

به نام خداوند بخشنده مهربان



شیمی معدنی پیشرفته

مجموعه:

شیمی معدنی

مؤلف:

دکتر علی اکبر طرلانی



آمادگی آزمون دکتری

دکتر طرلانی، علی اکبر (۱۳۵۵)
 شیمی معدنی پیشرفته رشته شیمی / دکتر علی اکبر طرلانی
 مشاوران صعود ماهان: ۱۴۰۴
 نمودار (آمادگی آزمون دکتری مجموعه شیمی)
 ۲۱۹ ص جدول،
 فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیفا.
 فارسی - چاپ اول
 ۱- شیمی معدنی پیشرفته
 ۳- آزمون دوره های تحصیلات تکمیلی
 علی اکبر طرلانی
 ج - عنوان
 کتابخانه ملی ایران
 ۴۲۱۸۷۰۴

ISBN/N: 978-600-458-658-0

۲- آزمونها و تمرینها
 ۴- دانشگاه ها و مدارس عالی - ایران -



انتشارات مشاوران صعود ماهان



- ☐ نام کتاب: شیمی معدنی پیشرفته
- ☐ مولف: دکتر علی اکبر طرلانی
- ☐ مدیران مسئول: مجید و هادی سیاری
- ☐ مدیر برنامه ریزی و تولید محتوا: سمیه بیگی
- ☐ ناشر: مشاوران صعود ماهان
- ☐ نوبت و تاریخ چاپ: اول / ۱۴۰۴
- ☐ تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه
- ☐ قیمت: ۲۴۰/۰۰۰ / ۵ ریال
- ☐ شابک: ISBN ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۶۵۸-۰

انتشارات مشاوران صعود ماهان: تهران - خیابان ولیعصر، بالاتر از تقاطع ولیعصر مطهری، پلاک ۲۰۵۰

تلفن: ۸۸۱۰۱۱۳ و ۸۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می باشد. و هرگونه اقتباس و کپی برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

بنام خدا

ایمان داریم که هر تغییر و تحول بزرگی در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش میسر نخواهد بود. پس بیایید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان برای نیل به آرامش و آسایش توأمان اولین گام را برداریم. چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

شاد باشید و دلی را شاد کنید

برادران سیاری

مقدمه مؤلف

شیمی معدنی پیشرفته یکی از دروس مهم برای دانشجویان تحصیلات تکمیلی در رشته شیمی معدنی می‌باشد. همچنین این درس یکی از درسهای تخصصی مهم در آزمونهای ورودی دوره دکتری است. مراجع و منابع خوبی برای این درس وجود دارد، با این وجود در کتاب حاضر به سر فصلهای مهم همراه با توضیحات آن اشاره شده است. با توجه به اینکه به سؤالهای آزمونها به صورت تشریحی پاسخ داده شده، بنابراین پاسخها جنبه درسی و آموزشی داشته و مکمل بخش اول کتاب می‌باشد. در متن درس نیز برای جلوگیری از تکرار مطالب، به توضیحات داده شده در پاسخ سؤالها اشاره شده است. تلاش شده در پاسخ به سؤالها از مراجع مهم (که در انتهای کتاب به آنها اشاره شده) بهره برده شود تا دانشجویان عزیز پاسخ دقیق‌تری از این سؤالها داشته باشند.

با آرزوی موفقیت

علی اکبر طرلانی

فصل اول: تقارن و کاربرد آن در طیف‌بینی IR

تقارن در شیمی	۷
گروه‌های نقطه‌ای (point groups)	۱۰
تصاویر برجسته نما	۱۳
گروه، طبقه و زیرگروه	۱۵
جدول شناسایی (character table)	۱۶
نزول تقارن	۱۶
کاربرد نظریه گروه در تفسیر طیف‌های زیر قرمز	۱۷
هیبریداسیون	۲۲
تشکیل پیوند π	۲۳
عملگر تصویر	۲۴

فصل دوم: شیمی کوئوردیناسیون فلزات واسطه

نظریه میدان بلور	۲۷
مدل زاویه‌ای اوربیتال (AOM)	۲۸
شکافتگی اوربیتال‌های d	۳۰
روش کریشن‌مورتی (برای نشان دادن شکافتگی اوربیتال‌های d)	۳۱
نظریه اوربیتال مولکولی	۳۲
اعداد کوئوردیناسیون	۳۳
نمودار ارتباط	۳۷
اصل عدم تقاطع	۳۹
جمله‌های طیفی	۴۰
عوامل موثر در شکافتگی اوربیتال‌های d	۴۲
اثر یان-تلر	۴۳
اثر نفلوکس	۴۳
طیف الکترونی کمپلکسها	۴۴
ترکیب‌های دارای انتقال بار	۴۵
نمودارهای تانابه سوگانو	۴۵
طیف دورنگنمایی دورانی (CD)	۴۸
طیف‌های MCD	۴۹
طیف‌های الکترونی قطبیده	۴۹
معرفی ترکیبات آلی - فلزی	۵۱
بوران‌ها	۵۳
سوالات تألیفی	۱۳۵
پاسخ سوالات تألیفی	۱۳۷
سوالات کنکور سال ۹۳	۱۳۸
پاسخ سوالات کنکور سال ۹۳	۱۴۸
سوالات کنکور سال ۹۴	۱۵۳
پاسخ سوالات کنکور سال ۹۴	۱۶۶
پیوست	۱۷۹
منابع	۱۸۹

فصل اول

تقارن و کاربرد آن در طیف بینی IR

تقارن در شیمی

پنج عنصر تقارنی زیر وجود دارد که بر اثر اعمال آن بر روی یک مولکول، ساختار فضایی آن تغییری نمی‌کند.

۱- محور چرخش متعارف C_n (Proper axis)

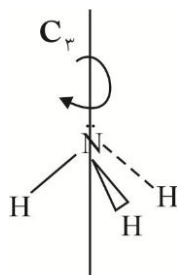
مقدار n برابر با $\frac{360}{\alpha}$ می‌باشد که α همان زاویه چرخش است.

C_4 : همان چرخش 90° حول محور است.

C_3 : همان چرخش 120° حول محور است.

C_2 : همان چرخش 180° حول محور است.

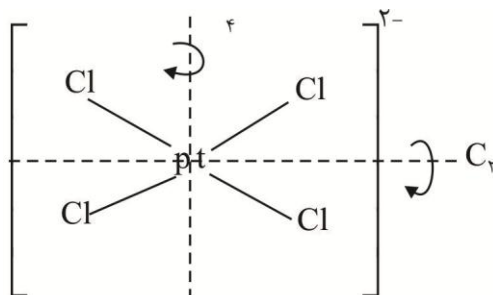
به عنوان مثال در مولکول NH_3 محور چرخشی C_3 وجود دارد.



نکته: هر محور چرخش C_n دارای n زیر مجموعه است.

نکته: اگر ترکیبی دارای چندین محور C_n باشد، محوری با n بزرگتر همان محور اصلی است. به عنوان مثال در کمپلکس

زیر هم C_4 داریم و هم C_2 ، بنابراین محور اصلی C_4 است.



توجه: به پاسخ سوال ۵۲ مراجعه شود.

۲- صفحه تقارن σ (mirror plane)

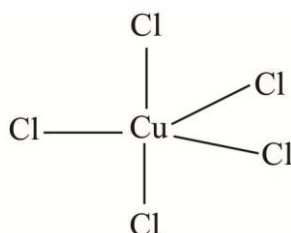
سه نوع صفحه تقارن داریم:

σ_v : در برگیرنده محور اصلی است.

σ_n : عمود بر محور اصلی است.

σ_d : نیم‌ساز بین C_2 ها است.

مثال ۱:

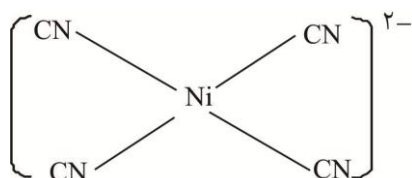


محور اصلی همان C_3 است و سه صفحه دربرگیرنده C_3 ، σ_v نام دارد.

صفحه استوایی تنها صفحه عمود بر C_3 است که σ_n نام دارد.

مثال ۲:

در کمپلکس مسطح مربعی زیر، دو صفحه قطری σ_v و دو صفحه بین قطری σ_d نام دارد.

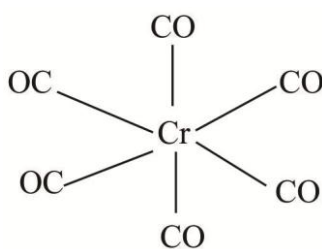


۳- مرکز وارونگی i (inversion)

مرکز وارونگی نقطه‌ای است که گروه‌های مشابه در امتداد یک خط با فاصله یکسان در دو طرف آن قرار دارند.



مثال:



۴- عنصر یکسانی E (Identity)

تمام مولکولها این عنصر را دارند. زیرا هر مولکولی با چرخش 360° بر خودش منطبق می‌شود. در حالتی دیگر چنانچه صفحه تقارن دوبار بر یک مولکول اعمال کنیم همان عنصر یکسانی بدست می‌آید.

۵- محور چرخش نامتعارف S_n (improper axis)

این محور، ترکیبی از دو عمل تقارنی $C_n \times \sigma_h$ است.

هر یک از این دو عمل تقارنی می‌تواند حقیقی یا مجازی باشد. اما حاصلضرب آنها که همان S_n است حتماً حقیقی است.

برای S_n با n زوج، n زیرمجموعه و برای n فرد، $2n$ زیرمجموعه داریم:

$$S_2$$

$$S_2^2 \equiv C_2$$

$$S_2^3$$

$$S_2^4 \equiv E$$

$$S_3$$

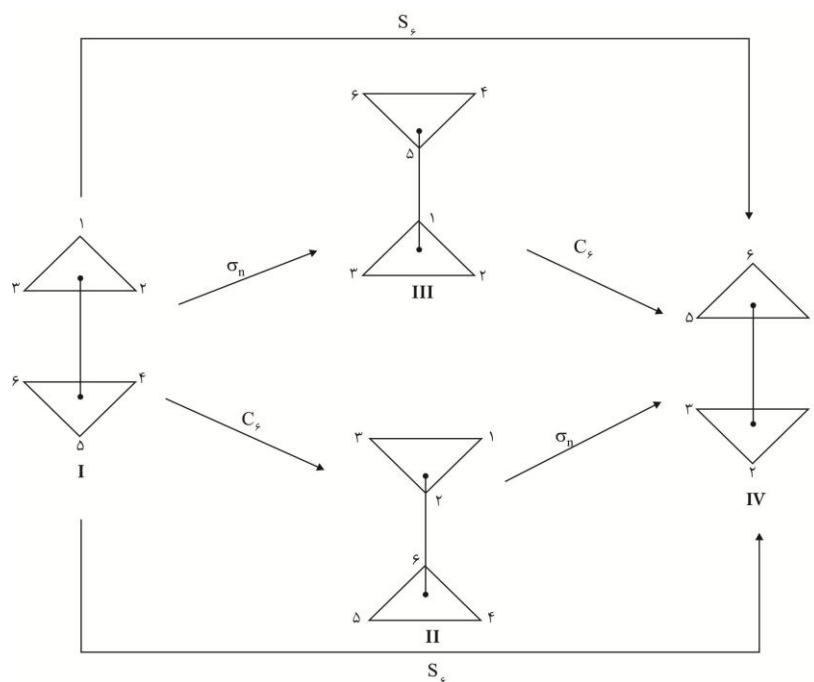
$$S_3^2 \equiv C_3^2$$

$$S_3^3 \equiv \sigma$$

$$S_3^4 \equiv C_3$$

$$S_3^5$$

$$S_3^6 \equiv E$$



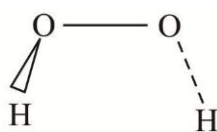
گروههای نقطه‌ای (point groups)

از مهمترین گروه‌های نقطه‌ای می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

C_n :

در این گروه تقارنی، علاوه بر عنصر یکسانی، عنصر تقارنی C_n نیز وجود دارد.

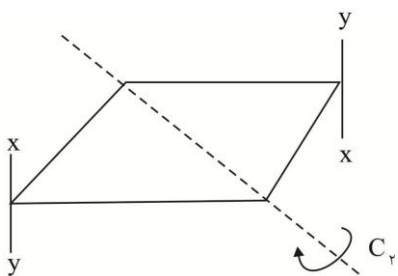
مثال از C_2 :



C_{nh} :

این گروه تقارنی علاوه بر عنصر یکسانی، یک C_n و یک σ_n دارد. اگر n زوج باشد i نیز داریم:

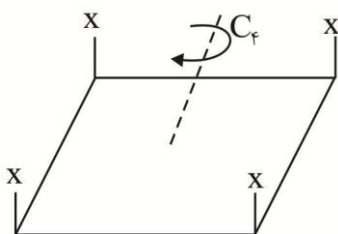
مثال برای C_{2h} :



: C_{nv}

این گروه تقارنی علاوه بر عنصر یکسانی، یک C_n و $n\sigma_v$ دارد.

مثال برای C_{4v} :

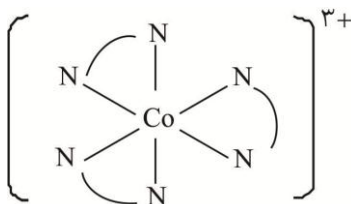


چهار صفحه عمودی در برگیرنده C_4 است.

: D_n

این گروه تقارنی به طور شاخص، یک محور C_n و n محور C_2 عمود بر C_n دارد.

مثال از D_3 :



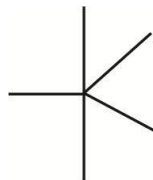
نکته: کمپلکس هشت وجهی با سه کی لیت هیچگاه صفحه تقارن ندارد.

نکته: کمپلکس هشت وجهی با دو کی لیت به صورت سیس صفحه تقارن ندارد.

: D_{nh}

این گروه تقارنی علاوه بر مورد ذکر شده برای D_n ، به طور شاخص σ_h نیز دارد.

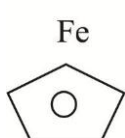
مثال: PF_6 به صورت دوهرمی با قاعده مثلثی است. این مولکول دارای محور C_3 ، C_2 عمود بر C_3 و یک σ_h است. بنابراین گروه تقارنی آن D_{3h} است.



نکته: برای D_{3h} ، هر چند عناصر تقارنی دیگری وجود دارد، اما برای شناسایی گروه تقارنی، موارد ذکر شده در بالا کافی است.



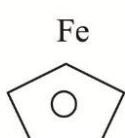
مثال برای D_{5h} :



نکته: سیکلوپنتادیان‌های نشان داده شده به صورت موازی و هم‌رأس می‌باشند.



D_{5d} :

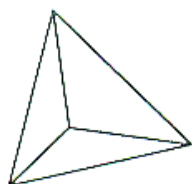


شناسایی این گروه تقارنی آسان است. به عنوان مثال حالت نپوشیده مثال زیر D_{5d} نام دارد.

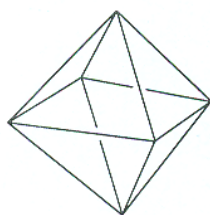
چند وجهی‌های منتظم:

چهاروجهی (T_d)، هشت وجهی (O_h) و بیست وجهی (I_h) از چند وجهی‌های منتظم هستند و این گروه‌های نقطه‌ای تعداد عناصر تقارنی زیادی دارند. چنانچه فقط زیرگروه‌های چرخشی آنها (C_n) را در نظر بگیریم، گروه‌های تقارنی آنها به ترتیب T ، O و I تبدیل می‌شود.

چهاروجهی و هشت وجهی که از گروه‌های تقارنی مهم هستند دارای عناصر تقارنی زیر می‌باشند:



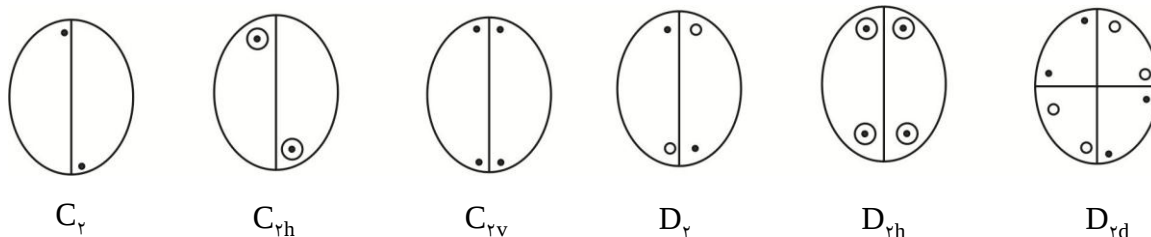
T_d : E $8C_3$ $3C_2$ $6S_6$ $6\sigma_d$



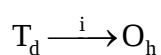
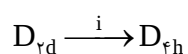
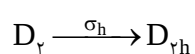
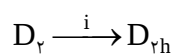
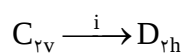
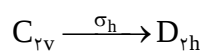
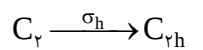
تصاویر برجسته نما:

این تصاویر، روش دیگر برای نمایش گروههای تقارنی است.

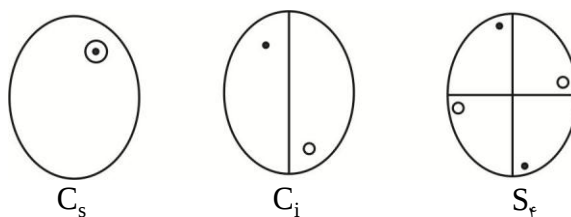
به عنوان مثال داریم:



با توجه به تصاویر برجسته نما می‌توان گروههای تقارنی زیر را بدست آورد.



تصاویر برجسته نمای برخی گروههای نقطه‌ای خاص به صورت زیر است.



توجه: به پاسخ سوالهای ۹، ۱۰ و ۹۶ مراجعه شود.

ماتریسها:

مجموعه‌ای از علامتها یا اعداد هستند که به صورت افقی و عمودی قرار گرفته‌اند. قطر هر ماتریس شناسه آن نامیده می‌شود. عناصر تقارنی دارای ماتریس هستند.

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma(xy): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

ماتریس‌های C_n و S_n به صورت زیر بدست می‌آید:

$$C_n = \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad S_n = \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

توجه: به پاسخ به سوال‌های ۴۶ و ۵۰ آمده است.

چنانچه به جای ϕ زوایای 180° و 120° قرار دهیم، به ترتیب ماتریس‌های محورها C_y و C_x بدست می‌آید:



$$C_r: \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_r: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

از حاصلضرب ماتریسهای دو عنصر تقارنی، همان عنصر یا عنصری دیگر بدست می‌آید:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{\sigma_{xz}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{\sigma_{yz}} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{\sigma_{yz}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{\sigma_{xz}} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{C_r(z)}$$

سؤال: از طریق ماتریس ثابت کنید $S_r \equiv i$ می‌باشد.

$$S_r = C_r(z) \times \sigma_h = C_{r(z)} \times \sigma_{xy}$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \equiv i$$

سؤال: ماتریس C_f و σ_d را نمایش دهید.

$$C_f = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_d = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ یا } \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

توجه: به پاسخ سوال ۵۰ مراجعه شود.

گروه، طبقه و زیرگروه:

توجه: به پاسخ سوال ۴۹ مراجعه شود.

جدول شناسایی (character table)

به طور عمومی به صورت زیر است:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	χ	ψ
A_1	۱	۱	۱	۱	z	x^2, y^2, z^2
A_2	۱	۱	-۱	-۱	R_z	xy
B_1	۱	-۱	۱	-۱	x, R_y	xz
B_2	۱	-۱	-۱	۱	y, R_x	yz

نمای یک بعدی و محورهای مختصات، اوربیتالهای p یا جهت‌های حرکت انتقالی هستند.

x, y, z

R_x, R_y, R_z

محورهای چرخش حول x, y یا z هستند.

نمای دو بعدی نمایش دهنده پنج اوربیتال d و اوربیتال s هستند xy, xz, yz, ...

(نکته: اوربیتال s همان $x^2 + y^2 + z^2$ است.)

نمایشهای کاهش‌ناپذیر به صورت زیر می‌باشند.

A_1, A_2, B_1, B_2

توجه: نحوه بدست آمدن اعداد درون جدول یا اختصاص دادن برخی اوربیتالها به نمایش کاهش‌ناپذیر مربوطه در پاسخ به

سؤالات آزمون آمده است.

توجه: به پاسخ سوال ۸۰ مراجعه شود.

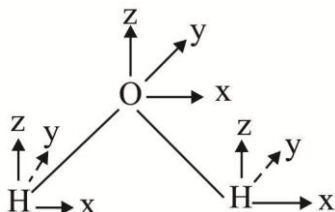
نزول تقارن

توجه: به پاسخ سوال ۳ مراجعه شود.



کاربرد نظریه گروه در تفسیر طیفهای زیر قرمز:

نحوه بدست آوردن ارتعاشات مولکول آب از طریق مختصات کارترین:



مولکول آب سه اتم دارد و هر کدام سه بردار دارند، بنابراین درجه آزادی آن ۹ می‌باشد.

C_{rv}	E	C_r	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	۱	۱	۱	۱	z	x^2, y^2, z^2
A_2	۱	۱	-۱	-۱	R_z	xy
B_1	۱	-۱	۱	-۱	x, R_y	xz
B_2	۱	-۱	-۱	۱	y, R_x	yz
Γ	۹	-۱	۳	۱		
	↓	↓	↓	↓		
	3×3	-1×1	1×3	1×1		

اعداد نمایش کاهش‌ناپذیر (۱ ۳ -۱ ۹) از حاصلضرب قطر ماتریس هر یک از عناصر تقارنی در تعداد اتمهای جابجا نشده بدست آمده است.

در جدول زیر قطر ماتریس مربوط به هر یک از عناصر تقارنی آمده است:

عناصر تقارنی	قطر ماتریس
E	+۳
i	-۳
σ	+۱
C_n	$2 \cos \alpha + 1$
S_n	$2 \cos \alpha - 1$

با کاهش این نمایش کاهش‌پذیر از طریق زیر، تعداد نمایش‌های کاهش‌ناپذیر بدست می‌آیند.

$$n_{A_1} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(1) + (3)(1) + (1)(1)] = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(1) + (3)(-1) + (1)(-1)] = 1$$

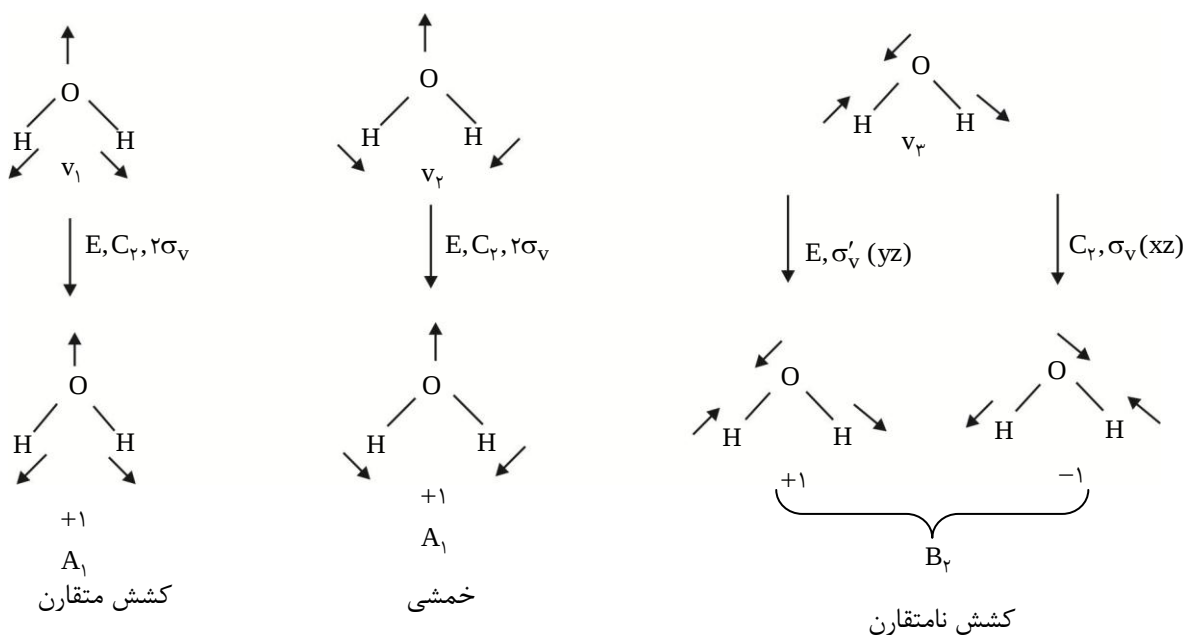
$$n_{B_1} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(1) + (1)(-1)] = 3$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(-1) + (1)(1)] = 2$$

کل نمایشها (کل درجات آزادی) $3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$

A_1	B_1	B_2	(x, y, z)	نمایشهای انتقالی
A_2	B_1	B_2	(R_x, R_y, R_z)	نمایشهای چرخشی
$2A_1 + B_2$				نمایشهای ارتعاشی

نکته: با کم کردن نمایشهای انتقالی و چرخشی از کل نمایشها، نمایشهای ارتعاشی بدست می‌آیند.
نمایشهای کاهش‌ناپذیر ارتعاشی $2A_1 + B_2$ به صورت زیر اختصاص می‌یابند.

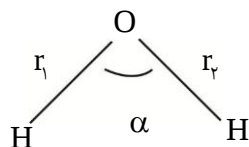


ترتیب انرژی نوارهای ظاهر شده در طیف زیر قرمز به صورت زیر است:

خمشی > کششی متقارن > کششی نامتقارن



روش مختصات درونی برای بدست آوردن نوارهای طیف زیر قرمز مولکول آب:



C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
Γ_r	۲	۰	۰	۲	$= A_1 + B_1$
Γ_α	۱	۱	۱	۱	$= A_1$

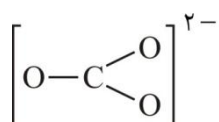
همانطور که ملاحظه شد، نوارهای ارتعاشی $2A_1 + B_1$ به طور مستقیم بدست آمد.

.....

مثال دیگر: یون کربنات

ارتعاشات یون کربنات هم به روش کارترین و هم به روش مختصات درونی به صورت زیر بدست می آید:

روش کارترین:



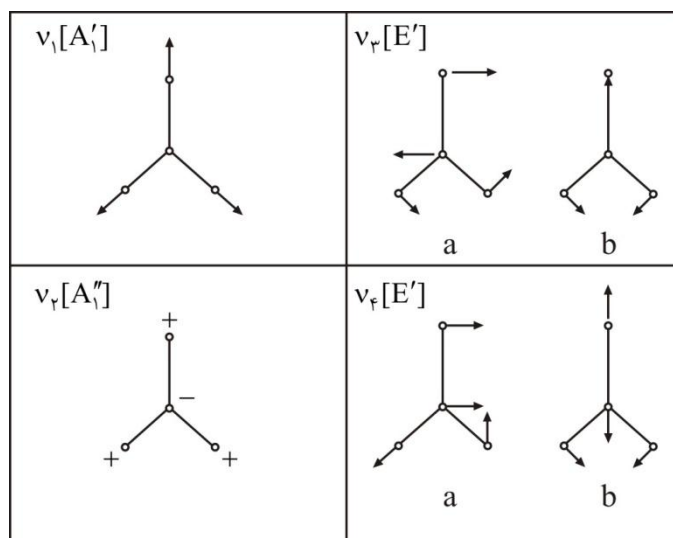
از آنجایی که تقارن این یون D_{3h} می باشد و همچنین دارای چهار اتم است، بنابراین دوازده درجه آزادی داریم:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
قطر ماتریس	۳	$2\cos\frac{2\pi}{3}+1$	$2\cos\frac{2\pi}{2}+1$	۱	$2\cos\frac{2\pi}{3}-1$	۱
تعداد اتم های جای زده	۴	۱	۲	۴	۱	۲
T_{tot}	۱۲	۰	-۲	۴	-۲	۲

از کاهش T_{tot} داریم:

$$\begin{array}{rcl}
 A'_1 + A'_2 + 2A''_2 + 3E' + E'' & & \\
 \text{نمایش از تقالی} & - & A''_2 - E' \\
 \text{نمایش چرخشی} & - & A'_2 - E'' \\
 \hline
 \text{نمایش ارتعاشی} & + & A''_2 + 2E'
 \end{array}$$

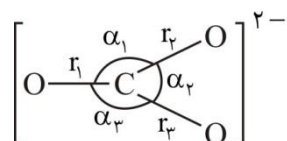
بنابراین چهار شیوه ارتعاشی $A'_1 + A''_2 + 2E'$ داریم که دو مورد از شیوه های ارتعاشی $(2E')$ ، هر یک شامل دو شیوه ارتعاشی است که هم انرژی هستند:



به دست آوردن شیوه‌های ارتعاشی یون CO_3^{2-} از روش مختصات درونی:

نکته: در این روش باید ببینیم که عناصر تقارنی در D_{3h} از چه تعداد شعاع و زاویه (α, r) عبور می‌کنند.

نکته: در این روش نمایش مربوط به عنصر S_n برابر با صفر است.



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$	
Tot	3	0	1	3	0	1	$= A'_1 + E'$
Tr	3	0	1	3	0	1	$= A'_1 + E'$

همانطور که ملاحظه می‌شود، نمایش‌های مربوط به شیوه ارتعاشی در روش مختصات درونی برابر با $2A'_1 + 2E'$ می‌باشد در

حالی که در روش قبلی $A'_1 + A''_1 + 2E'$ به دست آمد.

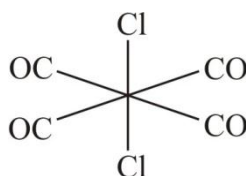
نکته: در شیوه‌های ارتعاشی مولکول آب، از هر دو روش یک شیوه ارتعاشی به دست آمد اما برای یون CO_3^{2-} شیوه‌های ارتعاشی متفاوتی به دست می‌آید. در این حالت شیوه‌های به دست آمده از روش کارترین را باید انتخاب کنیم زیرا با توجه به چهار شیوه ارتعاشی نمایش داده برای CO_3^{2-} نمی‌توان هم v_1 و هم v_2 را به A'_1 نسبت داد. زیرا در شیوه ارتعاشی که اتم کربن به سمت داخل صفحه و سه اتم اکسیژن به سمت خارج صفحه حرکت دارند، σ_h نمی‌تواند +1 باشد. بنابراین باید در این مورد از شیوه A''_1 به جای A'_1 استفاده کرد:



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A'_1	۱	۱	۱	۱	۱	۱
A''_2	۱	۱	-۱	-۱	-۱	۱

مثالی دیگر:

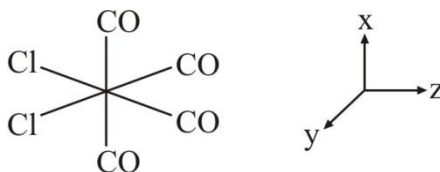
ترکیب $M(CO)_4Cl_2$ در ناحیه هالید و کربنیل چند شیوه ارتعاشی دارد؟
اگر ترکیب ترانس باشد:



	E	$2C_4$	$C_2(C_2')$	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
پیوند CO	۴	۰	۰	۲	۰	۰	۰	۴	۲	۰
پیوند فلز - کربنیل	۲	۲	۲	۰	۰	۰	۰	۰	۲	۲

	کاهش نمایش‌ها	نمایش‌های فعال در IR (متعلق به x، y و z)
پیوند CO	$A_{1g} + B_{1g} + E_u$	E_u
پیوند فلز - کربنیل	$A_{1g} + A_{2u}$	A_{2u}

بنابراین در حالت ترانس یک شیوه ارتعاشی برای ناحیه کربونیل و یک شیوه ارتعاشی برای ناحیه فلز - کربنیل مشاهده می‌شود.
اگر ترکیب سیس باشد:



	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
پیوند CO	۴	۰	۲	۲
پیوند فلز - کربنیل	۲	۰	۰	۲

	کاهش نمایش‌ها	نمایش‌های فعال در IR (متعلق به x, y و z)
پیوند CO	$2A_1 + B_1 + B_2$	$2A_1 + B_1 + B_2$
پیوند فلز - کلر	$A_1 + B_2$	$A_1 + B_2$

در حالت سیس چهار نوار در ناحیه کربونیل و دو نوار در ناحیه فلز - کلر مشاهده می‌شود.

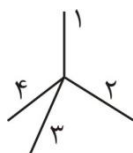
توجه: به پاسخ سوال ۱۰۵ مراجعه شود.

هیبریداسیون

نحوه به‌دست آوردن هیبریداسیون ترکیبات از طریق جدول شناسایی به‌صورت زیر است:

از مهم‌ترین ترکیبات که در شیمی معدنی کاربردهای زیادی دارند، کمپلکس‌های چهاروجهی و هشت وجهی است.

هیبریداسیون کمپلکس چهاروجهی ML_4 :



Td	E	$4C_3$	$3C_2$	$6S_6$	$6\sigma_d$
	۴	۱	۰	۰	۲
کاهش نمایش کلی		$A_1 + T_2$			

نکته: برای نوشتن نمایش کلی باید بدانیم که هر یک از عناصر فوق از چه تعداد پیوند سیگما عبور می‌کند. یادآور می‌شود که

نمایش مربوط به Sn برابر با صفر است.

طبق جدول شناسایی Td ، A_1 و T_2 به اوربیتال‌های اتمی زیر مربوط‌اند.

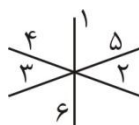
A_1	T_2	هیبریداسیون
S	p_x	sp^3
	p_y	
	p_z	
	d_{xz}	sd^3
	d_{yz}	
	d_{xy}	

بنابراین هیبریداسیون ML_4 sp^3 یا sd^3 است. از آنجایی که کمپلکس‌های فلزات واسطه از اوربیتال d خود استفاده

می‌کنند، بنابراین هیبریداسیون sp^3 برای آنها صحیح‌تر است.



هیبریداسیون کمپلکس‌های هشت وجهی ML_8 داریم:



Oh	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3(C_2')$	i	$6S_6$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
	۶	۰	۰	۲	۲	۰	۰	۰	۴	۲

$$= A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

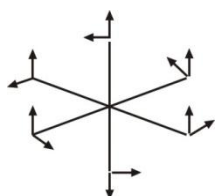
A_{1g}	T_{1u}	E_g
A_{1g}	$p_x p_y p_z$	$d_{z^2} d_{x^2-y^2}$

بنابراین هیبریداسیون به صورت sp^3d^2 می‌باشد و d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ در تشکیل پیوند σ نقش دارند.

تشکیل پیوند π :

گاهی علاوه بر تشکیل پیوند سیگما، امکان تشکیل حداکثر دو پیوند π نیز وجود دارد. نظر به اهمیت کمپلکس هشت وجهی، تشکیل پیوند π در این کمپلکس بررسی می‌شود. در مثال قبل تشکیل شش پیوند سیگما از دیدگاه تقارن مورد بررسی قرار گرفت.

چنانچه در کمپلکس هشت وجهی شرایط تشکیل پیوند π وجود داشته باشد، دوازده پیوند π نیز داریم:



شش پیوند π را درون صفحه (IIP) و شش تای دیگر را بیرون از صفحه (OOP) می‌نامند.

جدول شناسایی Oh برای تشکیل T_{tot} مربوط به دوازده اوربیتال جهت تشکیل پیوند π به صورت زیر است:

Oh	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3(C_2')$	i	$6S_6$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$3\sigma_d$
T_{tot}	۱۲	۰	۰	۰	-۴	۰	۰	۰	۰	۰

$$= T_{1g} + T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

نکته: بررسی تشکیل پیوند سیگما و π در کمپلکس هشت وجهی از این جهت اهمیت دارد که شکافتگی اوربیتال‌های d، اثر نفلوکس، π دهنده و π پذیرنده بودن لیگاندها وابسته به این مطلب می‌باشند.

توجه: به پاسخ سوال ۸ مراجعه شود.

عملگر تصویر:

عملگرها باعث تغییر یک تابع می‌شوند. به عنوان مثال عملیات مشتق‌گیری که خود یک عملگر است باعث تغییر یک تابع می‌شود:

$$x^2 + 3x \xrightarrow{\text{مشتق گیری}} 2x + 3$$

در تقارن، هر یک از اعمال تقارنی می‌تواند به عنوان یک عملگر عمل کند. با اعمال این عملگر بر روی اوربیتال‌های اتمی مختلف می‌توان نمایش کاهش‌ناپذیر مربوط به آن را به دست آورد.

به عنوان مثال در جدول شناسایی C_{3v} ، اوربیتال‌های p_x و p_y به نمایش کاهش‌ناپذیر E تعلق دارند:

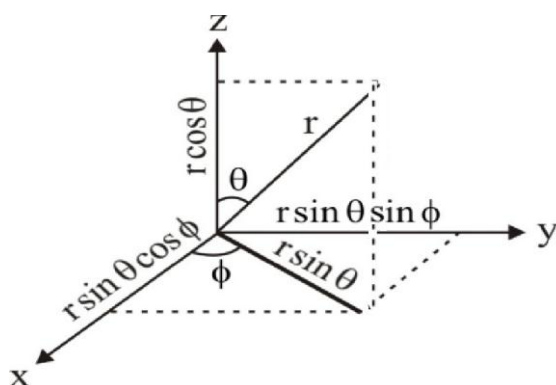
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	۱	۱	۱	
A_2	۱	۱	-۱	
E	۲	-۱	۰	(x, y)

برای اثبات ارتباط p_x و p_y با نمایش کاهش‌ناپذیر E به صورت زیر عمل می‌کنیم:

نکته: عملگر یکسانی بر روی هر اوربیتال اتمی، همان اوربیتال را می‌دهد.

$$\begin{aligned} \hat{E}(p_x) &= p_x + 0 \cdot p_y \\ \hat{E}(p_y) &= p_y + 0 \cdot p_x \\ \hat{C}_3(p_x) &= \hat{C}_3(r \sin \theta \cos \phi) \end{aligned} \xrightarrow{\text{تبدیل به ماتریس}} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{ماتریس}} \rho$$

با توجه به نمودار زیر x ، y و z به صورت زیر تعریف می‌شوند:



$$z = r \cos \theta$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$



نکته: از اثر عملگر $\hat{C}_3$ بر روی p_x ، فقط زاویه ϕ تحت تأثیر قرار می‌گیرد.

$$\begin{aligned}\hat{C}_3(r \sin \theta \cos \phi) &= r \sin \theta \cos \left(\phi + \frac{2\pi}{3} \right) \\ &= r \sin \theta \left[\cos \phi \cos \frac{2\pi}{3} - \sin \phi \sin \frac{2\pi}{3} \right] = r \sin \theta \left[-\frac{1}{2} \cos \phi - \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \phi \right] = -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y\end{aligned}$$

می‌توان این عملیات را برای $\hat{C}_3(p_y)$ انجام داد. با قرار گرفتن این دو تابع کنار یکدیگر داریم:

$$\begin{aligned}\hat{C}_3(p_x) &= -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \\ \hat{C}_3(p_y) &= \frac{\sqrt{3}}{2} p_x - \frac{1}{2} p_y\end{aligned} \xrightarrow[\text{ماتریس}]{\text{تبدیل به}} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \xrightarrow[\text{ماتریس}]{\text{قطر}} -1$$

همین عملیات را می‌توان برای عملگر σ انجام داد. این عملگر باعث تبدیل ϕ به $-\phi$ می‌شود.

$$\hat{\sigma}(p_x) = \hat{\sigma}(r \sin \theta \cos \phi) = r \sin \theta \cos -\phi = r \sin \theta \cos \phi = p_x + \cdot p_y$$

$$\hat{\sigma}(p_y) = \hat{\sigma}(r \sin \theta \sin \phi) = r \sin \theta \sin -\phi = -r \sin \theta \sin \phi = \cdot p_x - p_y$$

$$\xrightarrow[\text{ماتریس}]{\text{تبدیل به}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \xrightarrow[\text{ماتریس}]{\text{قطر}} \cdot$$

می‌توان نتایج فوق را در جدول زیر خلاصه کرد:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
?	۲	-۱	۰	(p_x, p_y)

می‌توان به راحتی نتیجه گرفت که اعداد ذکر شده در جدول شناسایی فوق متعلق به نمایش کاهش‌ناپذیر E است.

فصل دوم

شیمی کوئوردیناسیون فلزات واسطه

شیمی کوئوردیناسیون فلزات واسطه

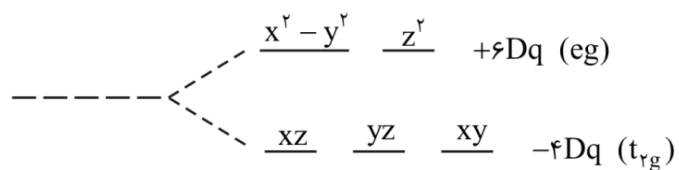
فلزات واسطه به صورت خنثی، کاتیونی و آنیونی می‌توانند توسط لیگاندهایی احاطه شده و کمپلکس‌های فلزی ایجاد کنند. نظریه‌های مختلفی در توجیه نوع پیوند بین فلز و لیگاند ارائه شده است که دو مورد زیر از مهم‌ترین آنها می‌باشند.

۱- نظریه میدان بلور

۲- نظریه اوربیتال مولکولی

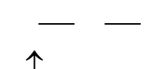
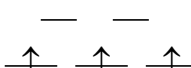
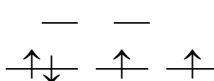
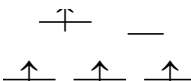
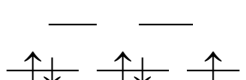
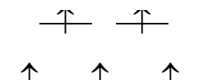
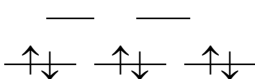
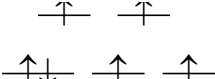
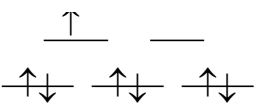
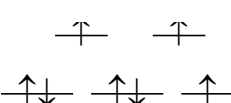
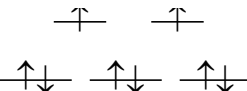
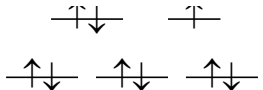
نظریه میدان بلور

در این نظریه فلز به عنوان بار نقطه‌ای مثبت و لیگاند به عنوان بار نقطه‌ای منفی در نظر گرفته می‌شود. ارتباط بین این دو مرکز از طریق نیروهای الکترواستاتیک است. در واقع میدان حاصل از بار منفی روی اوربیتال‌های d فلز باعث شکافتگی آنها می‌شود.



همانطور که در مبحث هیبریداسیون کمپلکس ML_6 اشاره شد، هیبریداسیون به صورت sp^3d^2 است. بنابراین اوربیتال‌های $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} که در راستای فلز و لیگاند هستند، بیشتر ناپایدار می‌شوند. در عوض سه اوربیتال دیگر (xz, yz, xy) که بین محوری هستند، کمتر تحت تأثیر میدان لیگاند قرار گرفته و پایدارتر می‌شوند.

نحوه محاسبه پایداری میدان بلور (CFSE) برای آرایش‌های الکترونی d^1 تا d^9 به صورت زیر است:

میدان قوی	میدان ضعیف
	d^1  $-4Dq$
	d^2  $2 \times -4Dq = -8Dq$
	d^3  $3 \times -4Dq = -12Dq$
 $-16Dq + p$	d^4  $3 \times -4Dq + 6Dq = -6Dq$
 $-20Dq + 2p$	d^5  $3 \times -4Dq + 2 \times 6Dq = 0$
 $-24Dq + 2p$	d^6  $4 \times -4Dq + 2 \times 6Dq = -4Dq$
 $-18Dq + p$	d^7  $5 \times -4Dq + 2 \times 6Dq = -8Dq$
	d^8  $6 \times -4Dq + 2 \times 6Dq = -12Dq$
	d^9  $6 \times -4Dq + 3 \times 6Dq = -6Dq$

چنانچه لیگاند میدان قوی داشته باشد، باعث می‌شود آرایش الکترونی از حالت پراسپین به حالت کم‌اسپین خود تبدیل شود. حالت کم‌اسپین برای d^4 ، d^5 ، d^6 و d^7 معنی پیدا می‌کند.

انرژی جفت شدن:

هرچه شکافتگی بیشتر باشد احتمال کم‌اسپین شدن بیشتر است. برای تبدیل حالت پراسپین به کم‌اسپین به ازای سقوط هر الکترون از e_g به t_{2g} ، معادل یک انرژی جفت شدن (p) داریم. این انرژی جفت شدن مجموعه‌ای از انرژی دافعه بین دو الکترون و انرژی مربوط به تغییر اسپین الکترون هنگام سقوط به تراز پایین‌تر است.

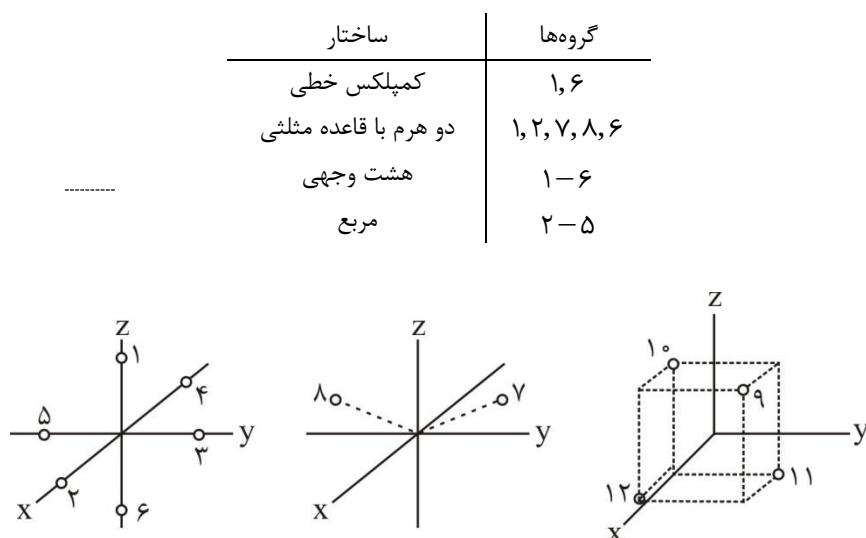
مدل زاویه‌ای اوربیتال (AOM)

بسته به نوع ساختار و تقارن کمپلکس، نحوه شکافتگی اوربیتال‌های d متفاوت است.



یکی از روش‌های به‌دست آوردن شکاف‌نگی‌ها، مدل زاویه‌ای اوربیتال (AOM) است. طبق این مدل نقاطی را می‌توان در فضای مختصات سه بعدی در نظر گرفت که با آن می‌توان انواع کمپلکس‌ها را مدل‌سازی کرد.

به‌عنوان مثال می‌توان با در نظر گرفتن نقاط ۹ تا ۱۲ یک کمپلکس چهاروجهی مدل‌سازی کرد و برای سایر موارد داریم:



Ligand Position		Metal ao				
		z^2	$x^2 - y^2$	xz	yz	xy
۱	σ	۱	۰	۰	۰	۰
	π	۰	۰	۱	۱	۰
۲	σ	۱/۴	۳/۴	۰	۰	۰
	π	۰	۰	۱	۰	۱
۳	σ	۱/۴	۳/۴	۰	۰	۰
	π	۰	۰	۰	۱	۱
۴	σ	۱/۴	۳/۴	۰	۰	۰
	π	۰	۰	۱	۰	۱
۵	σ	۱/۴	۳/۴	۰	۰	۰
	π	۰	۰	۰	۱	۱
۶	σ	۱	۰	۰	۰	۰
	π	۰	۰	۱	۱	۰
۷	σ	۱/۴	۳/۱۶	۰	۰	۹/۱۶
	π	۰	۳/۴	۱/۴	۳/۴	۱/۴
۸	σ	۱/۴	۳/۱۶	۰	۰	۹/۱۶
	π	۰	۳/۴	۱/۴	۳/۴	۱/۴
۹	σ	۱/۳	۱/۳	۱/۳	۱/۳	۱/۳



	π	$2/9$	$2/9$	$2/9$	$2/9$	$2/9$
۱۰	σ	$1/3$	$1/3$	$1/3$	$1/3$	$1/3$
	π	$2/9$	$2/9$	$2/9$	$2/9$	$2/9$
۱۱	σ	$1/3$	$1/3$	$1/3$	$1/3$	$1/3$
	π	$2/9$	$2/9$	$2/9$	$2/9$	$2/9$
۱۲	σ	$1/3$	$1/3$	$1/3$	$1/3$	$1/3$
	π	$2/9$	$2/9$	$2/9$	$2/9$	$2/9$

همانطور که گفته شد، کمپلکس هشت وجهی با لیگاندهای ۱ تا ۶ ساخته می‌شود. برای محاسبه انرژی شکافتگی باید سهم‌های σ و سهم‌های π برای لیگاندهای ۱ تا ۶ را برای هر یک از اوربیتال‌های $d(xz, yz, xy, x^2 - y^2, z^2)$ جمع نمود. به عنوان مثال در ستون d_{z^2} از لیگاند یک تا ۶، سهم e_σ برابر با $\left(1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 1\right)^2$ و سهم e_π برابر با صفر است.

$$\frac{x^2 - y^2}{xz} \quad \frac{z^2}{yz} \quad \frac{3e_\sigma}{4e_\pi}$$

به همین ترتیب می‌توان انرژی اوربیتال‌های دیگر را در ساختار هشت وجهی محاسبه کرد.
توجه: به پاسخ سوال ۲۰ و ۲۲ مراجعه شود.

شکافتگی اوربیتال‌های d :

همانطور که اشاره شد با تغییر ساختار کمپلکس، شکافتگی اوربیتال‌های d تفاوت خواهد کرد. برخی از شکافتگی‌های مهم به صورت زیر می‌باشد. باید این نکته را در نظر گرفت که هرچه لیگاند به نسبت بیشتری در راستای اوربیتال d قرار گیرد، آن اوربیتال را ناپایدارتر می‌کند.

$$\frac{xz}{z^2} \quad \frac{yz}{x^2 - y^2} \quad \frac{xy}{x^2 - y^2}$$

چهاروجهی (T_d)

$$\frac{x^2 - y^2}{(xz, yz)} \quad \frac{xy}{z^2}$$

چهاروجهی واپیچیده (D_{2d})