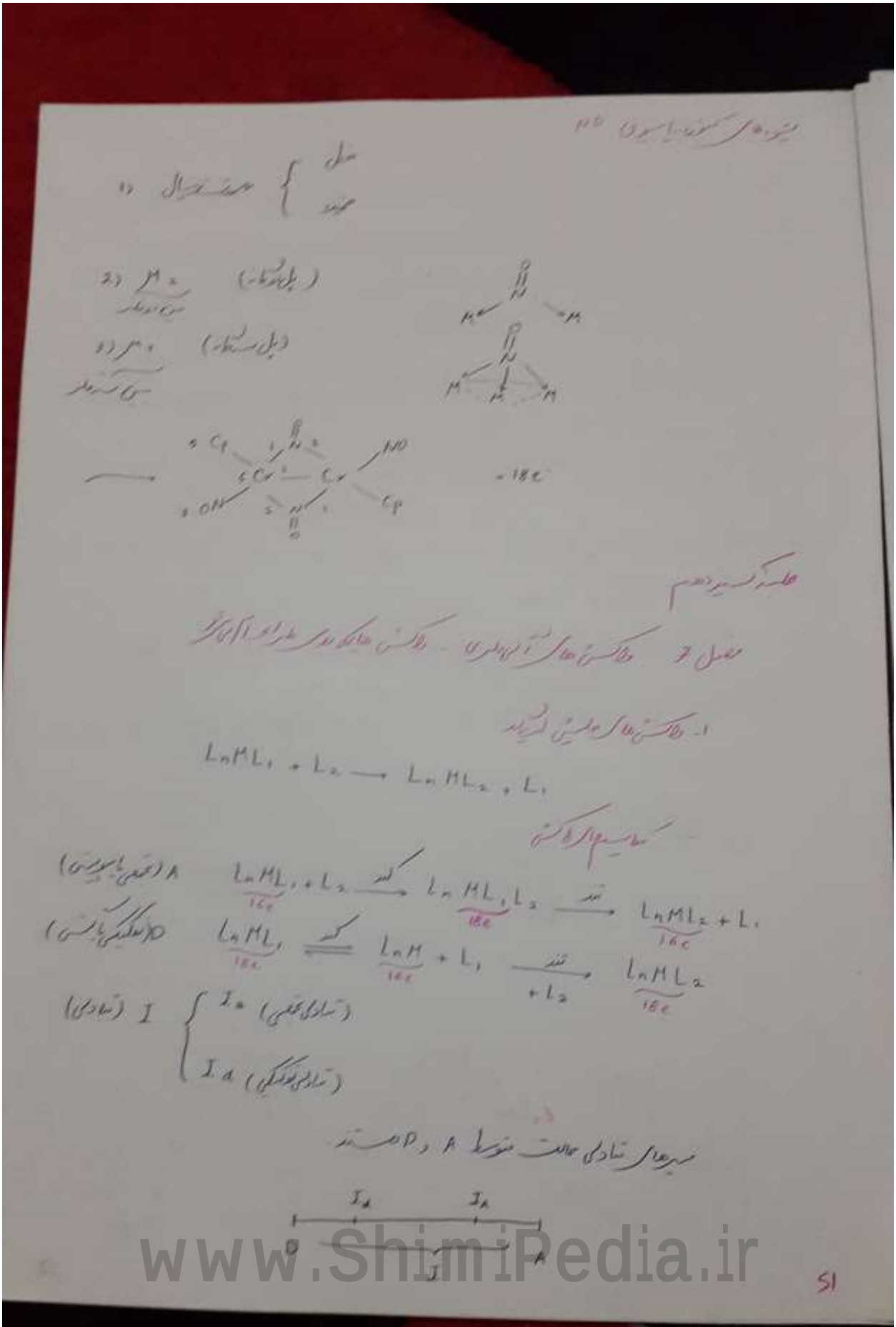
واکنش‌های تهیه‌ی نیتروزیل‌ها

⟵ $V(CO)_6 + NO \longrightarrow V(CO)_5 NO + CO$

⟵ $Cr(CO)_6 + 4NO \longrightarrow Cr(NO)_4 + 6CO$

Oh Td

www.ShimiPedia.ir



www.ShimiPedia.ir

* بررسی اثر ترانس و نفوذ ترانس در کمپلکس های مربع مسطح

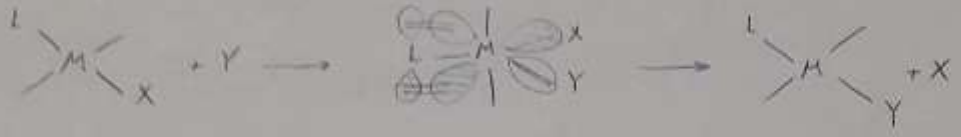
← اثر ترانس یک اثر سینتیکی است که باعث کاهش انرژی فعالسازی می شود (فقط شتاب واکنش را تغییر می دهد)

← نفوذ ترانس یک اثر ترمودینامیکی است که باعث تضعیف پیوند شده و در نتیجه پایداری ترمودینامیکی کمپلکس را تحت تاثیر قرار می دهد

لیگاندهایی که این اثر را دارند (PR_3 ، CN^- ، CO)

همچنین لیگاندهای که این اثر را دارند (H^- ، CH_3^- ، آلکیل)

← در اثر ترانس مخالف π پیوندی تاثیر گذار خواهد بود و باعث کاهش E_a می شود



Y دادنده الکترون باشد، فلزی که M نیاز به این الکترون ها ندارد و ناپایدار می شود.

حال اگر لیگاند توانایی خارج کردن دادنده الکترون خود را داشته باشد پایدار شدن حالت گذار می شود (در صورتی که خاصیت π پذیرندگی داشته باشد)

$CO, CN^-, C_2H_4 > PR_3, H^- > CH_3^-, S=C(NH_2)_2 > Ph^- > NO_2^-, SCN^-, I^-$

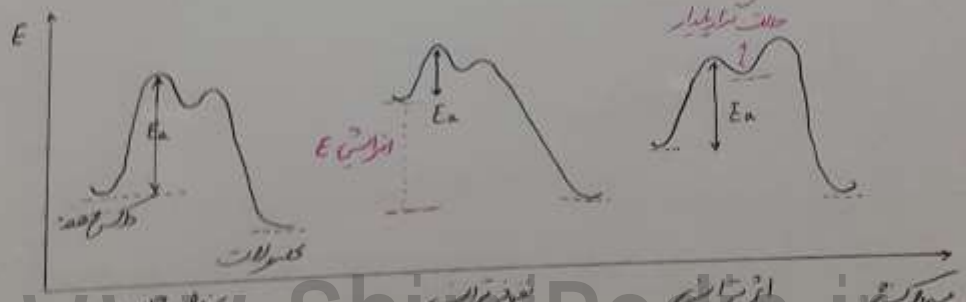
$> Br^- > Cl^- > Py, NH_3, OH^-, H_2O$

(بطور کلی)

σ-donor
π-acceptor > σ-donor > σ-donor
π-donor

هم اثر ترانس قوی
هم نفوذ ترانس قوی

فقط نفوذ ترانس قوی



www.ShimiPedia.ir

مکانیسم تفکیکی

$$\underbrace{ML_4}_{16e^-} + Y \xrightarrow[\text{کند}]{K_1} \underbrace{ML_4Y}_{18e^-} \xrightarrow[\text{تند}]{K_2} \underbrace{ML_4Y}_{16e^-} + L$$

اتم‌های با فلزیت d^8

$M^{2+}: Pd^{2+}, Pt^{2+}, Ir^{+}, Au^{3+}$

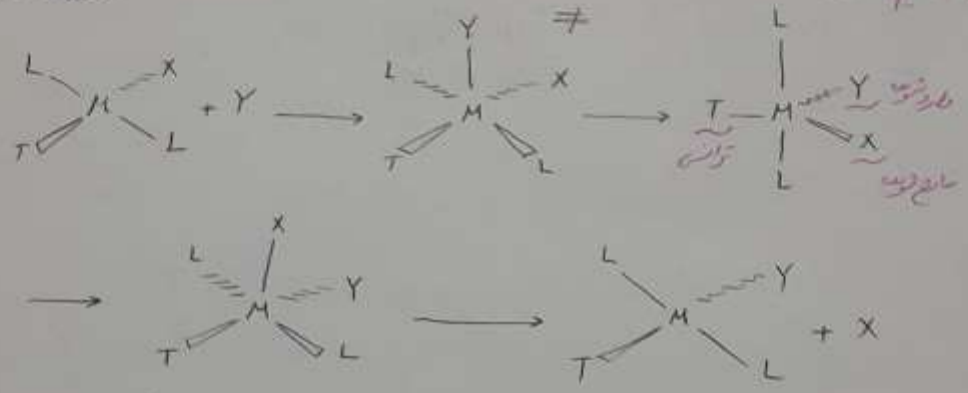
$$Rate = \underbrace{K_2[ML_4]}_{\downarrow} + K_1[ML_4][Y]$$

← در صورتی که عدل تا علیت کنترل سینتیکی داشته باشد می‌تواند با Y واکنش دهد یا ظرفیت کنترل شود این قاعده را این علت نمی‌شناسد. علت اصلی جدا شدن یک لیگاند است که مرحله اول علت آن در نظر گرفته شده

$\Delta S_1^{\neq} < 0$ (در صورتی که $\Delta S^{\neq}$ منفی باشد سیستم کنترل تفکیکی)

آنتروپی فعال‌سازی

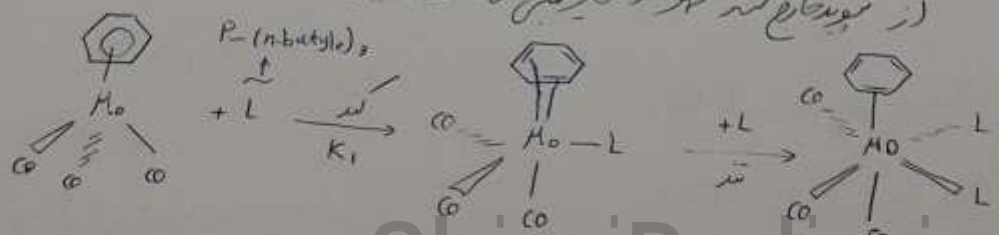
(در سیستم‌های $16e^-$)



← هرچه X حاجز بهتری باشد و Y هسته‌دوست بهتری باشد واکنش سریع‌تر خواهد بود

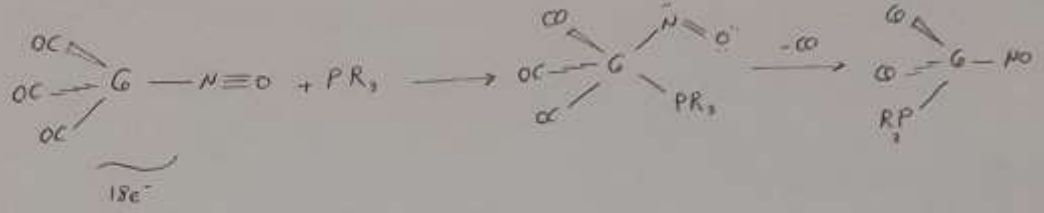
(در سیستم‌های $18e^-$)

در صورتی که کمپلکس واسطه‌ای 16 الکترونی بتواند شرایط انتقال خود را تغییر داده و الکترون از هیدروژن کند می‌تواند مسیر تفکیکی را دنبال کند

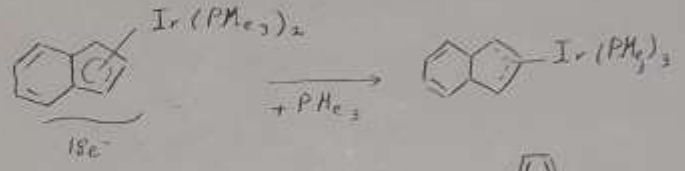


www.ShimiPedia.ir

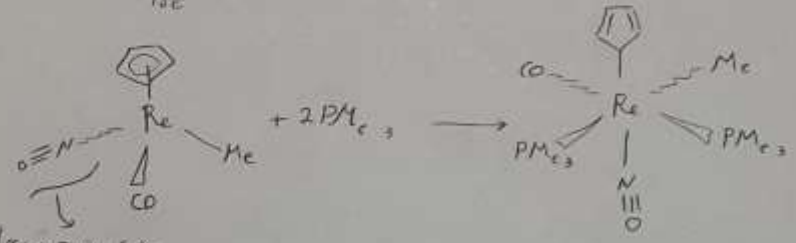
$R = k_1 [Complex][L]$



18e⁻

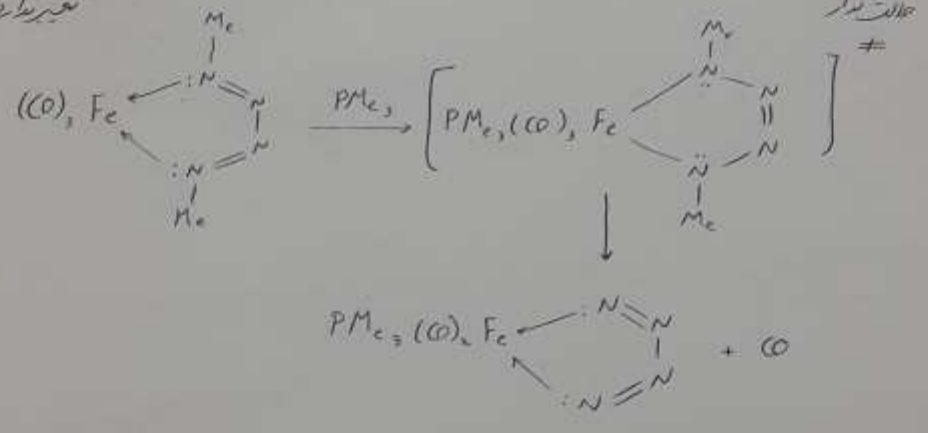


(حرارت دهنده کمتر تمایل جانشینی)



جهت مهاجرت همیشه ثابت

تغییر نمیکند



حالت گذار

مرحله چهاردهم ←

* بررسی مکانیسم تفکیکی (D)

$$ML_6 \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} ML_5 + L \quad \text{(کند)}$$

$$Y + ML_5 \xrightarrow[\text{(تند)}]{K_2} ML_5Y$$

www.ShimiPedia.ir

ML_5 ← سرعت تولید و مصرف تقریبا یکسان می‌شود

$$\frac{d[ML_5]}{dt} \simeq 0$$

$$k_1[ML_4] - k_{-1}[ML_5][L] - k_2[ML_5][Y]$$

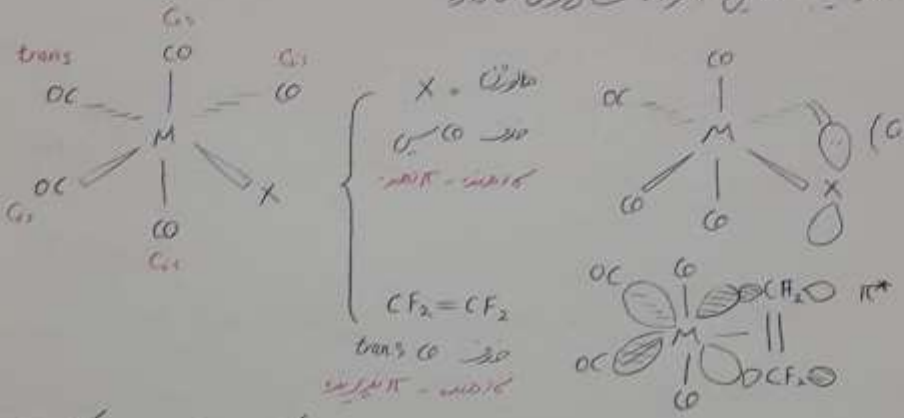
$$[ML_5] = \frac{k_1[ML_4]}{k_{-1}[L] + k_2[Y]}$$

$$R = k_2[ML_5][Y] \Rightarrow R = \frac{k_1 k_2 [ML_4][Y]}{k_{-1}[L] + k_2[Y]}$$

اگر $k_{-1}[L]$ کوچک یا $[Y]$ زیاد باشد

$$R = k_1[ML_4]$$

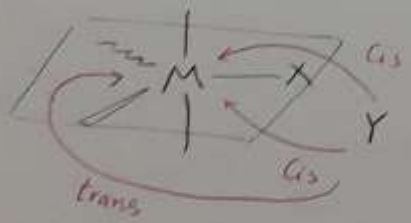
هرچه‌قدر حاج خود حجم‌تر باشد سرعت واکنش بیشتر خواهد بود و در اضافت حصار زیادی ← ترکیب این گروه و ترکیب تمایل به ازدیاد آن دارد



← هالوژن‌ها الکتروناهای ۲ دهنده و ۲ دهنده هستند (جفت‌های منفرد الکترون ناپیوندی) که می‌تواند با هر یک از CO های دیگر مولکول کند و CO خارج شود

trans

← در صورتی که CO ترانس خود حاج شود حاهای cis در حدود زاویه‌شان 120 درجه شود و در هم ترکیب می‌شود و باعث می‌شود که ۲ الکترون مدرت تکدیر در حالت گذار (حد واسط) پایدار می‌شود



محصول
٪66 cis ٪33 trans

CO سخت‌تر $\left\{\begin{array}{l}\text{الکترون‌های } 5e^- \\ \text{ترک کند} \end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}\text{جفت} \\ \text{الکترون} \end{array}\right.$ $6e^-$ C_p ← بهتر است از (با دادن) سلفن جهت‌یابی تشکیل می‌شود

www.ShimiPedia.ir

کمپلکس‌های ML_4 و ML_5

$\longrightarrow Ni(CO)_4 + {}^{14}CO \xrightarrow{\Delta S^{\neq} > 0} Ni(CO)_3({}^{14}CO) + CO$

در صورتی که مکانیسم تجمعی باشد حداقل باید 20^c باشد در صورت تفکیکی بودن حداقل باید 16^e باشد

$\longrightarrow$ در شرایط ملایم عملکرد یا واکنش‌هایی در دمای اتاق بودن عدد مکانیسم تفکیکی است

تجمعی $\Delta S^{\neq} < 0$

تفکیکی $\Delta S^{\neq} > 0$

$\longrightarrow Ru(CO)_4PPh_3 + PPh_3 \xrightarrow{\Delta S^{\neq} = +13} Ru(CO)_3(PPh_3)_2 + CO$

* بررسی مکانیسم تداخلی (I)

$ML_6 + L' \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ML_6L' \underset{k_{-2}}{\overset{k_2\ (\text{کند})}{\rightleftharpoons}} ML_6L' \xrightarrow{\text{سریع}} ML_5L' + L$

صفر $\Delta S^{\neq}$

$\Delta S = 0$ کل

$\longrightarrow ML_6L'$ کمپلکس تفکیکی که توسط مولکول‌های حلال احاطه شده است

$\longrightarrow$ واکنش‌های وجود دارند که از هر دو مسیر D و I_D انجام می‌شوند ولی این دو مسیر با هم رقابت می‌کنند

$(COD)Mo(CO)_4 + 2\,AsPh_3 \longrightarrow (AsPh_3)_2Mo(CO)_4 + COD$

$\Delta H^{\neq}_D = 25\ kcal/mol$ ← شکست پیوند با مولکول ورودی تشکیل

$\Delta S^{\neq}_D = 2.2$

$\Delta H^{\neq}_{I_D} = 17\ kcal/mol$ ← شکست پیوند تشکیل پیوند (آزادکننده خواهد بود)

$\Delta S^{\neq}_{I_D} = -17$

(η^4)

واکنش‌های انتقالی - اکسایشی (اضافی جزئی)

(Reductive-Elimination) RE

(Oxidation-Addition) OA

$\longrightarrow$ شکل کلی

$L_nM + X-Y \underset{RE}{\overset{OA}{\rightleftharpoons}} L_nM\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$

www.ShimiPedia.ir

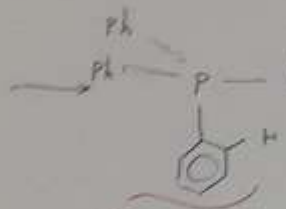
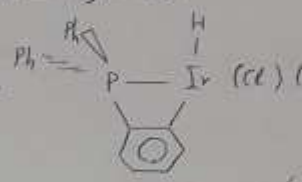
حالت اکسایش فلز
عدد کئوردیناسیون
تعداد الکترون‌های ظرفیتی

$$a \quad \xrightarrow{OA} \quad a+2 \qquad \text{(حضور فلز واسطه الکترون‌گیر)}$$
$$n \quad \underset{RE}{\rightleftharpoons} \quad n+2$$
$$x \qquad\qquad x+2$$

محصول RE — محصول OA

XY ، H_2 ، $R-H$ ، X_2 ، $R-X$ ، $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X$ ، $H-X$ ، R_3Si-Cl ، R_3Si-H

تشکیل واکنشگر گرینیارد ⟵ $Ph-Br + Mg^{(0)} \xrightarrow{OA} Ph-Mg-Br$

⟵  $\xrightarrow[\text{حضور جاکلوه}]{OA}$ 

X–Y ، R–H

فرآورش حلقه‌ای
Cyclometallation

$17e^-$ ، C.N = 5 ، d^7 ⟵ فلزهای L ⟵ (الف)

$$2ML_5 \xrightarrow{X-Y} ML_5X + ML_5Y$$
C.N = 5, $17e^-$ — C.N = 6, $18e^-$

تأثیر دهش یک الکترون سبب می‌شود تا کمپلکس دوهسته‌ای کئوردیناسیون شکست یابد

$$\longrightarrow 2[Co(CN)_5]^{3-} + \underset{Br_2 ، H_2 ، RI}{X-Y} \longrightarrow [Co(CN)_5X]^{3-} + [Co(CN)_5Y]^{3-}$$

حالت اکسایش = x − 5 = −3 ⟹ (x = +2)

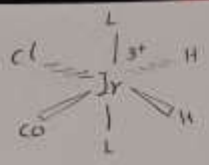
$$\longrightarrow (CO)_5Mn-Mn(CO)_5 + Br_2 \longrightarrow 2\,Mn(CO)_5Br$$

حلقه کایلیتیم ⟵

$16e^-$ ، C.N = 4 ، d^8 ⟵ فلزهای L ⟵ (ب)

$$ML_4 \xrightarrow{X-Y} ML_4XY$$
d^8 — d^6
$16e^-$ — $18e^-$
C.N = 4 — C.N = 6

www.ShimiPedia.ir

trans - $Ir^{+}Cl(CO)L_2$ $\xrightarrow{H_2}$ 

$14e^-$; (Pt^0 . Pd^0 . Ni^0 / d^{10} . C.N = 2 ← (L)

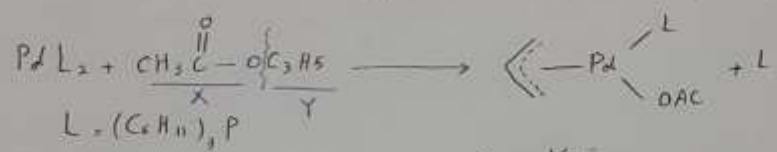
$ML_2 + X-Y \longrightarrow ML_2XY \xrightarrow{X-Y} ML_2X_2Y_2$

C.N = 2	C.N = 4	C.N = 6
d^{10}	d^8	d^6
14e	16e	18e

$PdL_2 + H_2 \longrightarrow$ trans - PdL_2H_2

$L = (iso\text{-}propyl)_3P$

سرعت از دست دادن لیگاند L و کند شدن سرعت مرحله بعدی می‌شود.

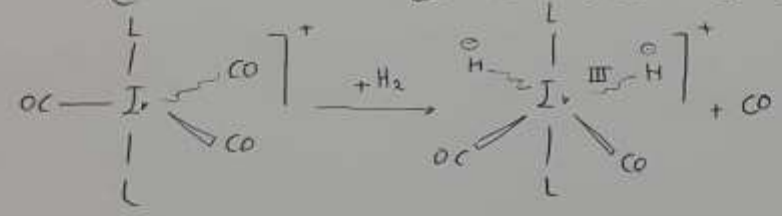


$L = (C_6H_{11})_3P$

14e⁻
C.N = 2

16e⁻ ← عدد اکسایش 2+
C.N = 3

سه تا از این واکنش‌ها برای کاتالیزورهای 18e⁻ بسیار رایج و مهم هستند.



$L = PMePh_2$

18e⁻
C.N = 5

18e⁻
C.N = 6

$Fe^{0}L_5 + \underset{X}{PhCH_2}\underset{Y}{Br} \longrightarrow Fe^{+2}L_4(PhCH_2)(Br) + L$

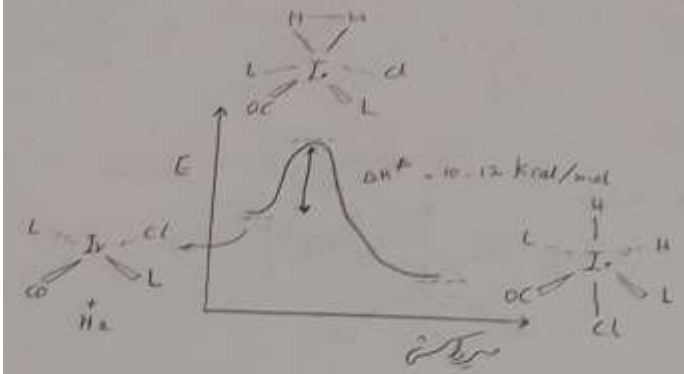
18e⁻
C.N = 5

18e⁻
C.N = 6

www.ShimiPedia.ir

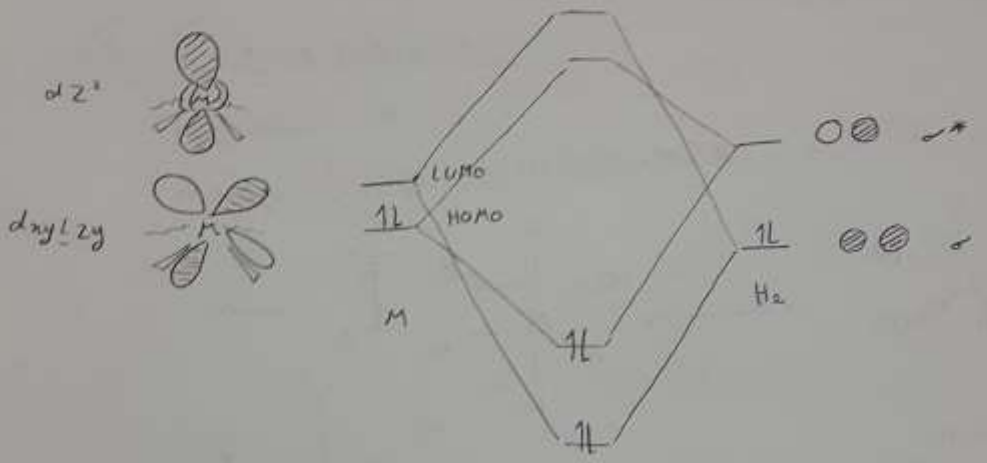
* بررسی افزایش اکسایشی مولکول‌هایی مانند H_2، HC (واکنش‌های افزایش اکسایشی)

افزایش H_2



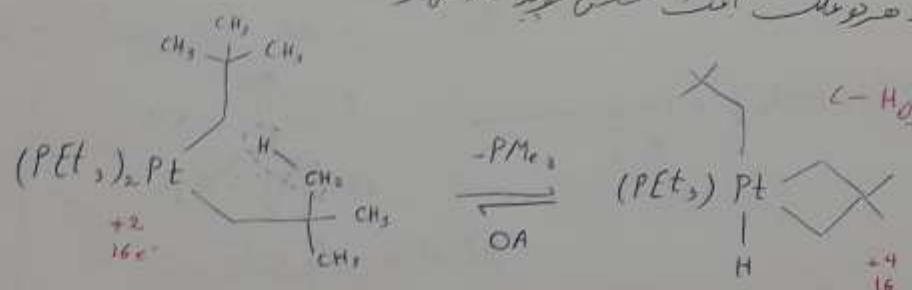
$R = k_{obs}[Com][H_2]$

واکنش تقدیمی ⇒ $\Delta S^{\ddagger} < 0$

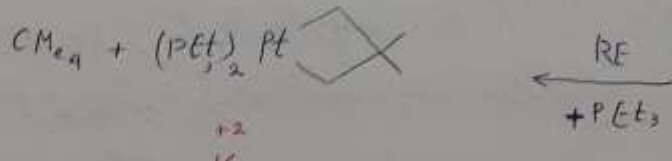


← هر الکترون اضافی را در حد پیوندی H_2 و H_2 الکترون با شش را در ضد پیوندی (LUMO) جای می‌دهد

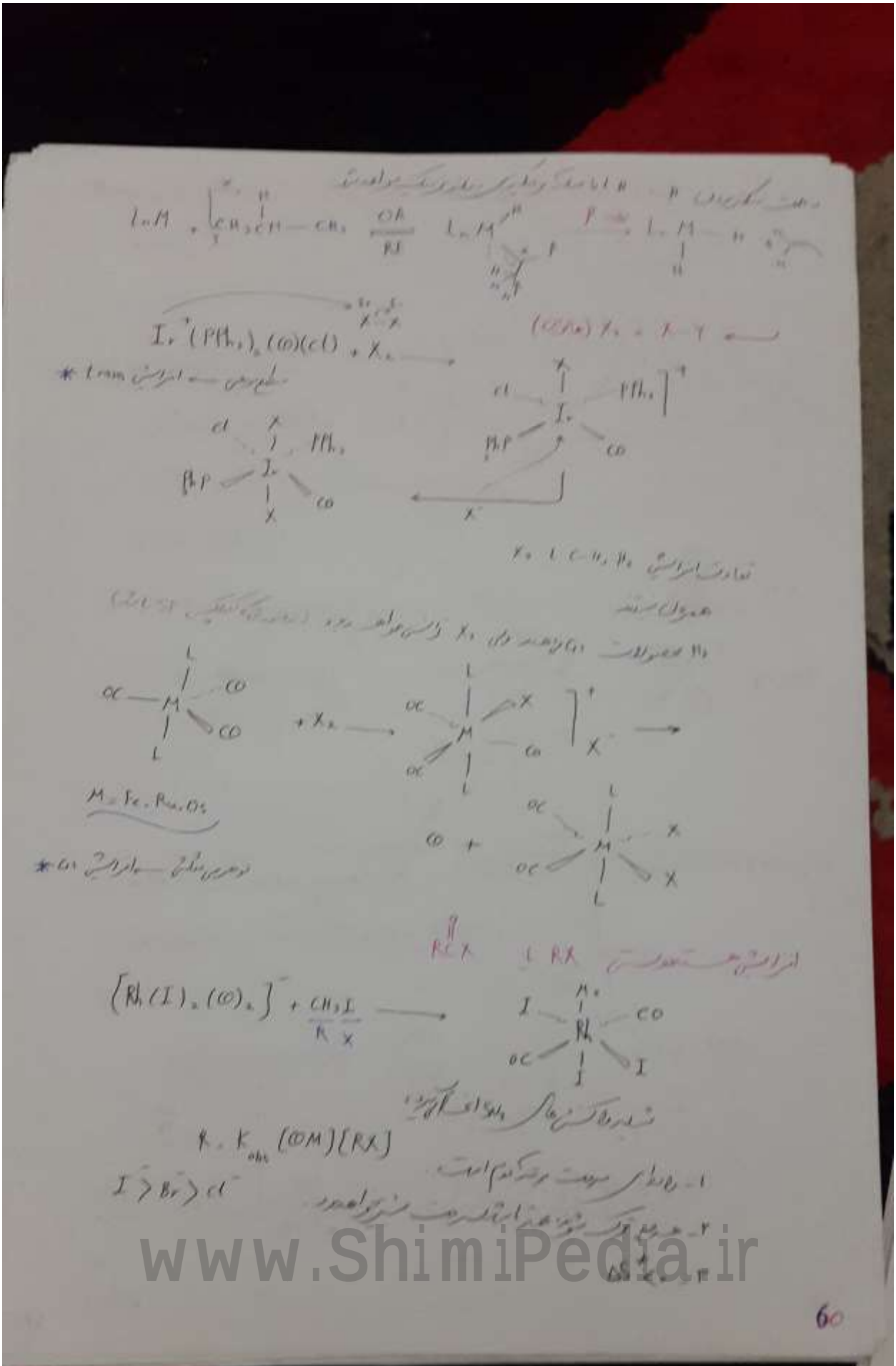
که هر دو حالت امکان شکستن پیوند H_2 می‌شود



افزایش C-H



www.ShimiPedia.ir



www.ShimiPedia.ir

۳. هرچه پتانسیل یونیزاسیون فلز بالاتر باشد راحت‌تر حذف می‌شود

۵. حالت اکسایش بالاتر

۶. هرچه ظرفیت فلز بالاتر باشد راحت‌تر حذف می‌شود

۷. هرچه الکترون‌های فلز بیشتر باشد راحت‌تر حذف می‌شود

$Os > Ru > Fe > Co^{3} > Co^{2} >$

$Pt^{II} > Pd^{II} > Ni^{II} > Au^{III}$ (حالت d^8 هستند)

جلسه یازدهم

واکنش‌های افزایش اکسایشی (O.A)

واکنش‌های حذف

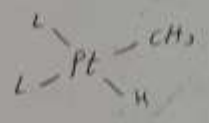
$L_nM(R)H \longrightarrow L_nM + RH$

$L_nM(R)R' \longrightarrow L_nM + RR'$

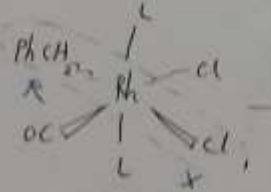
$L_nM(H)H \longrightarrow L_nM + H_2$

$L_nM(R)X \longrightarrow L_nM + RX$

واکنش‌های حذف اکسایشی معکوس واکنش‌های افزایش اکسایشی هستند



$\longrightarrow PtL_2 + CH_4$



$\longrightarrow PhCH_2Cl + trans\text{-}[Rh(L_2)(CO)Cl]$

۱. هر وقت که گونه‌ها هم‌اتم تمایل به واکنش افزایش اکسایشی دارند

۲. هر چه حالت اکسایشی بالاتر باشد حالت اکسایشی حذف‌شونده راحت‌تر

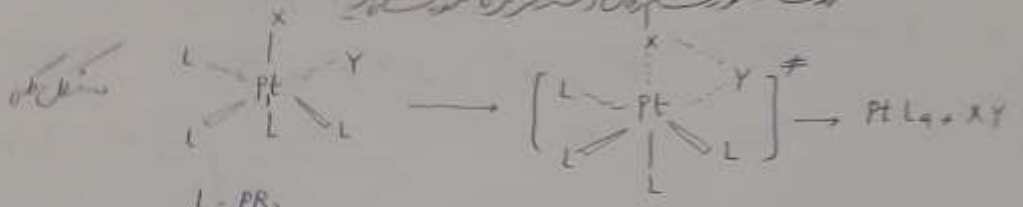
Pd^{4+} Pt^{4+} Au^{3+}

www.ShimiPedia.ir

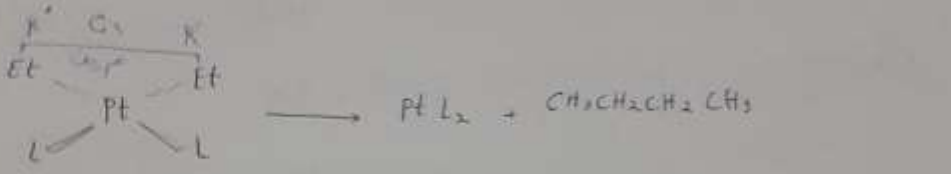
3- حضور لیگاندهایی که بتوانند به سرعت الکترون از دست بدهند
مثل PR_3 ، CN^- ، CO (لیگاندهای π-اسید، حجیم)

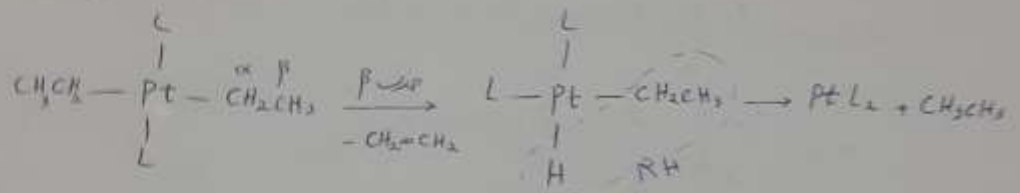
حذف کششی در واکنش‌های احیای هیدن

حذف به صورت هم‌زمان و سه مرکزی صورت می‌گیرد



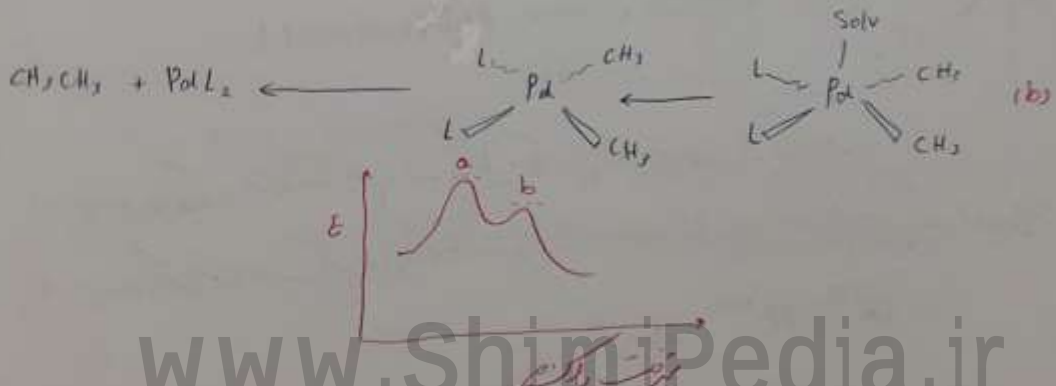
$L = PR_3$



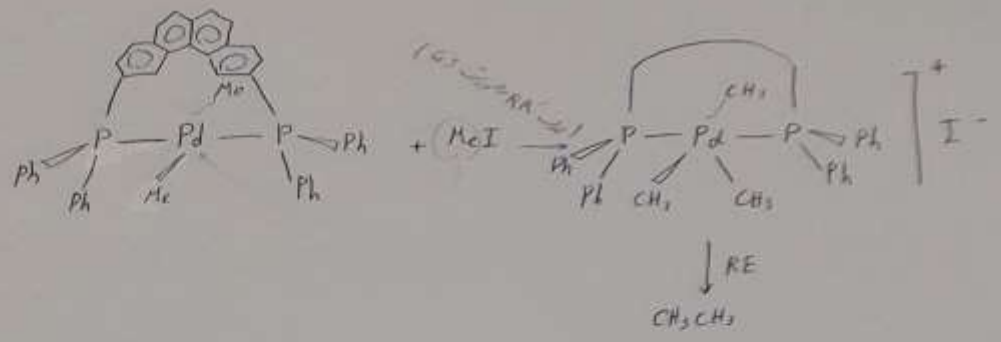


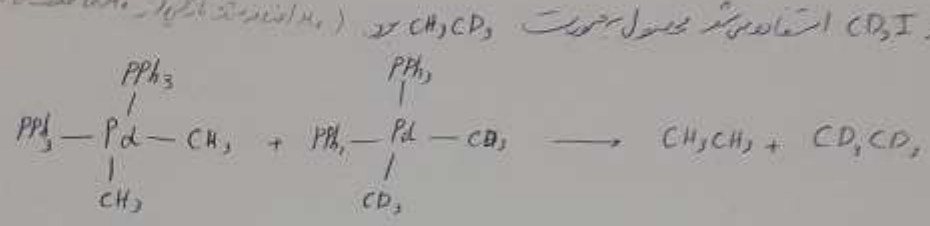
اگر لیگاند هیدرید trans نسبت به CO قرار گیرد نمی‌تواند واکنش حذف احیایی را انجام دهد

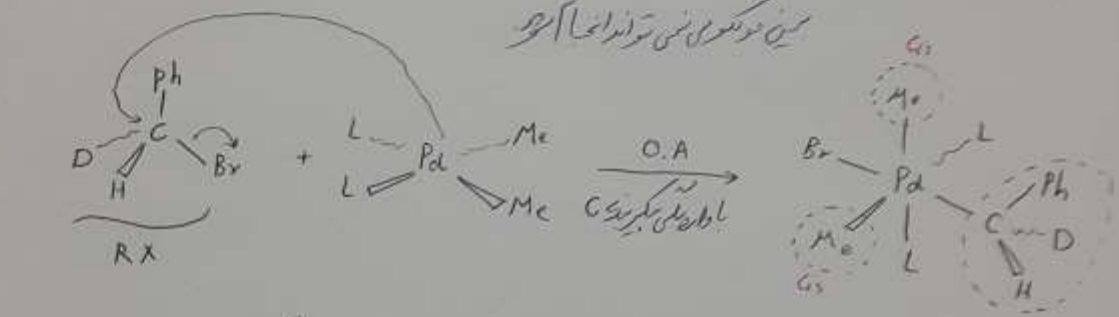
اگر از یک حلال قطبی که قابلیت کئوردینه شدن دارد استفاده کنیم تبدیل trans به cis تسهیل می‌شود

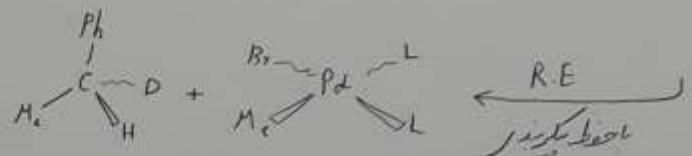


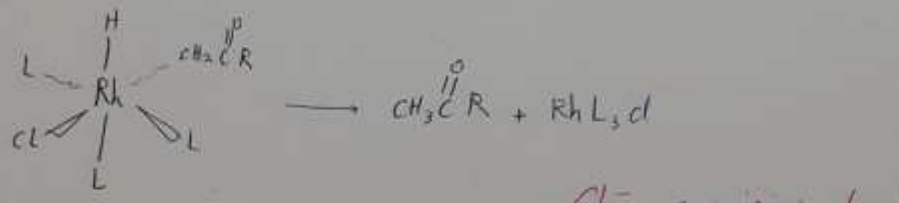
www.ShimiPedia.ir











www.ShimiPedia.ir

$2HCo(CO)_4 \longrightarrow H_2 + Co_2(CO)_8$

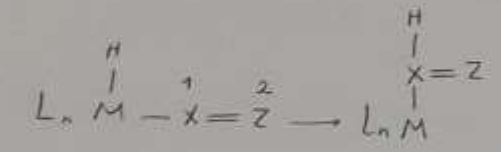
فصل هشتم:

واکنش‌های آلی-فلزی II

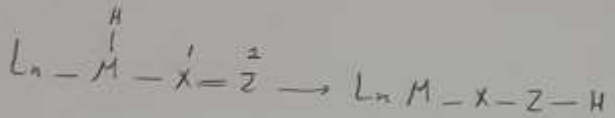
• واکنش‌های جابجایی تک مکانیسمی

- واکنش‌های جابجایی درون مولکولی تک مکانیسمی

الف) جابجایی 1،1:



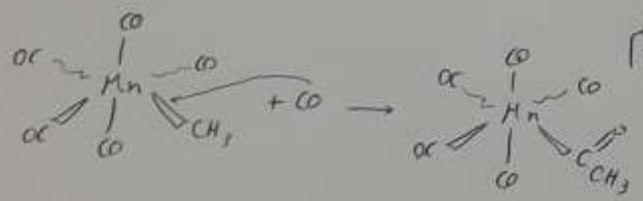
ب) جابجایی 1،2:



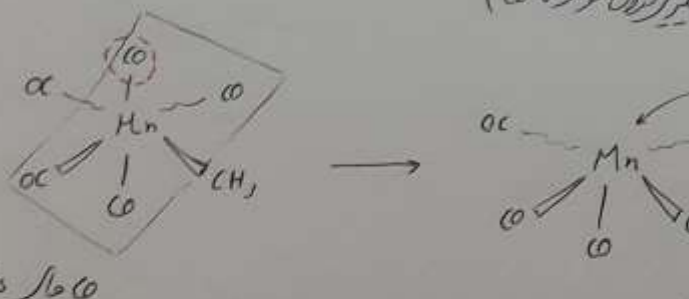
جابجایی CO (مهاجرت آلکیل)

این جابجایی انواع زیر را دارد

۱- مکانیسم (A) جابجایی CO خنثی



2- مکانیسم (B) مهاجرت CO (جابجایی درون مولکولی CO)



محصول

CO حالت Cs

3- مکانیسم (C) مهاجرت آلکیل

در مهاجرت آلکیل روی چهار CO این دو صورت انجام را دارد مهاجرت می‌کند

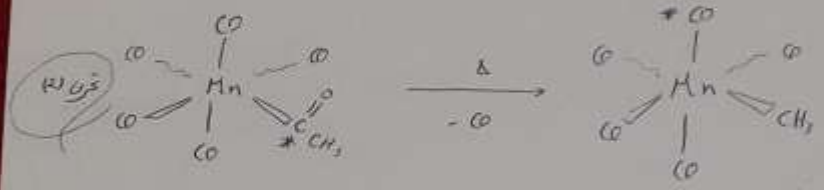
www.ShimiPedia.ir

Ideal

شواهد دیگر :

(1) تجربی $CH_3Mn(CO)_5 + {}^*CO \not\rightarrow CH_3C(=O)Mn(CO)_5$ (*)

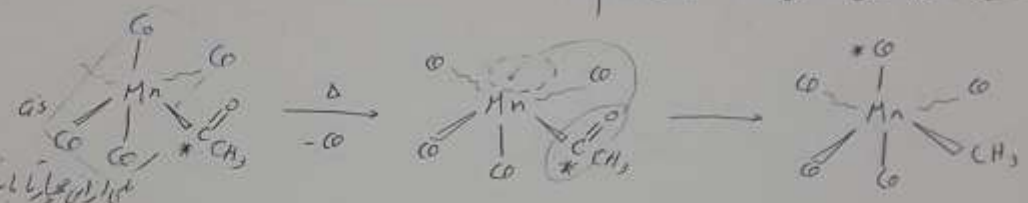
مورد مکانیسم A



(2) تجربی

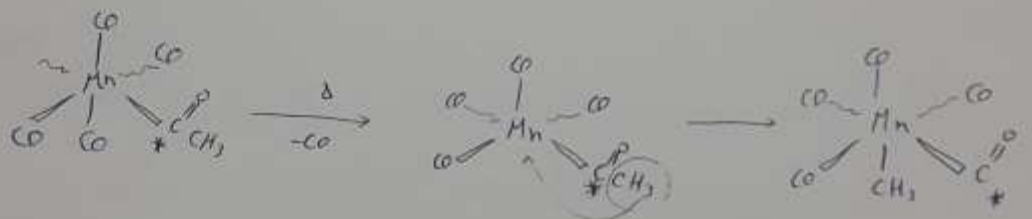
100٪ Cis

← حال مکانیسم پیشنهادی B را بررسی می‌کنیم :



می‌بینیم این چهارتا با هم تداخل می‌کنند

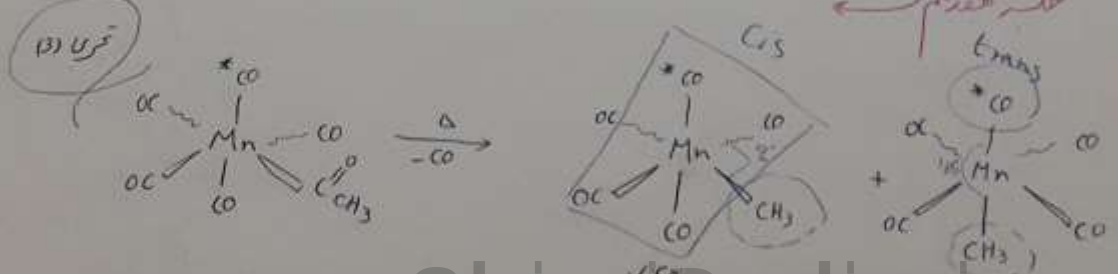
← مکانیسم C را هم بررسی می‌کنیم :



آزمایشی هم هست که مکانیسم رقابتی می‌گوید پس برای تعیین درست باید آزمایشی دیگر انجام شود.

جلسه دهم ←

(3) تجربی



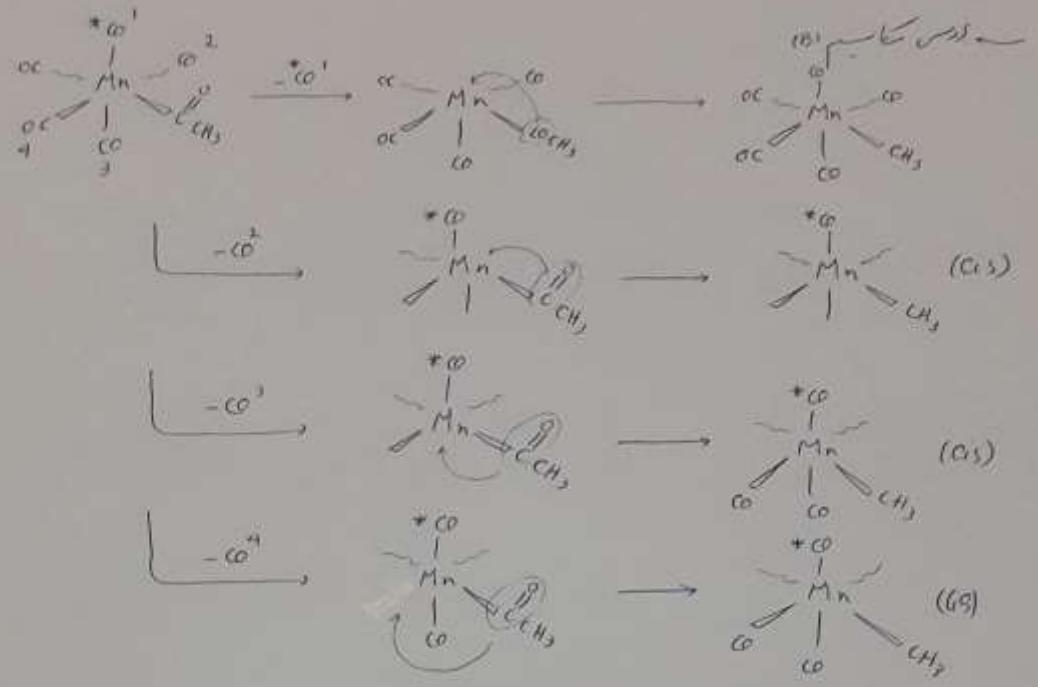
Cis

50٪

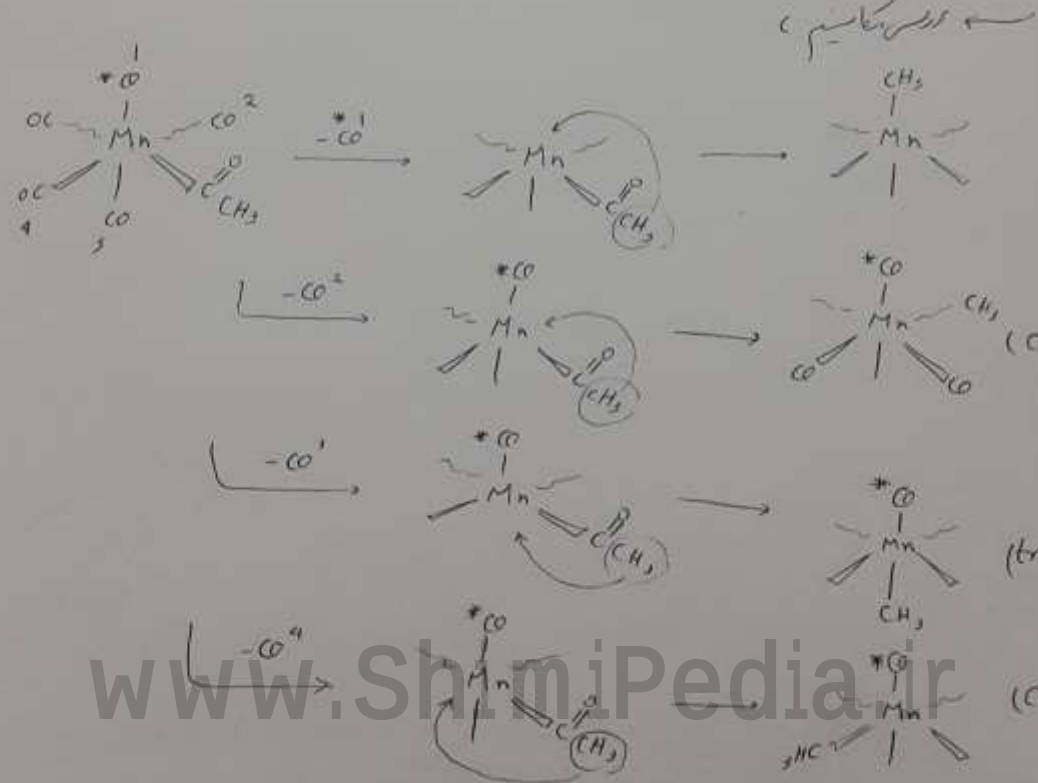
Trans

25٪

www.ShimiPedia.ir



به دلیل استریک محصولات 25٪ سود و 75٪ cis خواهد بود سازوکار این مکانیسم B نیز دو مرحله‌ای

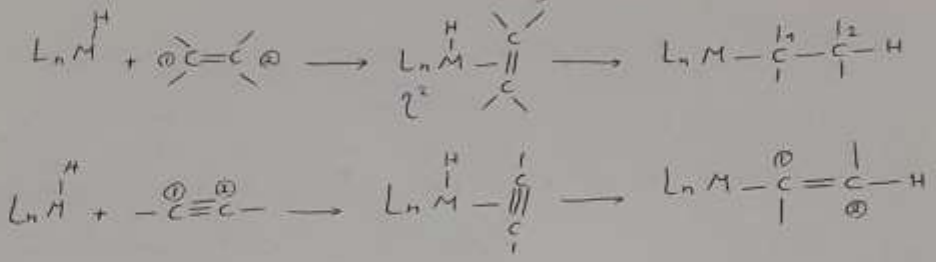


www.ShimiPedia.ir

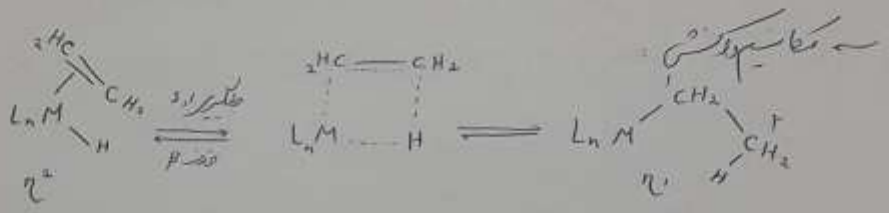
محصولات 25/ مول CO ، 25/ trans و 50/ cis مولفه‌های این کمپلکس سوم (۲)

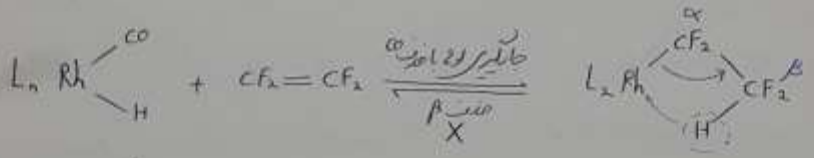
کمپلکس صحیح مولفه‌دار

جاگذیری در مولکول آلکن‌ها و آلکین‌ها



این واکنش‌ها از نوع جاگذیری ۱و2 هستند





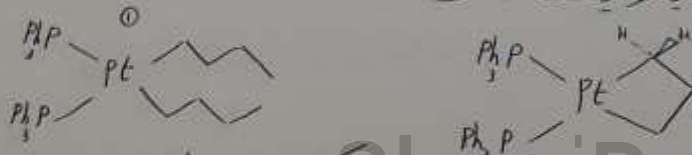
← دلیل انجام شدن حذف β به دلیل قوی بودن پیوند Rh—C می‌باشد تمرکز‌های F مطلع ازدر استیال با بایین آمده و باید کوچک باشند بنابراین مقدار الکترون‌های بیشتر باشد پیوند C—F قوی‌تر شده

پیوند Rh—C تقویت می‌شود

—— $\sigma^*(C-F)$

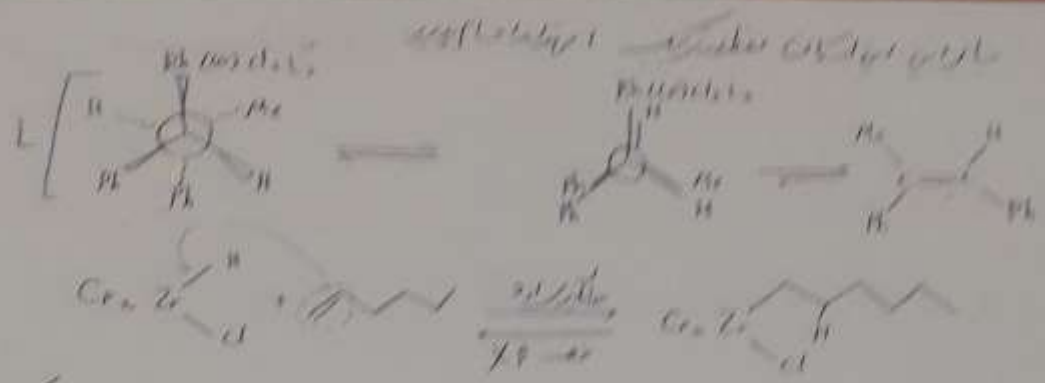
~~↑↓~~ $\sigma(C-F)$

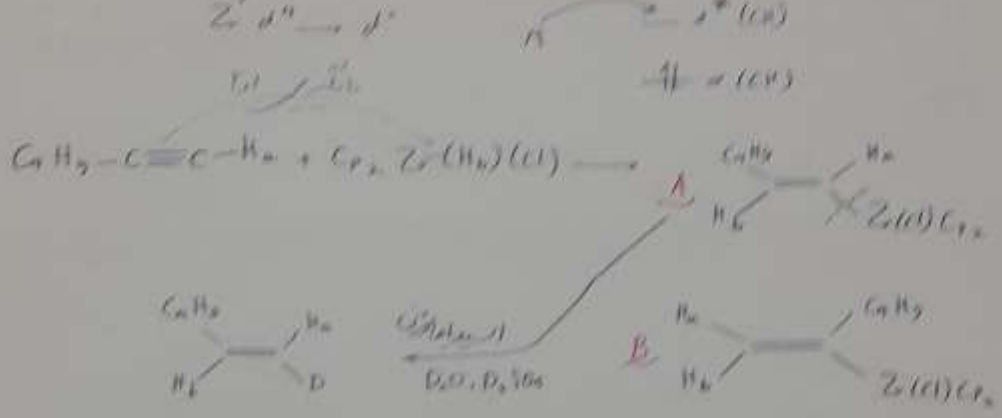
علاوه بر این مقدار باید موقعیت خاصی برای پذیرش الکترون‌ها باشند

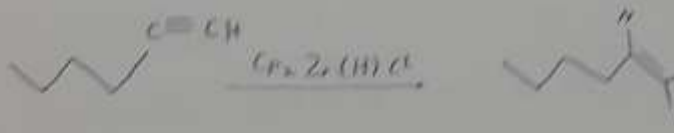


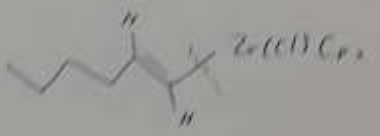
حذف β از این ترکیب H از فلز و کربن‌ها در یک صفحه قرار می‌گیرند

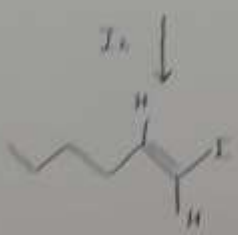
www.ShimiPedia.ir

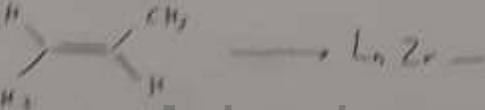




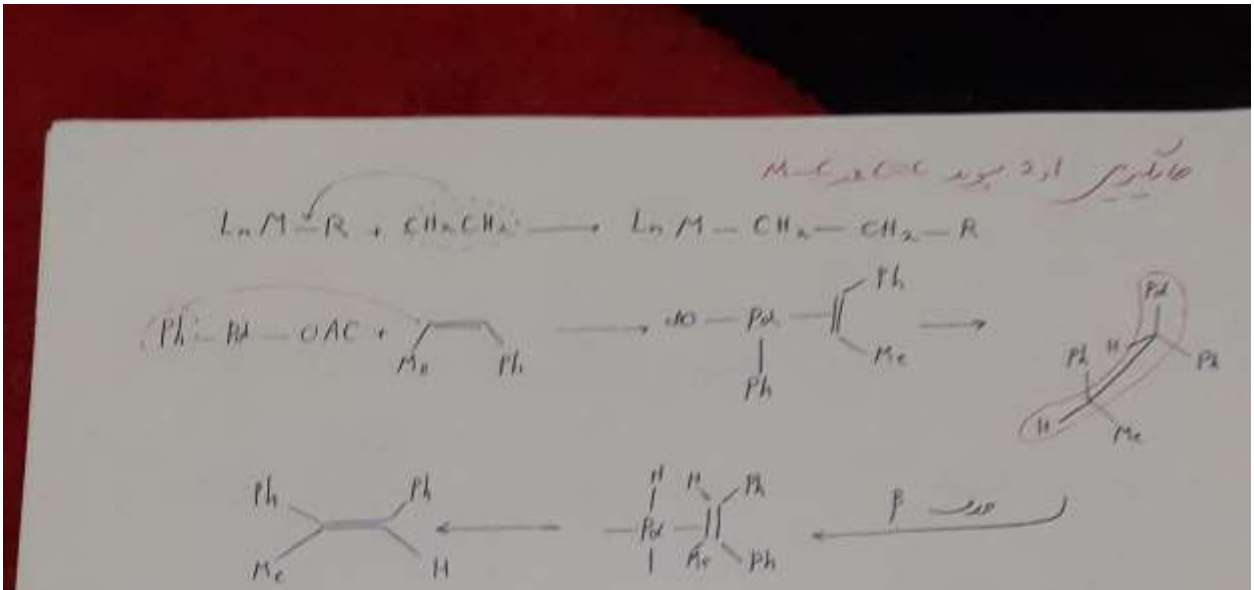


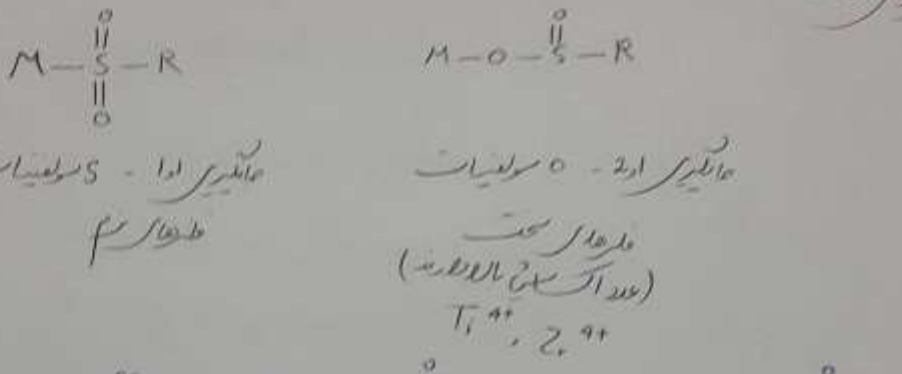




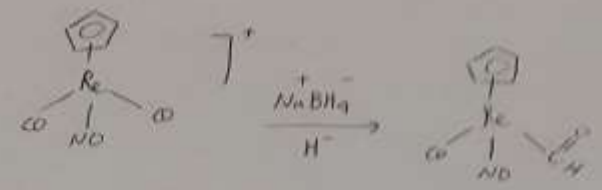


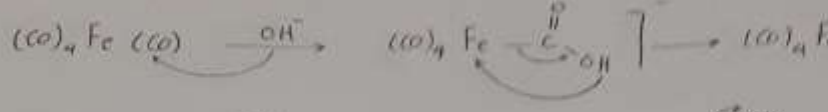
www.ShimiPedia.ir

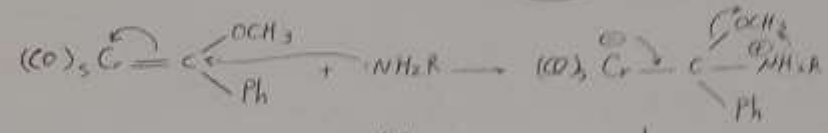


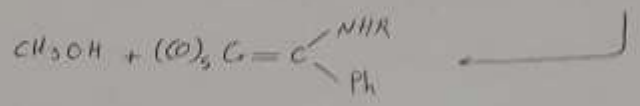


www.ShimiPedia.ir









سه دندانه این واکنش جاندوندهای حوزه دار مرتبط است

* انواع لیگاندهای سه دندانه متصل سطح

۱- حلقه ۵ عضوی آن‌ها که پنج دهنده الکترون است.

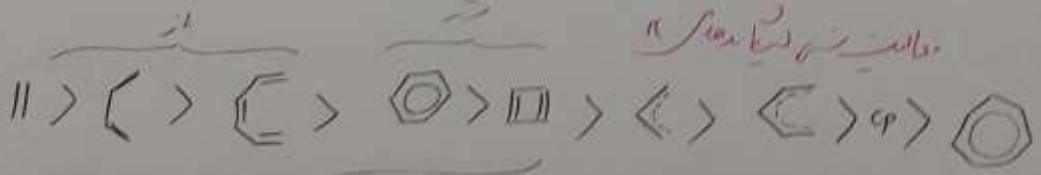
۲- حلقه ۶ عضوی آن‌ها که شش دهنده الکترون است.

۳- دو لیگاند دارای حلقه که هشت دهنده الکترون به طور متوسط هر یک به صورت اتصالی عمل می‌کنند.

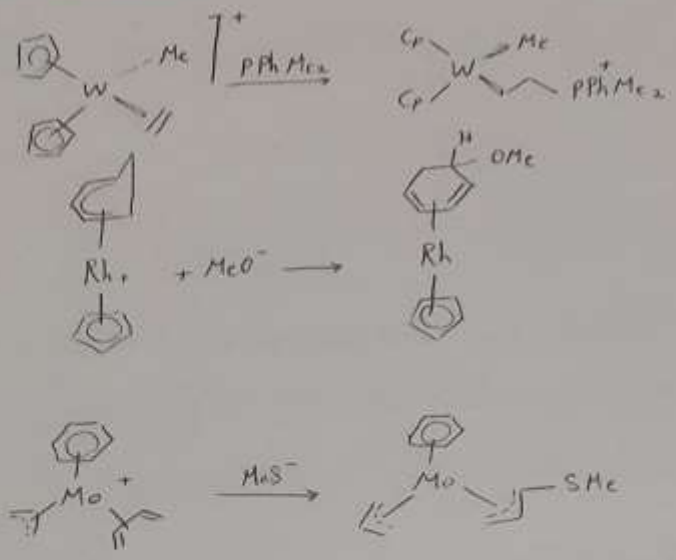
۴- دو لیگاند دارای حلقه که هفت دهنده الکترون به طور متوسط هر یک به صورت اتصالی عمل می‌کنند.

(η⁵ حلقه‌ای) (η⁶ حلقه‌ای) η³ حلقه‌ای η⁴ حلقه‌ای η⁵ حلقه‌ای

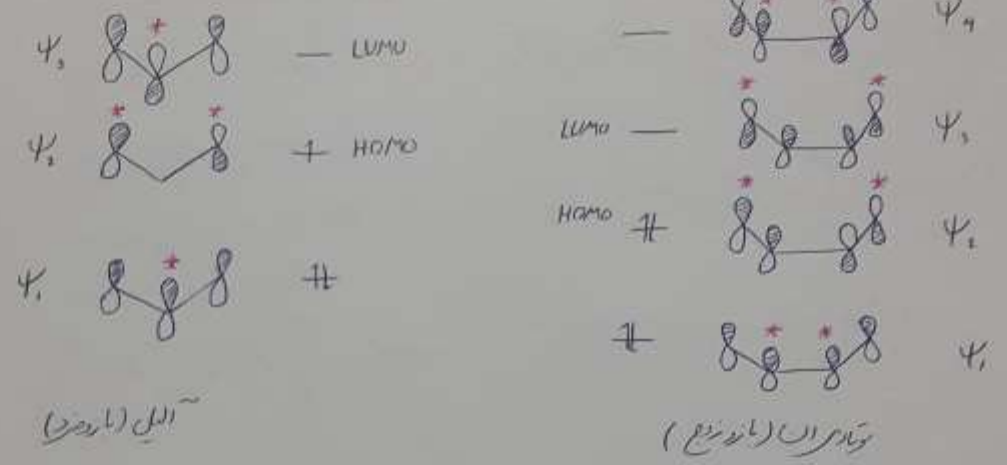
مقایسه پایداری لیگاندهای π



www.ShimiPedia.ir



* مقایسه‌ی اوربیتال‌های کمپلکس‌های پای مرد و حامل

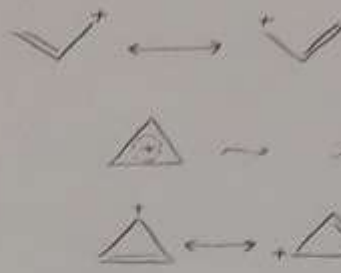


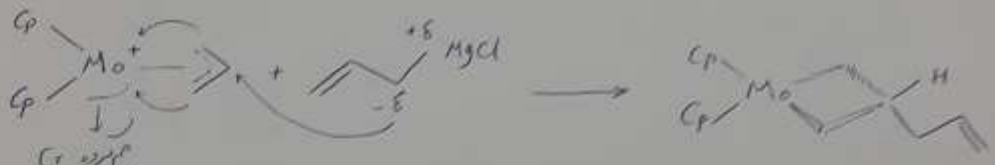
همپوشانی در کمپلکس مرد حامل با اوربیتال HOMO ای آلکن و دو الکترون از پیوند π حلقه‌ی آلکن ایجاد می‌شود و در کمپلکس‌های مرد فقط یک الکترون وجود دارد و π کمتری بین آن ایجاد می‌شود

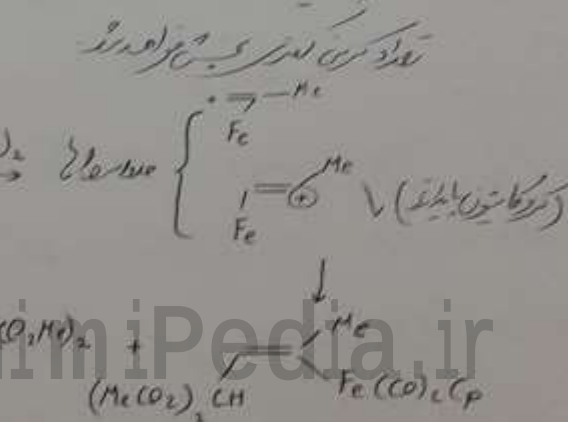
ایجاد می‌شود الذا این هسته‌ها ← مرد را حمله‌ای می‌کنند

← در ستون‌های بسته‌ای که در اثر کشورهای مختلف در کمپلکس ایجاد شد بعضی هم‌گرین‌ها رونانس می‌کنند و بخش‌های مرد در کمپلکس‌های با بار مثبت بعضی یک کربن کربوکاتیونی

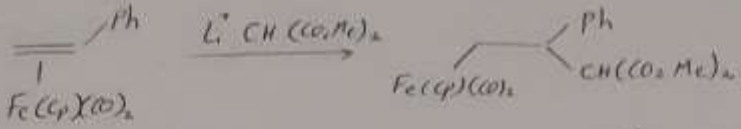
www.ShimiPedia.ir







www.ShimiPedia.ir



* تغییر فعالیت گیاهان π در هنگام اتصال فلز

pKa	اسید
5.54	$PhCH_2COOH$
5.02	$(PhCH_2COOH)Cr(CO)_3$
5.01	$p\text{-}NO_2-C_6H_4-CH_2COOH$

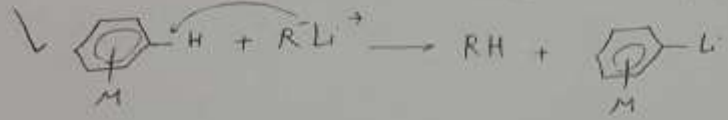
قدرت اسیدی مشتق با اتصال فلز

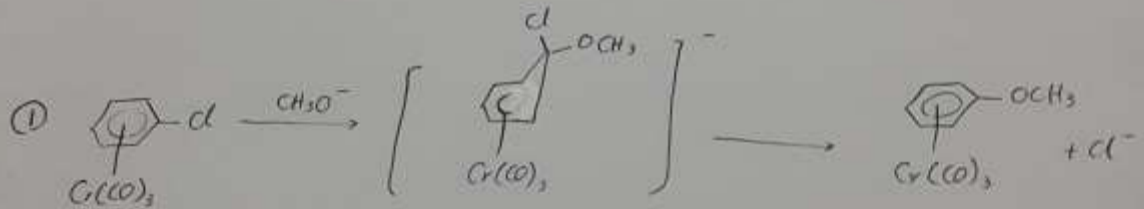
اتصال فلز مانند گروه جاذب عمل می‌کند

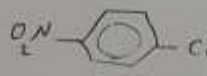
الکترون کشنده مانند NO_2 کار

اسیدیت که حضور اسیدی آن‌ها افزایش و pKa کاهش می‌یابد.

← واکنش که در مقابل ایت در حال پیش‌رو سرعت بیشتری دارد برای حضور اسیدی بیشتر در حضور فلز بیشتر می‌باشد





② 

← تأثیر فلز مانند گروه NO_2 در حلقه‌ات و سرعت هر دو واکنش یکسان نخواهد بود

www.ShimiPedia.ir

Subject:

ادامه 20 کپی شده است

ادامه 21

این حلقه استاندارد مدرس دانشگاه است

a) $CH_2=CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3-C(=O)-H + Pd(0) + 2HCl$

b) $Pd(0) + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$

c) $2CuCl + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$

$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3-C(=O)-H$

در واکنش سوم برای ایجاد حرکه و تولید دوباره $CuCl_2$ ای که می‌سوزد

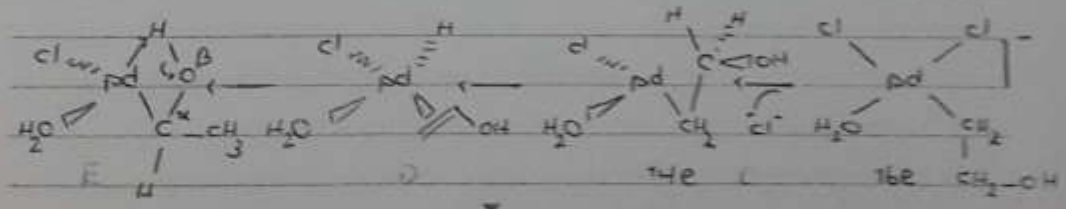
$PdCl_2 \xrightarrow{2Cl^-} PdCl_4^{2-} \xrightarrow[Cl^-]{CH_2=CH_2} [PdCl_3(\eta^2\text{-}CH_2=CH_2)]^- \xrightarrow[Cl^-]{-H_2O}$ A

A $\rightarrow$ cis-$[PdCl_2(H_2O)(\eta^2\text{-}CH_2=CH_2)]$

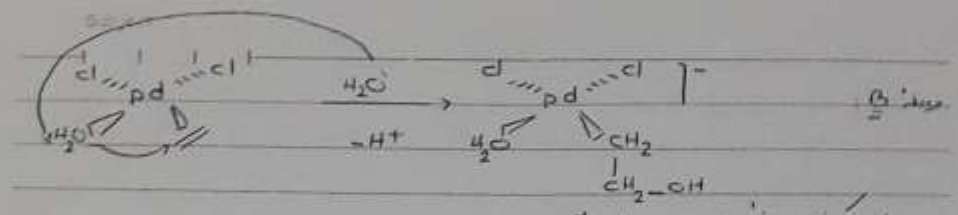
در این مرحله واکنش جانشینی رخ می‌دهد

که مانند دو واکنش قبلی می‌باشد

F $Pd(0)$ + $CH_3-C(=O)-H + H_2O + HCl$



IDEA
www.ShimiPedia.ir



مرحله B

در مرحله A واکنش هاسپی ادی را داریم.

در مرحله B از این هسته دوستی ادی را داریم (حمله مستقیم H_2C یا حمله گیری در مکانیسم مولکولی

آنکس سایل بله ، OH کنده میشه

در مرحله C یک آب خارج شده است. تا یک پیوند مضاعف برای حذف B ایجاد شود. در نتیجه حذف B

سریع تر فراهم شده در مرحله D

در مرحله E حمله گیری ادی را داریم

در مرحله F درباره حذف B ادی می بینم (H متصل به کربن) و همچنین HCl خارج و آلدهید حاصل

تا مقصد خارج می شود

واکنش های مهم دوران دار شامل پیوندهای چند تایی:

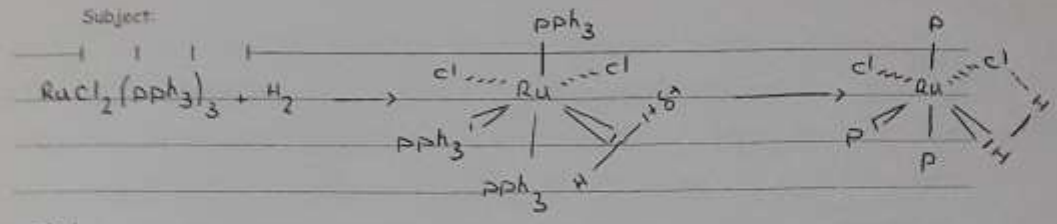
1. طی حد واسط مرتصید

2. طی حد واسط دی هیدرید

1) $HRuCl(PPh_3)_3$ تا اینجا کاربرد استاده

IDEA

www.ShimiPedia.ir



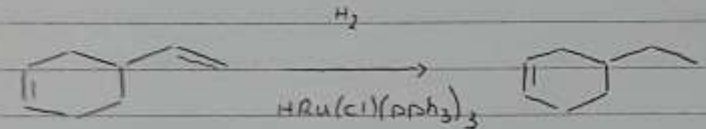
$-HCl$

$\longrightarrow H\text{-}RuCl(PPh_3)_3$

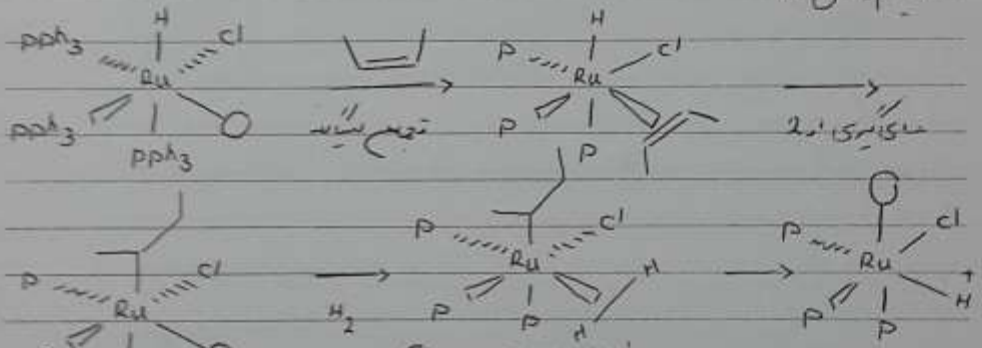
$Et_3\ddot{N}$

$\neq$ ↓

$Et_3NH^+Cl^-$



• تقارن دارد.

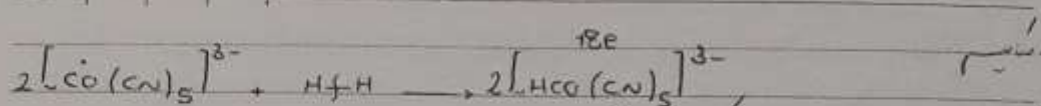


$CH_3CH_2CH_2CH_3$

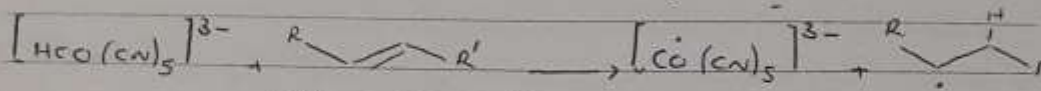
$CN=5$ مربوط به نانالیگاند یا دندانه است با وجود اوربیتال خالی در اطراف هیدروژن وجود دارد

• $[Co(CO)_5]^{3-} \Rightarrow 17e \Rightarrow d^7$ ترکیب رادیکالی است

IDEA
www.ShimiPedia.ir

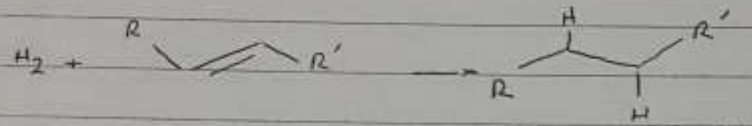


واکنش بالا از نوع اولین - اساسی در دیگری است.

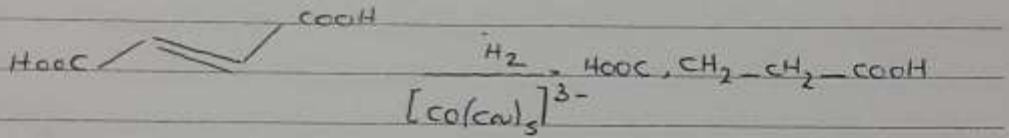


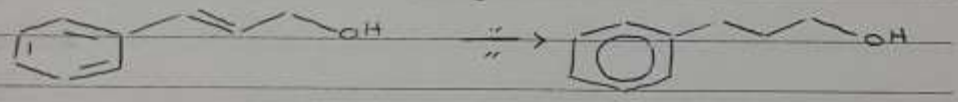
R,R' = ph, CO_2Me, CN

هیدروژنه شدن واکنش:



اگر R و R' گروه بزرگ باشند یا $[Co(CN)_5]^{3-}$ هیدروژن دار می‌شود.



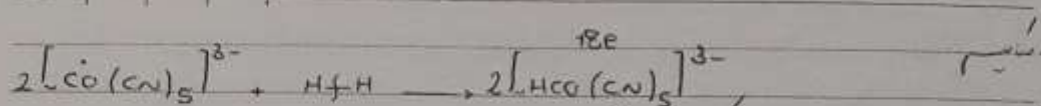


واکنش‌های دیگر هیدروژن:

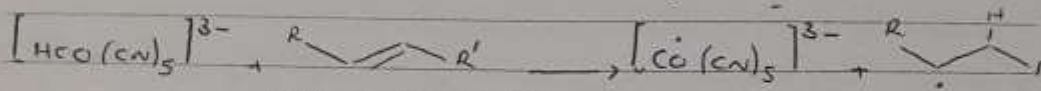
مثال: کاتالیزور ویلکینسون: $Cl(PPh_3)_3$

H_2 به طریق سین به پیوند دوتایی اضافه می‌شود.

IDEA
www.ShimiPedia.ir

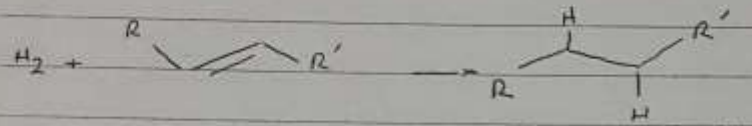


واکنش بالا از نوع اولین - اساسی در دیگری است.

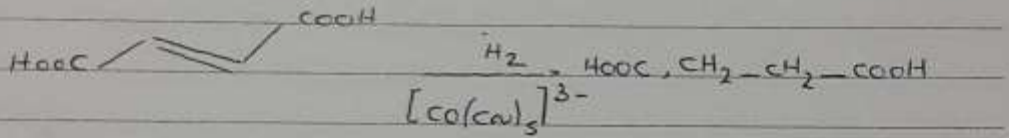


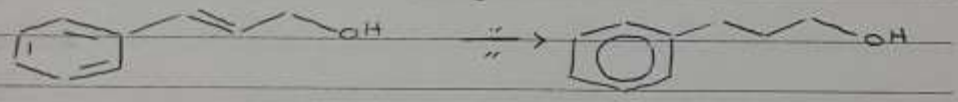
R,R' = ph, CO_2Me, CN

هیدروژنه شدن واکنش:



اگر R و R' گروه بزرگ باشند یا $[Co(CN)_5]^{3-}$ هیدروژن دار می‌شود.





واکنش‌های دیگر هیدروژن:

مثال: کاتالیزور ویلکینسون: $Cl(PPh_3)_3$

H_2 به طریق سین به پیوند دوتایی اضافه می‌شود.

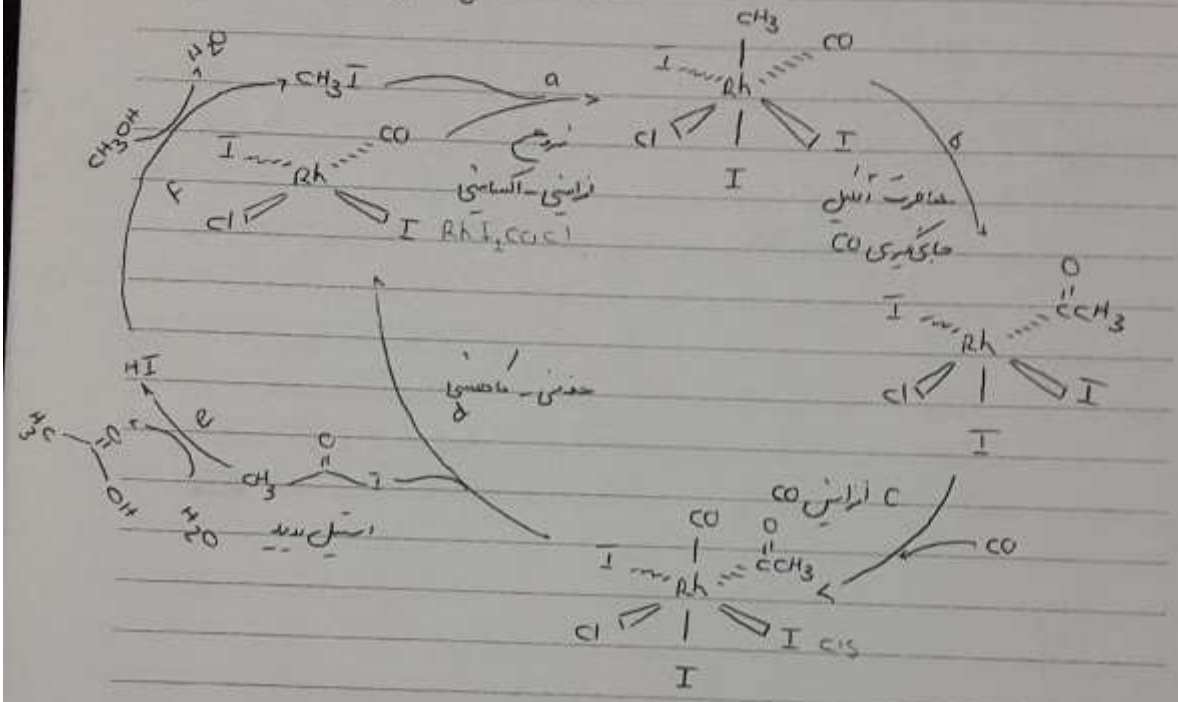
IDEA
www.ShimiPedia.ir

۳ مراحل مونسانتو اسید استیک:

کاتالیست

$2H_2 + CO \longrightarrow CH_3OH$

$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$



$R = K[RhI_2(CO)_2][CH_3I]$

۳ مزایای فنی کاتالیست: ۱) سنتز هیدروژن های بدون میزه - تروپس ۲) سنتز آنیلین لیگول

۳) واکنش های جابجایی کاتالیست

www.ShimiPedia.ir

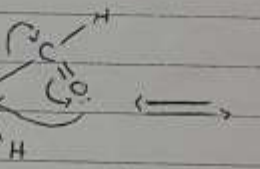
Subject:

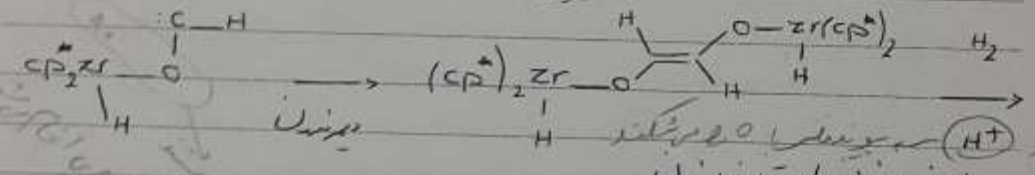
- $CO + H_2 \xrightarrow[\text{Fe یا Co}]{\substack{220-240^\circ C \\ 200\,atm}} CH_3(CH_2)_nCH_2OH + CH_3(CH_2)_nCH_3 + CH_3(CH_2)_nCH=CH_2 + H_2O$

- واکنش بالا مربوط به سنتز هیدروکربن های ساده است. توضیح است.

- سنتز اتین گلیکول :

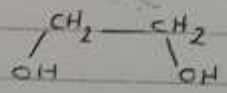
$$2CO + 3H_2 \xrightarrow{Cp^*_2Zr(H)H} HO-CH_2-CH_2-OH$$

$Cp^*_2Zr(H)H \xrightarrow{CO} Cp^*_2Zr(H)(CO) \longrightarrow$ هایبرید ۲ بعدی $\longrightarrow$ 



اسید H^+ سه پیوندی O را می‌شکند

هیدروژن با پیوند ایونی باقی می‌ماند

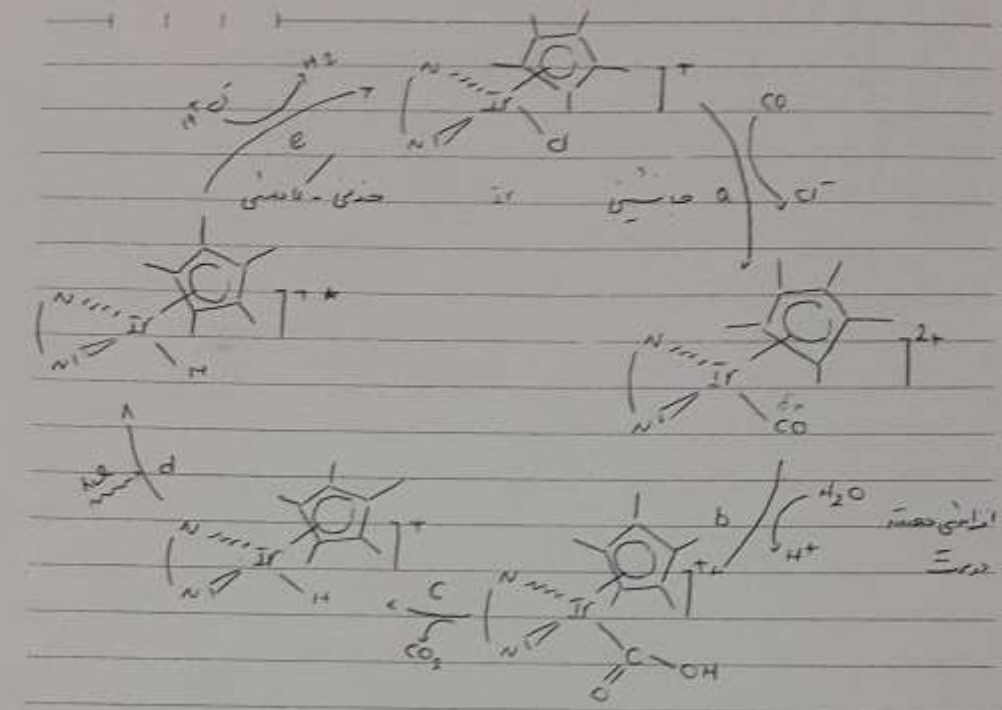


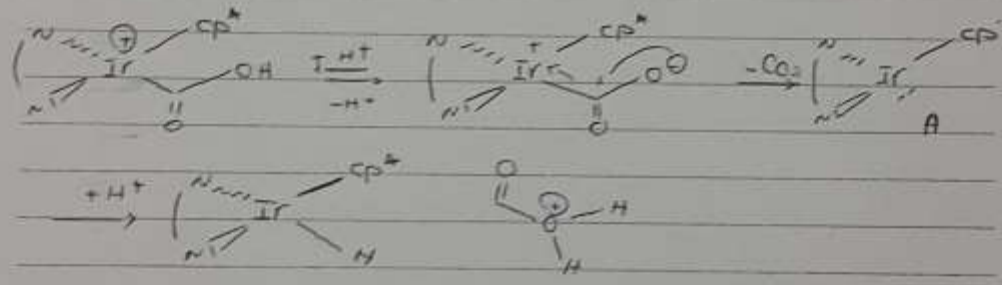
- واکنش های گاز آب :

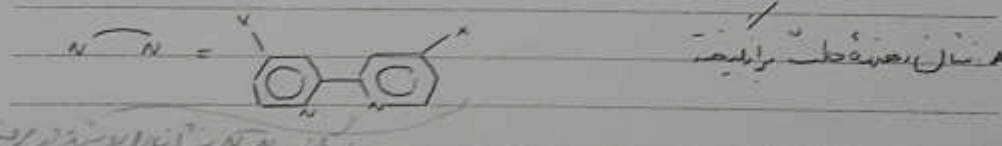
$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

از این H_2 تولید شده می‌توان مقدار H_2 مورد نیاز را تهیه کرد.

www.SHimiPedia.ir







A سنتز رهبرد حلقه برادیمه

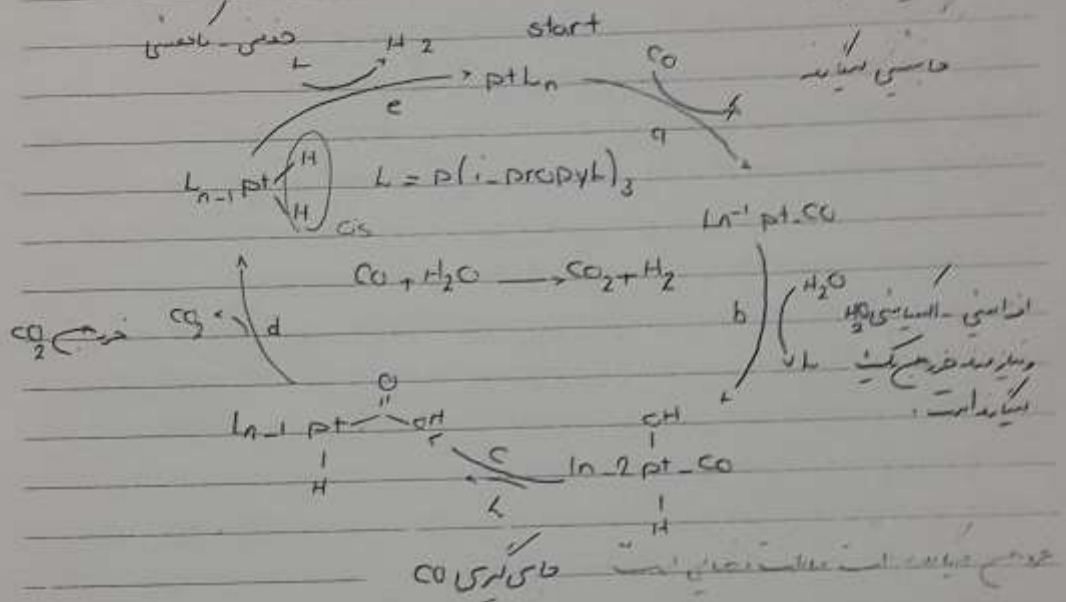
و در مرحله d از آن جدا می‌کنیم در واقع همان است و کنش در شیمی سنتز بیشتر می‌شود مثلاً در

www.ShimiPedia.ir

Subject:

اگر گونه‌های یک گروه عناصر اکترون کننده باشند پایداری گونه A بیشتر خواهد شد

واکنش انتشار می‌باید.



حاصلی نمی‌باید

انداسیون - اکسایشی HO_2 و پایدار شده خود هم یک واسطه نمی‌باید است.

حاصل گیری CO

www.ShimiPedia.ir