



دانشگاه پیام نور

شیمی معدنی پیشرفته

(کارشناسی ارشد شیمی)

دکتر لطفعلی سقطفروش دکتر محمد حکیمی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب کتاب

یازده

پیشگفتار

۱	فصل اول: تقارن، گروه‌های نقطه‌ای و ماتریس‌ها
۱	هدف کلی
۱	هدف‌های یادگیری
۲	مقدمه
۲	۱-۱ عناصر تقارنی
۴	۲-۱ گروه‌های نقطه‌ای
۱۰	۳-۱ جدول ضرب گروه
۱۴	۴-۱ ماتریس‌ها
۱۸	۵-۱ نمایش گروه‌ها
۲۴	۶-۱ کلاس‌ها یا طبقه‌های گروه
۲۶	۷-۱ زیرگروه‌ها
۲۶	۸-۱ فعالیت نوری
۲۷	۹-۱ ممان دوقطبی
۲۷	۱۰-۱ جدول مشخصات
۳۳	۱۱-۱ قضیه تعامد
۳۴	۱۲-۱ تشکیل جدول مشخصات برای چند گروه نقطه‌ای
۳۷	۱۳-۱ کاهش نمایش‌های کاهش‌پذیر
۴۰	۱۴-۱ مثال‌های حل‌شده
۴۴	خلاصه فصل اول
۴۴	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل اول
۴۶	خودآزمایی تشریحی فصل اول

فصل دوم: کاربرد تقارن در پیش‌بینی اوربیتال‌های هیبریدی هم‌ارز و ارتعاشات مولکولی

- ۴۹ هدف کلی
- ۴۹ هدف‌های یادگیری
- ۵۰ مقدمه
- ۵۰ ۱-۲ تعیین اوربیتال‌های هیبریدی هم‌ارز در مولکول‌هایی با پیوند سیگما
- ۵۱ ۱-۱-۲ اوربیتال‌های هیبریدی سیگما برای مولکول BCl_3
- ۵۴ ۲-۱-۲ اوربیتال‌های هیبریدی سیگما در مولکول‌های چهار وجهی
- ۵۴ ۳-۱-۲ اوربیتال‌های هیبریدی سیگما در مولکول‌های پنج کوئوردینه هرم مربعی و دوهرمی
- ۵۶ مثلثی
- ۵۹ ۴-۱-۲ اوربیتال‌های هیبریدی سیگما در مولکول‌های هشت وجهی
- ۶۲ ۲-۲ اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوند پای
- ۶۳ ۱-۲-۲ اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوند پای در مولکول BF_3
- ۶۷ ۲-۲-۲ اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوند پای در مولکول‌های AB_4
- ۷۰ ۳-۲-۲ اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوند پای در مولکول‌های AB_6
- ۷۲ ۳-۲ مثال‌های حل شده
- ۷۳ ۴-۲ کاربرد تقارن و نظریه گروه در پیش‌بینی ارتعاش‌های مولکولی
- ۷۵ ۵-۲ تقارن شیوه‌های متعارف ارتعاشی
- ۷۵ ۵-۲ تعیین شیوه‌های ارتعاشی متعارف مولکول آب
- ۸۰ ۶-۲ قواعد گزینش پذیری طیف‌های زیرقرمز و رامن
- ۸۷ ۷-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاشی مولکول‌های AB_3 هرمی شکل
- ۸۷ ۸-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاشی مولکول‌های AB_4
- ۹۰ ۹-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاشی مولکول‌های AB_5
- ۹۱ ۱۰-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاشی مولکول‌های AB_6 هشت وجهی
- ۹۶ ۱۱-۲ بررسی فعالیت شیوه‌های ارتعاش مولکول‌های خطی
- ۹۸ خلاصه فصل دوم
- ۹۸ خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل دوم
- ۱۰۰ خودآزمایی تشریحی فصل دوم

فصل سوم: نظریه‌های پیوند

- ۱۰۳ هدف کلی
- ۱۰۳ هدف‌های یادگیری
- ۱۰۴ مقدمه
- ۱۰۴ ۱-۳ نظریه پیوند ظرفیت
- ۱۰۵ ۲-۳ نظریه میدان بلور
- ۱۰۶ ۳-۳ تقارن و نظریه میدان بلوری
- ۱۰۸ ۱-۳-۳ شکافتگی اوربیتال‌های فلزی در کمپلکس هشت وجهی
- ۱۱۸ ۲-۳-۳ شکافتگی اوربیتال‌های فلزی در کمپلکس چهاروجهی

۱۲۱	۳-۴ انرژی جفت شدن الکترون ها
۱۲۴	۳-۵ نارسایی های نظریه میدان بلور
۱۲۴	۳-۶ نظریه میدان لیگاند
۱۲۵	۳-۷ واپیچش چهارگوشه ای (انحراف یان - تلر)
۱۳۴	۳-۸ نظریه اوربیتال مولکولی
۱۳۵	۳-۸-۱ برهم کنش های سیگمای فلز - لیگاند در کمپلکس هشت وجهی
۱۴۱	۳-۸-۲ برهم کنش های پای فلز - لیگاند در کمپلکس هشت وجهی
۱۴۵	۳-۸-۳ برهم کنش های سیگمای فلز - لیگاند در کمپلکس های چهاروجهی
۱۴۸	۳-۸-۴ برهم کنش های پای فلز - لیگاند در کمپلکس چهاروجهی
۱۵۲	۳-۸-۵ برهم کنش های سیگما و پای فلز - لیگاند در سایر آرایش های هندسی
۱۵۶	۳-۹ مدل همپوشانی زاویه ای
۱۶۴	۳-۱۰ پیوند در کمپلکس ها
۱۶۴	۳-۱۰-۱ پیوند $M=O$ و $M-O-M$
۱۶۵	۳-۱۰-۲ پیوند $M \equiv N$ و $M=N=M$
۱۶۵	۳-۱۰-۳ پیوند $M \equiv CR$ و $M=CR_2$
۱۶۶	۳-۱۱ پیوند فلز - فلز
۱۶۷	۳-۱۱-۱ پیوندهای چندگانه فلز - فلز
۱۷۲	خلاصه فصل سوم
۱۷۲	خودآزمایی چهارگزینه ای فصل سوم
۱۷۴	خودآزمایی تشریحی فصل سوم

فصل چهارم: جملات طیفی و طیف الکترونی کمپلکس ها

۱۷۷	هدف کلی
۱۷۷	هدف های یادگیری
۱۷۸	مقدمه
۱۸۰	۴-۱ تعیین ترم ها یا جملات طیفی
۱۸۱	۴-۱-۱ تعیین جملات طیفی به روش راسل - ساندرز
۱۸۴	۴-۱-۲ تعیین جملات طیفی به روش فاکتورگیری از اسپین
۱۹۰	۴-۲ تعیین جملات طیفی آرایش های الکترونی ناهم ارز
۱۹۱	۴-۳ جهش های دو قطبی الکتریکی
۱۹۱	۴-۳-۱ قاعده انتخاب لاپورت
۱۹۲	۴-۳-۲ قاعده انتخاب اسپین
۱۹۵	۴-۴ قطبش طیف های الکترونی و الکترونی - ارتعاشی
۱۹۵	۴-۵ طبقه بندی طیف های الکترونی در کمپلکس های فلز واسطه
۱۹۶	۴-۵-۱ جهش های الکترونی d-d
۱۹۷	۴-۵-۲ جهش های الکترونی درون لیگاندی
۱۹۷	۴-۵-۳ جهش های مربوط به یون مخالف

۱۹۷	۴-۵-۴ جهش‌های انتقال بار
۱۹۹	۶-۴ شکافتگی جملات طیفی
۲۰۷	۷-۴ تفسیر طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های فلز واسطه
۲۱۵	۸-۴ نمودارهای تانابه - سوگانو
۲۱۶	۹-۴ طیف الکترونی کمپلکس‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی
۲۲۵	۱۰-۴ تعیین جملات طیفی آرایش الکترونی d^2 در میدان قوی از طریق نمودار ارتباط
۲۳۵	۱۱-۴ مثال‌های حل شده
۲۳۶	خلاصه فصل چهارم
۲۳۷	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل چهارم
۲۳۹	خودآزمایی تشریحی فصل چهارم
۲۴۳	فصل پنجم: اعداد کوئوردیناسیون و شکل هندسی کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی
۲۴۳	هدف کلی
۲۴۳	هدف‌های یادگیری
۲۴۴	مقدمه
۲۴۶	۱-۵ اعداد کوئوردیناسیون
۲۴۷	۱-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون یک
۲۴۷	۲-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون دو
۲۴۹	۳-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون سه
۲۵۱	۴-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون چهار
۲۵۶	۵-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون پنج
۲۶۱	۶-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون شش
۲۶۵	۷-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون هفت
۲۶۷	۸-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون هشت
۲۶۹	۹-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون نه
۲۷۰	۱۰-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون ده
۲۷۱	۱۱-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون یازده
۲۷۱	۱۲-۱-۵ عدد کوئوردیناسیون دوازده
۲۷۲	۲-۵ عوامل مؤثر بر تعیین شکل ترکیبات کوئوردیناسیون
۲۷۲	۱-۲-۵ ژنتیک فلزی - تأثیرات یون فلزی
۲۷۳	۲-۲-۵ قالب‌بندی یک رابطه - تأثیرات لیگاندی
۲۷۵	۳-۵ کمپلکس‌های بوقلمون‌صفت
۲۷۸	۴-۵ نوآرایی درون‌پویایی در مولکول‌های مسطح مربعی و چهاروجهی
۲۷۸	۵-۵ نوآرایی درون‌پویایی در مولکول‌های دو هرمی مثلثی
۲۸۰	۶-۵ نوآرایی درون‌پویایی در مولکول‌های هشت‌وجهی
۲۸۲	۷-۵ نوآرایی درون‌پویایی در مولکول‌های با عدد کوئوردیناسیون هشت

۲۸۲	۸-۵ نوآرایی درون‌پویایی در مولکول‌های با عدد کوئوردیناسیون نه
۲۸۳	۹-۵ ایزومری
۲۸۳	۱-۹-۵ ایزومری ساختاری
۲۹۰	۲-۹-۵ ایزومری فضایی: ایزومری هندسی و ایزومری نوری
۲۹۴	۱۰-۵ ترجیح ایزومرها
۲۹۷	۱۱-۵ شکل‌های پیچیده
۲۹۷	۱-۱۱-۵ ترکیباتی با لیگاندهای چنددندانه
۲۹۹	۲-۱۱-۵ ترکیبات کپسولی
۲۹۹	۳-۱۱-۵ مولکول‌های درشت‌حلقه
۳۰۲	۴-۱۱-۵ درشت‌حلقه‌های پلیمری
۳۰۲	۵-۱۱-۵ کریپتاندها
۳۰۴	۶-۱۱-۵ کاتنان‌ها
۳۰۴	۱۲-۵ مثال‌های حل شده
۳۱۰	خلاصه فصل پنجم
۳۱۰	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل پنجم
۳۱۳	خودآزمایی تشریحی فصل پنجم
۳۱۵	فصل ششم: سینتیک و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌های فلز واسطه
۳۱۵	هدف کلی
۳۱۵	هدف‌های یادگیری
۳۱۶	مقدمه
۳۱۸	۱-۶ واکنش جایگزینی لیگاندی
۳۱۸	۱-۱-۶ کمپلکس‌های تغییرپذیر و بی‌اثر
۳۲۱	۲-۶ معادلات استوکیومتری و مکانیسم
۳۲۲	۱-۲-۶ انواع مکانیسم‌های جایگزینی
۳۲۴	۳-۶ پارامترهای فعال‌سازی
۳۲۷	۴-۶ واکنش‌های جایگزینی در کمپلکس‌های فلزی با ساختار هندسی چهاروجهی
۳۲۸	۵-۶ جایگزینی در کمپلکس‌های مسطح مربعی
۳۲۸	۱-۵-۶ معادلات سرعت، مکانیسم واکنش کمپلکس‌های مسطح مربعی
۳۳۴	۲-۵-۶ اثر ترانس در کمپلکس‌های مسطح مربعی
۳۳۵	۳-۵-۶ تأثیر لیگاندهای ناظر
۳۳۷	۴-۵-۶ هسته‌دوستی لیگاندها
۳۴۰	۶-۶ جایگزینی و راسمیک‌شدن در کمپلکس‌های هشت‌وجهی
۳۴۰	۱-۶-۶ نقش حلال
۳۴۱	۲-۶-۶ واکنش جابه‌جایی حلال کوئوردینه شده (آب)
۳۴۴	۳-۶-۶ مکانیسم آیگن - ویلکینز
۳۴۸	۴-۶-۶ شیمی فضایی جایگزینی

۳۵۰	۵-۶-۶ واکنش هیدرولیز کاتالیز شده با باز
۳۵۲	۶-۶-۶ ایزومری شدن و راسمیک شدن کمپلکس های هشت وجهی
۳۵۵	۷-۶ عوامل مؤثر بر واکنش های تفکیکی و تجمعی
۳۵۵	۱-۷-۶ ازدحام فضایی لیگاندها
۳۵۶	۲-۷-۶ تأثیر لیگاندهای واردشونده و ترک کننده
۳۵۶	۸-۶ ثابت های پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون
۳۵۸	۹-۶ طبقه بندی آرلاند، چت و دیویس
۳۶۰	۱۰-۶ طبقه بندی ایروینگ - ویلیامز
۳۶۴	۱۱-۶ اثر کی لیت
۳۷۰	۱۲-۶ واکنش های انتقال الکترون
۳۷۰	۱-۱۲-۶ عوامل بازدارنده برای انتقال الکترون بین جایگاه های فلز
۳۷۳	۲-۱۲-۶ مکانیسم قشر داخلی
۳۸۰	۳-۱۲-۶ مکانیسم قشر خارجی
۳۸۷	۴-۱۲-۶ انتقالات دو یا چند الکترونی
۳۸۸	۱۳-۶ مثال های حل شده
۳۹۲	خلاصه فصل ششم
۳۹۳	خودآزمایی چهارگزینه ای فصل ششم
۳۹۶	خودآزمایی تشریحی فصل ششم
۴۰۵	پاسخ نامه
۴۱۱	واژه نامه فارسی - انگلیسی
۴۱۵	پیوست
۴۱۵	جدول مشخصات بعضی از گروه های نقطه ای متداول
۴۳۵	منابع

پیشگفتار

درس شیمی معدنی پیشرفته از جمله درس‌های مهم و کلیدی دوره کارشناسی ارشد شیمی است و با توجه به محتوای مطالب آن، لزوم در دسترس بودن کتابی مناسب که به زبانی ساده و همراه با مثال و تمرین‌های مرتبط به رشته تحریر درآمده باشد، به‌ویژه در ساختار آموزشی دانشگاه پیام‌نور، بیش از پیش احساس می‌شود. بر این اساس و با توجه به تجربه چندین ساله تدریس دروس معدنی دوره‌های کارشناسی و کارشناسی ارشد و نیز نوع و کیفیت مطالب ارائه‌شده در دوره کارشناسی، تصمیم گرفتیم که کتاب شیمی معدنی پیشرفته را برپایه نیازهای دانشجویان تحصیلات تکمیلی به زبانی ساده و روان تهیه کنیم و در این کار سعی بر این بوده است که از همفکری و راهنمایی همکاران محترم هم بهره‌مند شویم و نقطه‌نظرات آن‌ها را تا حد ممکن در این نوشتار در نظر بگیریم. سعی بر این بوده است که مطالب هر فصل از پایه و با ذکر مثال‌های ملموس آغاز و در ادامه موضوعات پیشرفته‌تر ارائه شوند. این کتاب در شش فصل نوشته شده است و در انتهای هر فصل تمرین‌هایی جهت درک عمیق‌تر مطالب ارائه‌شده و ارزیابی خواننده از خود، گنجانده شده است.

فصل اول، به معرفی عناصر تقارنی، گروه‌های نقطه‌ای، نمایش ماتریسی اعمال تقارنی، نمایش گروه‌ها، جدول مشخصات و تشکیل آن برای بعضی گروه‌ها اختصاص یافته است. البته بیشتر سعی شده است، که نکته‌های کلیدی و مهم به‌صورت کامل‌تر توضیح داده شوند و مطالب مرتبط با دوره کارشناسی به‌صورت مختصر مرور شوند. در فصل دوم، به کاربرد تقارن در تعیین اوربیتال‌های هیبریدی مناسب برای تشکیل پیوندهای σ و π و نیز پیش‌بینی ارتعاش‌های مولکولی و فعال بودن آن‌ها در طیف‌بینی زیرقرمز و رامان پرداخته شده و با حل مثال‌های مناسب

سعی شده است تا درک این مبحث آسان تر شود. فصل سوم، اختصاص به نظریه های پیوندی داشته و در آن نظریه های پیوند ظرفیت، میدان بلور، میدان لیگاند و اوربیتال مولکولی مورد بحث قرار گرفته است و مثال های زیادی برای کمپلکس هایی با آرایش های هندسی مختلف ارائه شده است. در بخش آخر این فصل هم پیوندهای $M=O, M-O-M, M \equiv N, M=N=M, M \equiv CR, M=CR_2$ و فلز - فلز معرفی و بررسی شده اند. فصل چهارم، به جملات طیفی و طیف الکترونی کمپلکس ها اختصاص دارد که در آن به تعیین جملات طیفی به روش راسل - ساندرز و فاکتورگیری از اسپین، شکافتگی جملات طیفی، طبقه بندی و تفسیر طیف های الکترونی کمپلکس های فلز واسطه و نمودارهای تانابه - سوگانو پرداخته شده است. در فصل پنجم، اعداد کوئوردیناسیون، شکل هندسی کمپلکس های کوئوردیناسیونی، نوآرایی درون پویایی کمپلکس ها و ایزومری معرفی و مورد بحث قرار می گیرند. در این فصل، به معرفی اعداد کوئوردیناسیون ۱ تا ۱۲ و نوآرایی درون پویایی کمپلکس های با اعداد کوئوردیناسیون ۴ تا ۹ پرداخته شده و در ادامه ایزومرهای ساختاری و فضایی با ذکر مثال هایی مورد بحث قرار گرفته اند. در آخر این بخش هم شکل های پیچیده مثل درشت حلقه ها و کاتنان ها معرفی شده اند. فصل ششم، به سینتیک و مکانیسم واکنش های کمپلکس های فلز واسطه اختصاص دارد که در آن در بخش اول به معرفی واکنش های جایگزینی در کمپلکس های چهاروجهی، سطح مربعی و هشت وجهی و بررسی نقش عوامل مؤثر در این واکنش ها پرداخته شده و در ادامه واکنش های انتقال الکترون در کمپلکس های فلزی مورد بررسی قرار گرفته اند.

بر خود لازم می دانیم، از کلیه همکاران محترم که با نقطه نظرات سازنده خود ما را در نوشتن این کتاب یاری رساندند صمیمانه تشکر و قدردانی کنیم. همچنین، از مدیریت محترم تدوین و سایر همکاران گرامی گروه تدوین دانشگاه پیام نور به ویژه سرکار خانم خواجه پور که در کلیه مراحل تهیه این کتاب قبول زحمت نمودند، صمیمانه تشکر می کنیم. بی شک این نوشته علی رغم تلاش فراوان برای بی اشتباه بودن چه از نظر نوشتاری یا احتمالاً محتوایی خالی از لغزش نبوده و امیدواریم کلیه دانشجویان و استادان گرامی با ارائه نقطه نظرات و اظهار لطف خویش ما را از این خطاها و لغزش ها آگاه سازند تا در جهت رفع آن ها اقدام لازم را انجام دهیم.

با سپاس

لطفعلی سقط فروش - محمد حکیمی

فصل اول

تقارن، گروه‌های نقطه‌ای و ماتریس‌ها

هدف کلی

دانشجویان در این فصل، با تعاریف و مفاهیم عناصر، اعمال تقارنی، گروه‌های نقطه‌ای، ماتریس‌ها، نمایش اعمال تقارنی توسط ماتریس‌ها و تشکیل جدول مشخصات برای گروه‌های نقطه‌ای آشنا خواهند شد..

هدف‌های یادگیری

- دانشجویان گرامی، بعد از مطالعه این فصل باید توانایی‌های زیر را به دست آورند:
۱. مفهوم عنصر تقارنی و اعمال تقارنی مربوط به آن را درک و در بررسی ساختار مولکول‌ها توانایی پیدا کردن این عناصر را داشته باشند.
 ۲. با مفهوم گروه نقطه‌ای و انواع آن آشنا شده و بتوانند عناصر تقارنی تشکیل دهنده و مرتبه گروه هر نوع گروه نقطه‌ای را تعیین کنند.
 ۳. با توجه به عناصر تقارنی موجود در یک مولکول یا کمپلکس، بتوانند گروه نقطه‌ای صحیح آن را پیدا کنند.
 ۴. توانایی نمایش اعمال تقارنی در یک مولکول یا کمپلکس را توسط ماتریس داشته باشند.
 ۵. با مفهوم نمایش‌های کاهش‌پذیر و کاهش‌ناپذیر آشنا شده و توانایی تشکیل نمایش‌های کاهش‌پذیر و کاهش‌ناپذیر به نمایش‌های کاهش‌ناپذیر را داشته باشند.
 ۶. نحوه تشکیل جدول مشخصات برای گروه‌های نقطه‌ای را یاد بگیرند.

مقدمه

تقارن در علم شیمی، ابزاری توانمند در حل بسیاری از مسائل مانند: ساختار هندسی مولکول، ساختار الکترونی، تشکیل پیوند، هیبریداسیون و همچنین پیش‌بینی طیف‌های زیرقرمز و رامان را فراهم می‌کند. در اینجا بیشتر به توصیف تقارن یک مولکول که گروه نقطه‌ای نامیده می‌شود، می‌پردازیم. گروه نقطه‌ای به مجموعه‌ای از تبدیل اعمال حول یک نقطه مشترک اشاره می‌کند، به عبارتی در اثر انجام اعمال تقارنی بر روی مولکول مرکز ثقل مولکول ثابت خواهد ماند. هرگاه مولکولی دو یا چند جهت‌گیری غیرقابل تشخیص در فضا داشته باشد، در آن صورت می‌توان گفت که مولکول دارای تقارن است.

۱-۱ عناصر تقارنی

اصطلاح عنصر تقارنی و عمل تقارنی نباید به جای یکدیگر استفاده شوند، چرا که عنصر تقارنی یک واقعیت هندسی مثل نقطه، خط و یا صفحه است که یک یا چند عمل تقارنی نسبت به آن قابل انجام است و عمل تقارنی عملی است که تنها نسبت به عنصر تقارن قابل تعریف بوده و در اثر انجام آن روی مولکول، وضعیت جدید به وجود آمده با وضعیت قبلی مولکول غیرقابل تشخیص باشد. بنابراین، وضعیت جدید مشابه وضعیت قبلی است اما، الزاماً با آن یکسان نیست.

پنج عنصر تقارنی برای تقارن نقطه‌ای مورد بررسی قرار می‌گیرد که عبارت‌اند از:

۱. عنصر یکسانی (E) ۲. مرکز تقارن (i) ۳. صفحه تقارن (σ) ۴. محور دوران ساده (C_n) ۵. محور دوران مرکب (دوران - انعکاس) (S_n).

عنصر یکسانی: با نماد E نشان داده می‌شود و در همه مولکول‌ها و اجسام این

عنصر تقارنی وجود داشته و عمل آن معادل دوران به اندازه 360° حول هر محور فرضی در مولکول است.

مرکز تقارن: با نماد i نشان داده می‌شود و عمل وابسته به آن قرینه‌یابی است. اگر از

نقطه‌ای در مولکول شروع، خطی را به مرکز مولکول رسم و آن خط را در همان راستا و به همان اندازه امتداد دهیم در صورتی که به نقطه‌ای معادل یا عین نقطه شروع برسیم و این عمل در کلیه نقاط مولکول صدق کند، آن مولکول دارای مرکز تقارن است.

صفحه تقارن: با نماد σ نشان داده می‌شود و عمل وابسته به آن، عمل انعکاس

است. صفحه تقارن، به طور معمول مولکول را به دو قسمت مساوی تقسیم می‌کند که

هر قسمت تصویر آینه‌ای قسمت دیگر می‌باشد. بسته به اینکه صفحه تقارن بر محور دوران اصلی عمود یا در برگیرنده آن باشد به ترتیب با نمادهای σ_v و σ_h نشان داده می‌شود. صفحه σ_h را صفحه افقی و σ_v را صفحه عمودی می‌نامند. در مولکولی که دارای چند محور دوران ساده مرتبه دو (C_2) باشد، صفحه‌ای که نیمساز زاویه بین دو محور C_2 مجاور هم باشد، را صفحه دوجهی (σ_d) می‌نامند.

محور دوران ساده: با نماد C_n نشان داده می‌شود و عمل وابسته به آن، عمل دوران است. اگر مولکول حول محوری به اندازه $\left(\frac{360}{n}\right)^\circ$ دوران کند، و شکل به دست آمده با شکل اولیه هم‌ارز یا یکسان باشد، آن مولکول دارای محور دوران ساده از مرتبه n است. ممکن است، مولکولی بیش از یک محور دوران ساده داشته باشد که محور دوران اصلی آن محوری با بزرگ‌ترین مقدار n خواهد بود.

محور دوران مرکب یا دوران - انعکاس: با نماد S_n نشان داده می‌شود و عمل وابسته به آن، دو عمل پشت سر هم دوران و انعکاس است. اگر مولکول حول محوری به اندازه $\left(\frac{360}{n}\right)^\circ$ دوران و سپس شکل حاصل نسبت به صفحه تقارن عمود بر آن محور انعکاس یابد، و شکل به دست آمده با شکل اولیه هم‌ارز یا یکسان باشد، آن مولکول دارای محور دوران مرکب از مرتبه n است.

همان‌طور که در دروس شیمی معدنی پایه آموخته‌اید، عنصر تقارنی صفحه (σ) و مرکز تقارن (i) تنها یک عمل تقارنی ایجاد می‌کنند، یعنی اگر عمل انعکاس یا وارونگی به تعداد دفعات فرد انجام پذیرد باعث پیدایش شکلی هم‌ارز (یا معادل) شکل اولیه می‌شود و اگر تعداد دفعات اعمال انعکاس و یا وارونگی زوج باشد شکل حاصل شده با شکل اولیه یکسان خواهد بود. به‌طوری‌که داریم:

$$\sigma^n = E \text{ و } i^n = E \text{ اگر } n \text{ زوج باشد}$$

$$\sigma^n = \sigma \text{ و } i^n = i \text{ اگر } n \text{ فرد باشد}$$

عنصر محور دوران ساده (C_n)، به تعداد مرتبه محور چرخشی خود اعمال تقارنی ایجاد می‌کند، یعنی در صورتی که محور دوران ساده مولکولی از مرتبه سه، C_3 ، باشد بعد از سه عمل چرخش حول محور مفروض شکل حاصل شده با شکل اولیه یکسان خواهد بود.

$$C_3 : C_3^1, C_3^2, C_3^3 = E$$

عنصر محور دوران - انعکاس (S_n)، بسته به اینکه n زوج یا فرد باشد، به ترتیب مولد n عمل و $2n$ عمل تقارنی خواهد بود.
برای n زوج برای مثال S_4 داریم:

$$\begin{aligned} S_4 : S_4^1 &= C_4^1, \sigma_h = S_4^1 \\ S_4^2 &= C_4^2, \sigma_h^2 = C_2, E = C_4^2 \\ S_4^3 &= C_4^3, \sigma_h^3 = C_4^3, \sigma_h = S_4^3 \\ S_4^4 &= C_4^4, \sigma_h^4 = E, E = E \end{aligned}$$

از n عمل تقارنی حاصل: $(\frac{n}{2})$ عمل، مربوط به عمل تقارن محور دوران - انعکاس و $(\frac{n}{2}-1)$ عمل، عمل دوران ساده است.
و برای n فرد برای مثال S_3 داریم:

$$\begin{aligned} S_3 : S_3^1 &= C_3^1, \sigma_h = S_3^1 \\ S_3^2 &= C_3^2, \sigma_h^2 = C_3^2, E = C_3^2 \\ S_3^3 &= C_3^3, \sigma_h^3 = E, \sigma_h = \sigma_h \\ S_3^4 &= C_3^4, \sigma_h^4 = C_3^3, C_3^3, E = C_3^2 \\ S_3^5 &= C_3^5, \sigma_h^5 = C_3^5, \sigma_h = S_3^5 \\ S_3^6 &= C_3^6, \sigma_h^6 = E, E = E \end{aligned}$$

از $2n$ عمل تقارنی حاصل: $(n-1)$ عمل، مربوط به عمل تقارن محور دوران - انعکاس و $(n-1)$ عمل، عمل دوران ساده و یک عمل تقارنی نیز به صفحه تقارن اختصاص دارد.

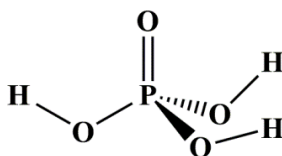
۲-۱ گروه‌های نقطه‌ای

گروه‌های تقارنی که در اثر انجام اعمال تقارنی بر روی آن‌ها حداقل دارای یک نقطه ثابت و بدون تغییر باشند، گروه‌های تقارن نقطه‌ای یا گروه‌های نقطه‌ای نامیده می‌شوند و نمادهایی که برای اعمال و تعیین گروه‌ها به کار برده می‌شوند، به نمادهای شون فلیز معروفند. انواع گوناگونی از گروه‌های نقطه‌ای وجود دارد که با توجه به وجود یا عدم وجود محورها، صفحات و مرکز تقارن طبقه‌بندی می‌شوند که نحوه تعیین گروه نقطه‌ای

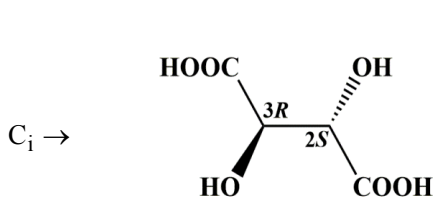
تقارن، گروه‌های نقطه‌ای و ماتریس‌ها ۵

یک مولکول در شمای (۱-۱)، نشان داده شده است. تعداد اعمال تقارنی موجود در گروه نقطه‌ای را مرتبه گروه می‌نامند که با نماد h نمایش داده می‌شود.

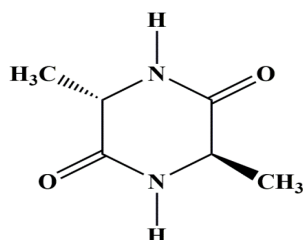
گروه نقطه‌ای C_n : این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، فقط دارای یک عنصر تقارنی، محور دوران ساده از مرتبه n است. به عنوان مثال، اسید فسفریک یا تری‌فنیل فسفین به گروه نقطه‌ای C_3 تعلق دارند و عناصر و اعمال تقارنی آن به صورت زیر می‌باشد.



عناصر تقارنی: $C_3, C_3^2, C_3^3 = E$, اعمال تقارنی: $C_3, C_3^2, C_3^3 = E$. مرتبه گروه (با نماد h نشان داده می‌شود)، گروه نقطه‌ای C_3 برابر ۳ می‌باشد. به عبارتی مرتبه گروه گروه‌های نقطه‌ای C_n برابر با n می‌باشد. گروه نقطه‌ای C_i : این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، فقط دارای یک عنصر تقارنی مرکز تقارن است. مرتبه گروه نقطه‌ای C_i برابر ۲ است.



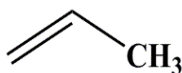
meso-Tartaric acid



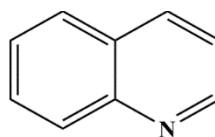
3-6 Dimethylpiperazine-2-5 dione

گروه نقطه‌ای C_s : این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، فقط دارای یک عنصر تقارنی صفحه تقارن است. مرتبه گروه نقطه‌ای C_s برابر ۲ است.

$C_s \rightarrow$

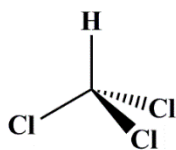


Propene

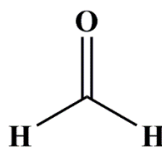
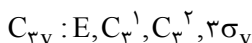


Quinoline

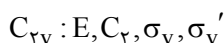
گروه نقطه‌ای C_{nv} : این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، دارای یک محور دوران ساده مرتبه n و n صفحه تقارنی (σ_v) دربرگیرنده محور دوران است. مرتبه گروه نقطه‌ای C_{nv} برابر $2n$ است.



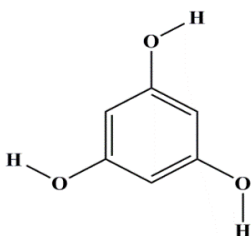
C_{3v}



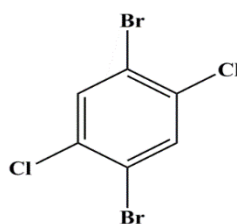
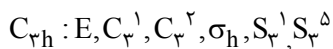
C_{2v}



گروه نقطه‌ای C_{nh} : این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، دارای یک محور دوران ساده مرتبه n و یک صفحه تقارنی عمود بر محور دوران (σ_h) است. مرتبه گروه نقطه‌ای C_{nh} برابر $2n$ است. در صورت زوج بودن n ، این گروه‌ها دارای مرکز تقارن هم خواهند بود.



C_{2h}

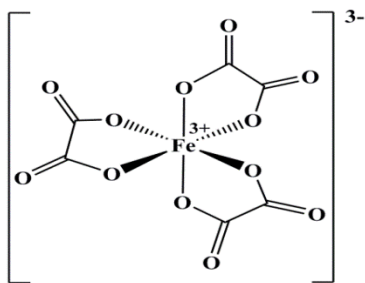


C_{2h}



گروه‌های دو وجهی: این گروه‌ها دارای n محور C_2 عمود بر محور دوران اصلی هستند.

گروه نقطه‌ای D_n : این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، دارای یک محور دوران ساده با مرتبه n و n محور C_2 عمود بر محور دوران اصلی هستند. مرتبه گروه نقطه‌ای D_n برابر $2n$ است.



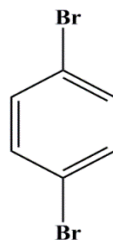
D_3

$$D_3 : E, C_3^1, C_3^2, 3C_2 \perp C_3$$

گروه نقطه‌ای D_{nh} : این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، دارای یک محور دوران ساده با مرتبه n ، n محور C_2 عمود بر محور دوران اصلی، یک صفحه تقارن افقی (σ_h) ، n صفحه تقارنی عمودی (σ_v) است. در صورت زوج بودن n ، این گروه‌ها دارای مرکز تقارن هم خواهند بود. مرتبه گروه نقطه‌ای D_{nh} برابر $4n$ است.



D_{4h}

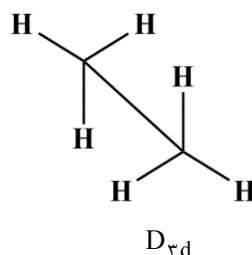
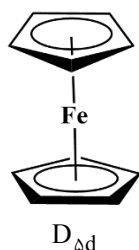


D_{2h}

$$D_{4h} : E, C_4^1, C_4^3 = C_2, C_2^3, 4C_2' \perp C_4, \sigma_h, 4\sigma_v, i, S_4^1, S_4^3 \quad D_{2h} : E, C_2, 2C_2' \perp C_2, \sigma_h, i, 2\sigma_v$$

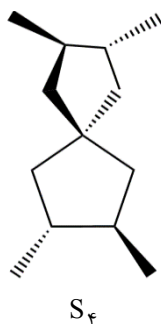
البته باید یادآوری کرد، که در گروه نقطه‌ای D_{4h} دو محور C_2 عمود بر محور اصلی را که از تعداد اتم بیشتری عبور می‌کنند، با نماد $(C_2')'$ و دو محور دیگر C_2 عمود بر محور اصلی را که از تعداد اتم کمتری عبور می‌کنند، با نماد $(C_2)''$ نشان می‌دهند. همچنین دو صفحه منطبق با محورهای C_2' را با نماد σ_v و دو صفحه منطبق بر محورهای C_2'' را با نماد σ_d (نیمساز زاویه بین دو محور C_2 مجاور هم) نشان می‌دهند.

گروه نقطه‌ای D_{nd} : این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، دارای یک محور دوران ساده با مرتبه n محور C_n عمود بر محور دوران اصلی، n صفحه تقارن دوجبهی (σ_d) هست. در صورت فرد بودن n این گروه‌ها دارای مرکز تقارن هم خواهند بود. مرتبه گروه نقطه‌ای D_{nd} برابر $4n$ است.



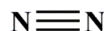
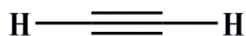
$$D_{3d} : E, C_3^1, C_3^2, 3C_2 \perp C_3, 3\sigma_d, i, S_6^1, S_6^5$$

گروه نقطه‌ای S_n (n زوج و بزرگ‌تر از ۴ است): این گروه نقطه‌ای خیلی کمیاب است و در آن علاوه بر عنصر یکسانی، یک محور دوران مرکب مرتبه n و یک محور دوران ساده با مرتبه $\frac{n}{2}$ ($C_{n/2}$) وجود دارد. اگر $\frac{n}{2}$ فرد باشد مرکز وارونگی نیز وجود خواهد داشت. لازم به ذکر است که گروه‌های S_n با n فرد معادل با گروه‌های C_{nh} بوده و به همین خاطر به عنوان گروه‌های مستقل در نظر گرفته نمی‌شوند.



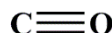
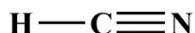
مولکول‌های خطی: همان‌طور که می‌دانید، عموماً مولکول‌های سه اتمی با تعداد الکترون ظرفیت ۴، ۱۶ یا ۲۲ الکترون ساختار خطی دارند. بسته به اینکه مولکول خطی متقارن یا نامتقارن باشد، گروه نقطه‌ای آن به ترتیب $D_{\infty h}$ یا $C_{\infty v}$ خواهد بود.

گروه نقطه‌ای $D_{\infty h}$: این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، دارای یک محور دوران ساده مرتبه ∞ ، بی‌نهایت محور C_2 عمود بر محور دوران اصلی، یک صفحه تقارن افقی (σ_h)، بی‌نهایت صفحه تقارنی عمودی (σ_v) و یک مرکز تقارن است.



$D_{\infty h}$

گروه نقطه‌ای $C_{\infty v}$: این گروه نقطه‌ای علاوه بر عنصر یکسانی، دارای یک محور دوران ساده مرتبه ∞ و بی‌نهایت صفحه تقارن عمودی (σ_v) است.



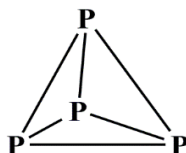
$C_{\infty v}$

- تقارن‌هایی با چندین محور بزرگ‌تر از محور دوران ساده با مرتبه ۲: گروه‌های نقطه‌ای که تا این مرحله بررسی شده‌اند، تنها دارای یک محور دوران ساده بزرگ‌تر از مرتبه ۲ بودند. اما گروه‌هایی موسوم به گروه‌های مکعبی وجود دارند که دارای چند وجهی‌هایی هستند که از نظر هندسی با مکعب ارتباط دارند. گروه‌های مکعبی دارای چندین محور دورانی مرتبه بالا هستند که یکدیگر را قطع کرده و دارای اشکال چهاروجهی منظم (T_d)، هشت وجهی منظم (O_h)، بیست وجهی و دوازده وجهی (هر دو به گروه نقطه‌ای I_h تعلق دارند) می‌باشند. گروه نقطه‌ای T_d : در این گروه علاوه بر E ، چهار محور C_3 ، سه محور S_6 و شش صفحه σ_d وجود دارد و مرتبه آن ۲۴ می‌باشد.

$$T_d : E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, 3C_2^2, 3C_4, 3C_4^3, 6\sigma_d$$

$$3S_6 = 3(C_3^2 \cdot \sigma_h) = 3(C_2 \cdot E) = 3C_2 \text{ طبق رابطه } S_6 \text{ از عنصر تقارنی } S_6$$

به دست می‌آید.



T_d