

شیمی معدنی (جلد دوم)

مجموعه شیمی

دکتر محمد یوسفی

مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه

پارسه

فصل هشتم کمپلکس‌ها (نامگذاری و عددهای کوئور دیناسیون)

- ۱۶۷..... ۱- ۸ - ترکیب‌های کمپلکس
۱۶۸..... ۲- ۸ - قاعده عدد اتمی موثر یا قاعده سیجوئیک (EAN)
۱۶۹..... ۳- ۸ - انواع لیگاندها
۱۷۶..... ۴- ۸ - نامگذاری کمپلکس‌ها
۱۷۸..... ۵- ۸ - عددهای کوئور دیناسیون

فصل نهم ایزومری در کمپلکس‌ها

- ۱۹۳..... ۱-۹ - ایزومری ساختاری
۱۹۳..... ۲-۹ - عوامل موثر بر ایزومری اتصال
۱۹۶..... ۳-۹ - ایزومری فضایی
۲۰۴..... ۴-۹ - تعداد ایزومرهای فضایی

فصل دهم خواص مغناطیسی کمپلکس‌ها

- ۲۱۳..... ۱- ۱۰ - خواص مغناطیسی
۲۱۴..... ۲- ۱۰ - تاثیرپذیری مغناطیسی

فصل یازدهم پیوند در کمپلکس‌ها (نظریه‌های تشکیل پیوند در کمپلکس‌های فلزی)

- ۲۲۳..... نظریه‌های تشکیل پیوند در کمپلکس‌های فلزی
۲۲۳..... ۱- ۱۱ - نظریه پیوند ظرفیت
۲۲۶..... ۲- ۱۱ - نظریه میدان بلور
۲۳۱..... ۳- ۱۱ - انرژی پایداری میدان بلور
۲۳۳..... ۴- ۱۱ - اثر یان - تلر
۲۳۵..... ۵- ۱۱ - اثر کی لیت
۲۳۷..... ۶- ۱۱ - شواهد تجربی نظریه میدان بلور
۲۳۹..... ۷- ۱۱ - تئوری اوربیتال مولکولی
۲۴۲..... ۸- ۱۱ - تاثیر پیوند π در کمپلکس‌های هشت وجهی

فصل دوازدهم طیف‌های الکترونی

۲۶۲	۱ - ۱۲ - مقدمه
۲۶۴	۲ - ۱۲ - انتقال‌های میدان لیگاند
۲۶۷	۳ - ۱۲ - بررسی طیف الکترونی d^3 در میدان هشت‌وجهی
۲۶۸	۴ - ۱۲ - بررسی انتقال الکترونی اسپین غیرمجاز
۲۷۰	۵ - ۱۲ - پارامترهای راکاه
۲۷۱	۶ - ۱۲ - نمودارهای اورگل و تانایی - سوگانو
۲۷۵	۷ - ۱۲ - لومینسانس

فصل سیزدهم سینتیک و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌های معدنی

۲۹۱	۱ - ۱۳ - مقدمه
۲۹۲	۲ - ۱۳ - واکنش‌های جانیشینی
۲۹۷	۳ - ۱۳ - آبکافت یا هیدرولیز کمپلکس‌های فلزی در شرایط اسیدی
۲۹۷	۴ - ۱۳ - پیچش‌های ری دات و بیلار
۲۹۸	۵ - ۱۳ - واکنش‌های اکسایش - کاهش (ردوکس)

فصل چهاردهم شیمی آلی فلزی

۳۱۴	۱ - ۱۴ - مقدمه
۳۱۶	۲ - ۱۴ - قاعده عدد اتمی موثر یا ۱۸ الکترونی (EN A)
۳۲۰	۳ - ۱۴ - ساختار فلز کربونیل‌ها
۳۲۴	۴ - ۱۴ - ساختار کربونیل‌هالیدها
۳۲۵	۵ - ۱۴ - واکنش‌های فلز کربونیل‌ها
۳۲۶	۶ - ۱۴ - سنتز کربونیل‌هیدریدها
۳۲۷	۷ - ۱۴ - واکنش‌های کربونیل‌هالیدها
۳۲۷	۸ - ۱۴ - واکنش‌های معمول فلز کربونیل‌ها
۳۲۸	۹ - ۱۴ - سنتز فلز کربونیل‌ها
۳۲۹	۱۰ - ۱۴ - فلز نیتروزیل‌ها
۳۳۰	۱۱ - ۱۴ - شباهت‌های هم‌پی
۳۳۱	۱۲ - ۱۴ - واکنش‌های لیگاند کوئوردینانسی
۳۳۲	۱۳ - ۱۴ - کاربن
۳۳۵	۱۴ - ۱۴ - کاربن
۳۳۶	۱۵ - ۱۴ - متالوسن‌ها
۳۴۰	۱۶ - ۱۴ - فرآیندهای بنیادی در واکنش‌های کمپلکس‌های آلی فلزی
۳۴۴	۱۷ - ۱۴ - طیف‌های NMR ترکیب‌های آلی فلزی
۳۴۹	۱۸ - ۱۴ - کاربرد کمپلکس‌های فلزات واسطه به عنوان کاتالیست
۳۵۵	۱۹ - ۱۴ - پلی‌آنیون‌ها
۳۵۵	۲۰ - ۱۴ - بوران‌ها
۳۵۷	۲۱ - ۱۴ - ترکیبات خوشه‌ای فلزی (کلاسترهای فلزی)
۳۶۱	۲۲ - ۱۴ - پلیمرهای معدنی
۳۷۴	مجموعه آزمون‌های کارشناسی ارشد
۴۲۸	منابع

فصل هشتم

کمپلکس‌ها (نام‌گذاری و عددهای کوئوردیناسیون)

۸-۱ ترکیب‌های کمپلکس

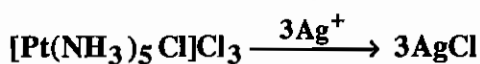
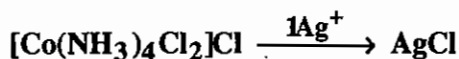
بر طبق تعریف، کمپلکس‌ها ترکیباتی هستند که در آن‌ها لیگاندها به صورت داتیو الکترون در اختیار اوربیتال خالی فلز قرار می‌دهند. تاریخ واقعی کشف ترکیبات کمپلکس به سال ۱۷۹۸ بر می‌گردد. در آن سال فردی به نام تاساثرت $[\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3]$ را کشف کرده بود. این ترکیبات خواص ویژه و کاملاً متمایزی از خواص کلرید کبالت (III) و خواص آمونیاک دارند و توجه محققان را به تحقیق درباره آن و بررسی امکان تهیه ترکیبات مشابه برانگیخت.

کمپلکس‌ها را می‌توان به دو دسته آلی - فلزی و کلاسیک تقسیم کرد.

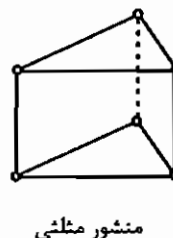
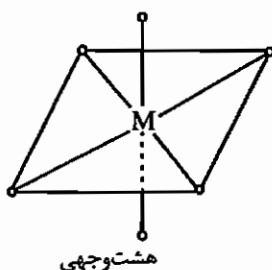
در کمپلکس‌های آلی - فلزی حداقل یک پیوند فلز - کربن وجود دارد و عدد اکسایش فلز پایین است.

اما کمپلکس‌های کلاسیک ممکن است پیوند فلز - کربن داشته باشند و یا فاقد این پیوند باشند.

در کمپلکس‌ها گونه‌هایی که به طور مستقیم به فلز متصل شده‌اند (یا در کره کوئوردیناسیون اول قرار گرفته‌اند) به سادگی جدا نمی‌شوند، اما زوج یون‌ها یا گونه‌هایی که در کره کوئوردیناسیون دوم قرار گرفته‌اند، توسط یون‌های ناهمنام جدا می‌شوند. به مثال‌های زیر توجه کنید:



آلفرد ورنر توانست در سن ۲۶ سالگی با تحقیق روی ساختار کمپلکس‌ها جایزه نوبل سال ۱۹۱۳ را دریافت کند. وی با استفاده از دو روش رایج در شیمی تجزیه یعنی روش تجزیه رسوبی و روش الکتروشیمیایی (رسانایی سنجی) ترکیبات کمپلکس را بررسی کرد. به عنوان مثال وی ترکیب $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ را مورد بررسی قرار داد و برای آن دو ساختار زیر را پیشنهاد کرد.



ساختار منشور مثلثی شامل سه ایزومر می باشد. در حالی که ساختار هشت وجهی این کمپلکس دارای دو ایزومر سیس و ترانس است. ورنه آرایش هشت وجهی منظم را برای این کمپلکس انتخاب کرد، زیرا این ساختار با واقعیت های تجربی (یعنی وجود دو ایزومر سیس و ترانس) مطابقت داشت.

۸ - ۲ قاعده عدد اتمی مؤثر یا قاعده سیجویک (EAN)

در کمپلکس های آلی - فلزی قاعده EAN در موارد زیادی صادق است.

طبق این قاعده در یک کمپلکس مجموع الکترون هایی که فلز از لیگاند می گیرد و الکترون هایی که خود فلز در لایه والانس دارد باید ۱۸ عدد باشد تا کمپلکس پایدار شود.

کمپلکس هایی که از قاعده EAN تبعیت می کنند، اولاً Δ (شکافتگی اوربیتال d) بزرگی دارند، ثانیاً عدد اکسایش فلز مرکزی در آنها پایین است.

لیگاندهایی که در ساختار این دسته از کمپلکس ها شرکت می کنند شامل: کربونیل (CO)، تیوکربونیل (CS)، نیتروزیل، تیونیتروزیل، آلیل، سیلکو پنتادی ان ها، بنزن و سایر لیگاندهای کربنی آروماتیک می باشند.

در محاسبه قاعده EAN موارد زیر را در نظر بگیرید:

۱- لیگاندهایی مانند H^- ، CO، Cl^- ، Br^- ، R^- ، PR_3 و OH^- ... دهنده یک جفت الکترون به فلز هستند.

۲- هر پیوند دوگانه یک زوج الکترون به فلز می دهد.

۳- لیگاند دو الکترونی پل ساز به هر فلز یک الکترون می دهد.

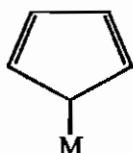
۴- هر پیوند فلز - فلز یک الکترون به مجموع کل الکترون های یک فلز می افزاید.

۵- مولکول نیتروزیل اگر به صورت رایکالی در نظر گرفته شود در حالت خطی (M-N-O) دهنده ۳ الکترون و در حالت خمیده دهنده ۱ الکترون است.

۶- مولکول های آروماتیک اگر به صورت رادیکالی در نظر گرفته شوند، به تعداد اتم های کربن درگیر در کمپلکس، به فلز الکترون می دهند. قبل از نام این قبیل لیگاندهای سیر نشده از پیشوند η (اتا یا هابتو) استفاده می شود. تعداد اتم هایی از لیگاند که به اتم

مرکزی متصل می شوند در بالای این نماد گذارده می شود (η^n دهنده n الکترون در نظر گرفته می شود).

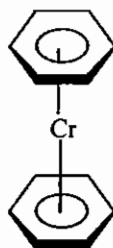
۶-۱ ترکیب Cp زیر اگر به صورت رادیکالی در نظر گرفته شود دهنده ی یک الکترون است و با η^1 مشخص می شود (در واقع این لیگاند آنیونی است و دهنده دو الکترون است).



۶-۲- ترکیب Cp اگر به صورت رادیکالی در نظر گرفته شود دهنده‌ی پنج الکترون است و با η^5 نشان داده می‌شود (در واقع این لیگاند آنیونی است و دهنده شش الکترون است).

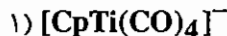


۶-۳- هر بنزن در (بیس (η^6 - بنزن) کروم) دهنده‌ی شش الکترون است و با η^6 نشان داده می‌شود.



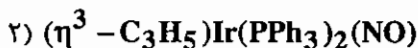
۷- گونه‌هایی که پیوند دوگانه $C=M$ دارند، کاربن نام دارند و دهنده ۲ الکترون هستند.
۸- گونه‌هایی که پیوند سه گانه $C\equiv M$ دارند، کاربن نام دارند و دهنده ۳ الکترون می‌باشند.

سؤال: کدام‌یک از گونه‌های زیر از قاعده EAN تبعیت می‌کنند؟



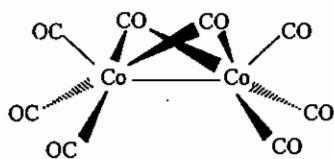
$$5(Cp) + 5(Ti^-) + 2(4)(CO) = 18$$

Cp: مخفف سیکلو پنتادی‌انیل است.



$$3(\eta^3 - C_3H_5) + 2(2)(PPh_3) + 3(NO) + 9(Ir) = 19$$

۳)



$$6(3)(CO) + 2(2)(CO \text{ پل}) + 1(Co-Co) + 9(Co) = 18$$

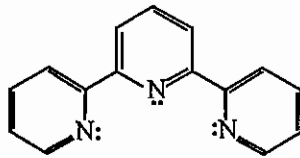
۸-۳ انواع لیگاندها

۱- لیگاندهایی که فقط از یک اتم به فلز متصل می‌شوند و به عبارت دیگر فقط یک اتم کوئوردیناسیون دهنده دارند، لیگاندهای تک دندانه هستند. این لیگاندها می‌توانند خنثی یا آنیونی باشند. مانند H_2O ، N_2 ، CN^- و CH_3COO^- .

۲- بعضی از لیگاندهای تک دندانه، دارای دو اتم کوئوردیناسیون دهنده هستند، اما همیشه از یک اتم به یک فلز متصل می‌شوند. به این لیگاندها دو سر دندانه می‌گویند. برای مثال آنیون تیوسیانات (SCN^-) دارای دو اتم کوئوردیناسیون دهنده S و N است. بعضی مواقع از سر S با M (فلز مرکزی) پیوند می‌دهد و در بعضی موارد از سر N به M متصل می‌شود. (مانند $M-SCN$ یا $M-NCS$) از لیگاندهای دو سر دندانه می‌توان CN^- ، SCN^- ، $SeCN^-$ و NO_2^- را نام برد.

۳- بعضی از لیگاندهای تک دندانه می‌توانند به صورت گروه‌های پل‌ساز در کمپلکس‌ها عمل کنند و دو اتم مرکزی را به هم متصل می‌کنند. لیگاندهایی مانند OH^- ، I^- ، Br^- و Cl^- و ... پل‌ساز هستند.

۴- لیگاندهایی که می‌توانند از طریق چند اتم به یک فلز وصل شوند، لیگاند کی‌لیت یا چند دندانه‌ای نام دارند. این لیگاندها می‌توانند روی فلز حلقه ایجاد کنند. برای مثال CO_3^{2-} و $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ و استیل استونات (acac) و اتیلن دی آمین تترا استات (EDTA) لیگاندهای چند دندانه‌ای هستند.



لیگاند سه‌دندانه‌ای تری‌پیریدیل (terpy)

لیگاند سه دندانه‌ای تری پیریدیل (terpy) می‌تواند به صورت تک دندانه یا دو دندانه نیز عمل کند. در واقع هر لیگاند چند دندانه در بعضی موارد به دلایل ساختاری نمی‌تواند همه اتم‌های کوئوردینه شونده را به فلز متصل کند.

در جدول زیر تعدادی از لیگاندهای تک دندانه معرفی شده است:

فرمول	نام لیگاند	فرمول	نام لیگاند															
H^-	هیدریدو	NH_2^-	ایمیدو															
F^-	فلوئورو	NHOH^-	هیدروکسیل ایمیدو															
Cl^-	کلرو	N_2H_3^-	هیدرازیدو															
I_3^-	تری یدو	NH_3	آمین (ammine)															
O^{2-}	اکسو	CH_3NH_2	متیل آمین (methyl amine)															
O_2^{2-}	پراکسو	NO_2	نیتریل															
O_2^-	سوپراکسو	$-\text{NO}_2^-$	نیترو															
O_2	دی‌اکسیژن	$-\text{ONO}^-$	نیتريتو															
O_3^-	اوزونیدو	P^{-3}	فسفیدو															
NO^+	نیتروزیل	C_2^{2-}	استیلیدو															
N^{3-}	نیتريدو	S^{-2}	تیو (سولفیدو)															
N_3^-	آزیدو	HS^- </tr <tr> <td>N_2</td> <td>دی نیتروژن</td> <td>OH^-</td> <td>هیدروکسو</td> </tr> <tr> <td>NH_2^-</td> <td>آمیدو</td> <td>$-\text{CN}^-$</td> <td>سیانو</td> </tr> <tr> <td>H_2O</td> <td>آکوا</td> <td>$-\text{NC}^-$</td> <td>ایزوسیانو</td> </tr> <tr> <td>$-\text{NCS}^-$</td> <td>ایزوتیوسیاناتو</td> <td>$-\text{SCN}^-$</td> <td>تیوسیاناتو</td> </tr>	N_2	دی نیتروژن	OH^-	هیدروکسو	NH_2^-	آمیدو	$-\text{CN}^-$	سیانو	H_2O	آکوا	$-\text{NC}^-$	ایزوسیانو	$-\text{NCS}^-$	ایزوتیوسیاناتو	$-\text{SCN}^-$	تیوسیاناتو
N_2	دی نیتروژن	OH^-	هیدروکسو															
NH_2^-	آمیدو	$-\text{CN}^-$	سیانو															
H_2O	آکوا	$-\text{NC}^-$	ایزوسیانو															
$-\text{NCS}^-$	ایزوتیوسیاناتو	$-\text{SCN}^-$	تیوسیاناتو															

جدول نام تعدادی از لیگاندهای دودندانه، سه دندانه و چهار دندانه در زیر آمده است.

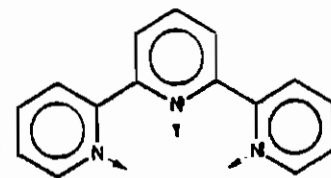
لیگاندهای چنددندانه معمول

نام لیگاند	علامت اختصاری	ساختار
Acetylacetonato or 2,4-pentanedionato	acac	<p>لیگاندهای دودندانه</p>
2,2'-Bipyridine	2,2 – bpy often written as bpy	
Oxalato	ox	
Ethylenediamine or 1,2-ethanediamine	en	
O-Phenylenebis (dimethylarsine) or 1,2-phenylenebis (dimethylarsine)	diars	
Glycinato	gly	
8-Hydroxyquinolinato	oxinate	
1,10-phenantroline	phen	
Dimethylglyoxmato or 2,3-butanedione dioximato	dmg	

لیگندهای سه دندانه

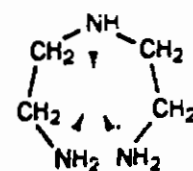
2,2',6',2"-Terpyridyl

terpy



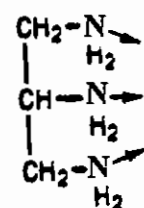
Diethylenetriamine

dien



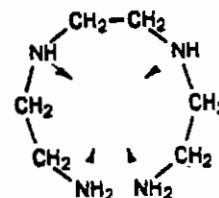
1,2,3-Triaminopropane

tap



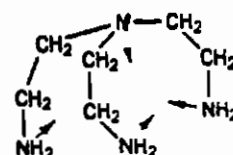
Triethylenetetraamine

trien



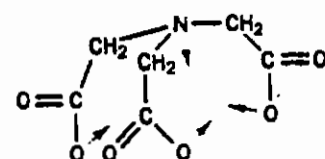
Tris (2-aminoethyl) amine

tren



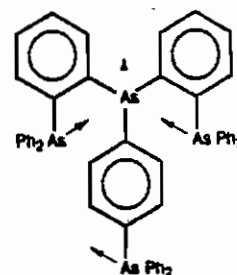
Nitrilotriacetato

NTA



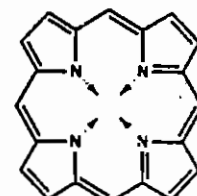
Tris (2-diphenylarsineophenyl) arsine

QAS



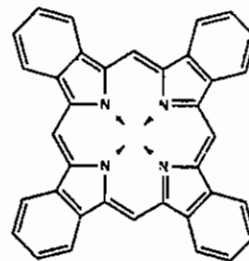
Porphyriano

پورفیرین‌ها به‌طور معمول بر اساس استخلاف‌هایشان مشخص می‌شوند، برای مثال علامت تترافنیل پورفیرین است.



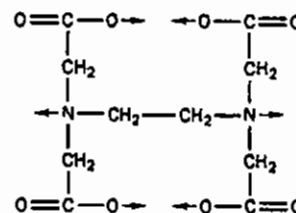
Phthalocyanino

pc

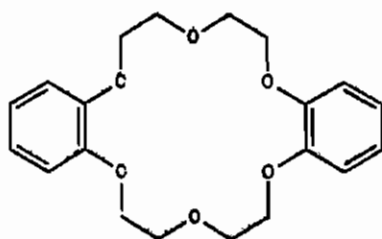


Ethylenediaminetetraacetato

EDTA

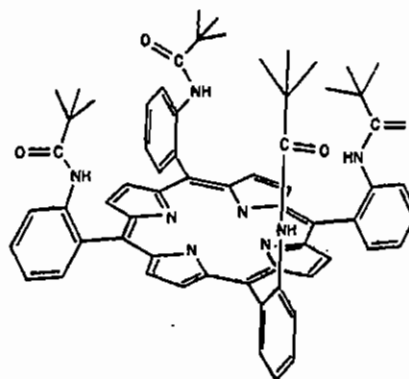


۳- برخی لیگاندهای (کی لیت) چند دندان پیچیده تر

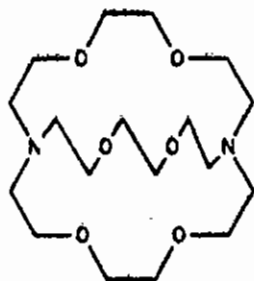


Dipenzo - 18 - crown - 6

A crown ether with 18 atoms in the ring of which 6 are oxygens

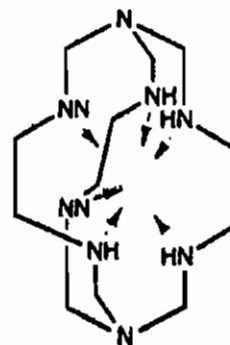


A picket - fence porphyrin

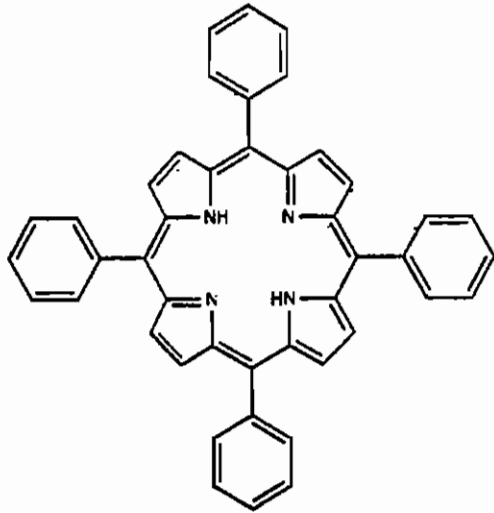


2,2,2 - crypt

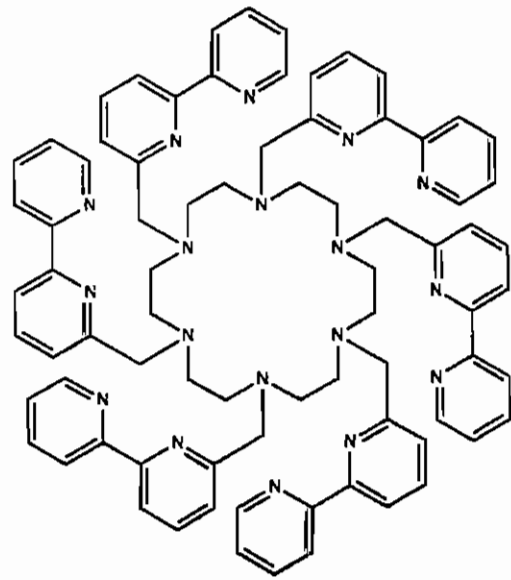
A cryptand (= Greek hidden); the 2s indicate the number of oxygens in each N(Birjandi),N chain



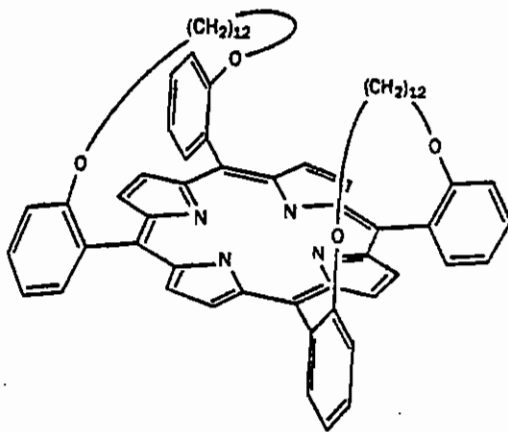
The sepulchrate ligand, which is hexadentate (the top and bottom nitrogens do not normally coordinate)



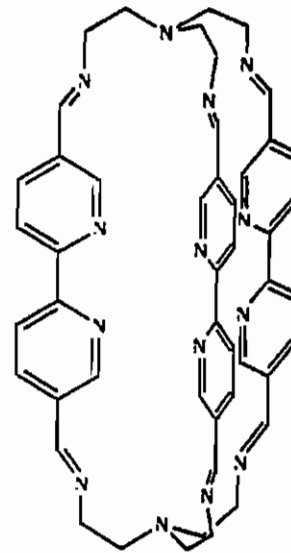
tpp
Tetraphenylporphyrin



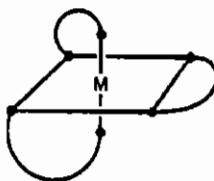
Bipyridyl groups grafted onto a cyclic hexamine



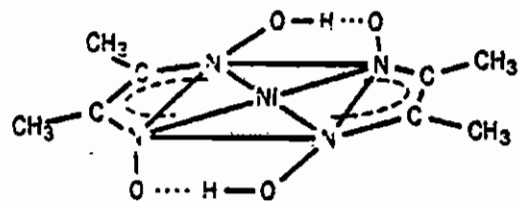
A basket – handle porphyrin



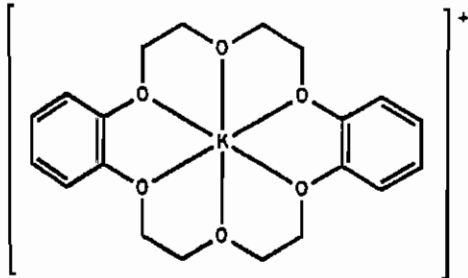
When three bipyridine ligands are capped (twice) by a triamine the cage ligand that results can complex three metal atoms simultaneously (in this example the 'caps' are, essentially, the ligand tren, tris (2-aminoethyl) amine)



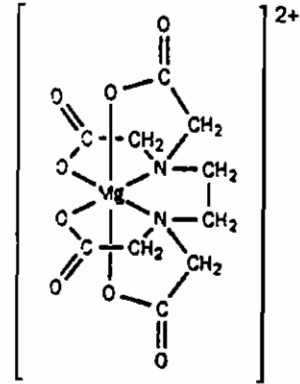
The general structure of $[M(\text{bidentate})_3]^{+2}$ complexes where (bidentate) is one of the bidentate ligands of Table 2.3



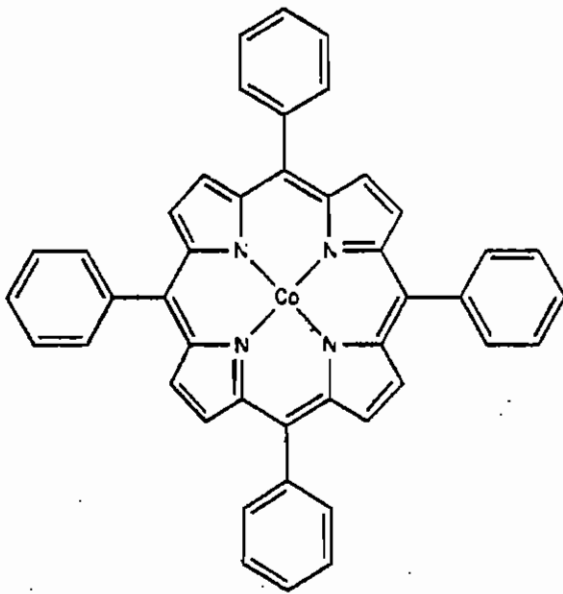
The square planar complex $[Ni(\text{dmg})_2]$: note the interligand hydrogen bonds (also indicated in Table 2.3)



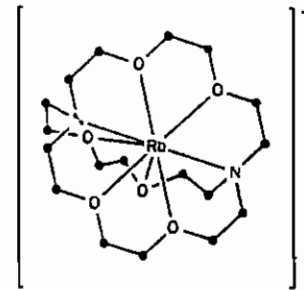
The K^+ complex of crown-18-crown-6



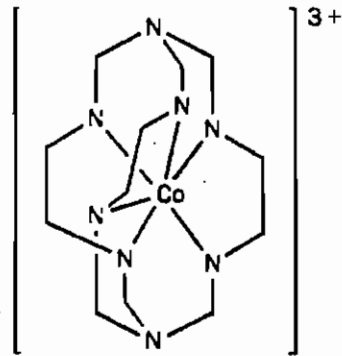
The Mg^{2+} EDTA complex



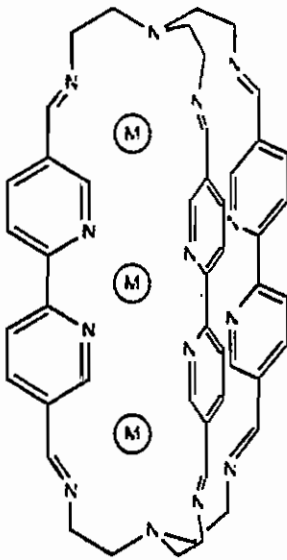
The Co^{II} complex of tpp: one of two equivalent structures (canonical forms) of the ligand is shown



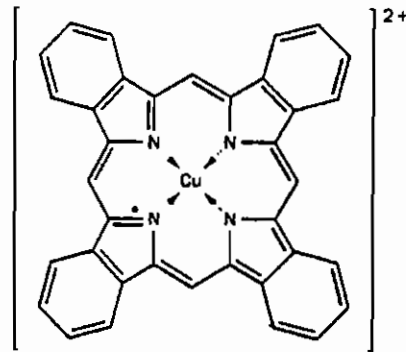
Rb^+ 2.2.2-cryptate: oxygen and nitrogen donor atoms are shown, black dots indicate CH_2 groups



$[Co(sepulchrate)]^{3+}$



The crystal structure of the $M = Ag^+$ species with this ligand has been determined



Cu^{2+} pntnaiocyanin: a complex which is used as a blue pigment

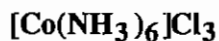
۸-۴ نام گذاری کمپلکس‌ها

دو روش برای نام گذاری کمپلکس‌ها وجود دارد که یکی روش استاک و دیگری روش ایونس- باست است. در روش استاک بعد از نام فلز، عدد اکسایش آن در پرانتز آورده می‌شود. ولی در روش ایونس- باست، پس از نام فلز بار کلی کمپلکس در پرانتز با اعداد معمولی آورده می‌شود. در روش استاک عدد اکسایش با عدد رومی آورده می‌شود.

مراحل نام گذاری کمپلکس‌ها

- ۱- اگر کمپلکس به صورت یونی باشد، ابتدا نام کاتیون و سپس نام آنیون آورده می‌شود (توجه داشته باشید که در فرمول نویسی، کاتیون سمت چپ نوشته می‌شود).
- ۲- در نام گذاری جزو کمپلکس، ابتدا نام لیگاندها به ترتیب حروف الفبای لاتین نوشته می‌شود و سپس نام فلز و در انتها عدد اکسایش آن آورده می‌شود (روش استاک).
- ۳- در انتهای نام لیگاندهای آنیونی لفظ «و» می‌آوریم و چنانچه کمپلکس آنیونی باشد، در انتهای نام فلز لفظ «ات» آورده می‌شود.
- ۴- اگر نام گذاری به صورت لاتین باشد، هیچ فاصله‌ای بین نام‌ها گذاشته نمی‌شود، فقط یک فاصله بین کاتیون و آنیون قرار داده می‌شود.
- ۵- تعداد زوج یون‌هایی که برای خنثی شدن کمپلکس در کنار آن قرار می‌گیرند با پیشوندهای تکرار آورده نمی‌شوند. ولی تعداد لیگاندها را با پیشوندهای یونانی دی، تری، تترا، ... مشخص می‌کنند.

مثال: کمپلکس زیر را نام گذاری کنید.



روش استاک : (هگزاآمین کبالت (III) کلرید) hexaamminecobalt (III) chloride

روش ایونس باست : هگزا آمین کبالت (+۳) کلرید

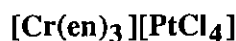
۶- در مورد لیگاندهای دو سر دندان‌دار دو روش نام‌گذاری معمول است. در یکی از این روش‌ها ابتدا نام معمول لیگاند و سپس نام اتم کوئوردینه شونده آورده می‌شود. برای مثال اگر NO_2^- از سمت نیتروژن کوئوردینه شود به صورت N- نیترو و چنانچه از سمت اکسیژن کوئوردینه شود به صورت O- نیترو نام‌گذاری می‌شود.

در روش دوم از نام‌های معمول استفاده می‌شود، برای مثال اگر SCN^- از S کوئوردینه شود، لیگاند را تیوسیاناتو و اگر از سمت نیتروژن کوئوردینه شود ایزوتیوسیاناتو گویند.

۷- در بعضی موارد به جای پیشوندهای تکرار ساده (دی، تری، تترا، ...). از پیشوندهای ترکیبی بیس، تریس، تتراکیس و... استفاده می‌شود. این موارد عبارت است از:

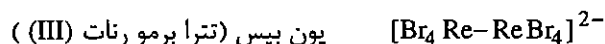
الف) نام لیگاند طولانی و چندبخشی باشد. برای مثال نام لیگاند $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ فنیل ایزوسیانیید است که چند بخشی است. بر این اساس نام کمپلکس $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_6$ ، هگزا کیس فنیل ایزو سیانیید کروم (۰) است.

ب) در نام خود لیگاند پیشوندهای یونانی ساده (دی، تری، تترا، ...) وجود داشته باشد.



tris (ethylenediamine) chromium(II) tetrachloroplatinate (II)

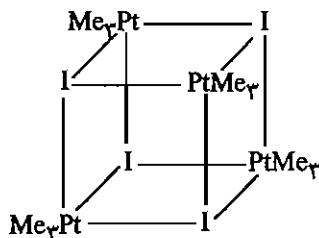
ج) کمپلکس دارای ۲ جزو مشابه پیچیده باشد:



۸- پیشوند تکرار در نام لیگاند به عنوان حرف اول نام لیگاند در نظر گرفته نمی‌شود. برای مثال حرف اول در بررسی تقدم لیگاند PPh_3 حرف P در نظر گرفته می‌شود.

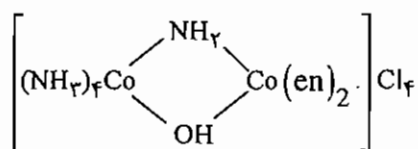
PPh_3 : triphenyl phosphane

۹- چنانچه یک لیگاند بصورت پل بین دو فلز قرار گیرد، نام آن بر نام سایر لیگاندها ارجح است. برای نام‌گذاری این کمپلکس‌ها، پیش از نام لیگاند پل‌ساز حرف یونانی μ - آورده می‌شود. تکرار در لیگاندهای پل‌ساز را هم با پیشوندهای یونانی ساده یا ترکیبی مشخص می‌کنند و چنانچه لیگاندهای پل‌ساز به بیش از دو اتم فلز متصل باشد، تعداد اتم‌های فلزی متصل به آن را با یک زیروند عددی در کنار μ مشخص می‌کنند. (μ_n)



تترا - μ_3 - یدو تترا کیس (تری متیل پلاتین (IV))

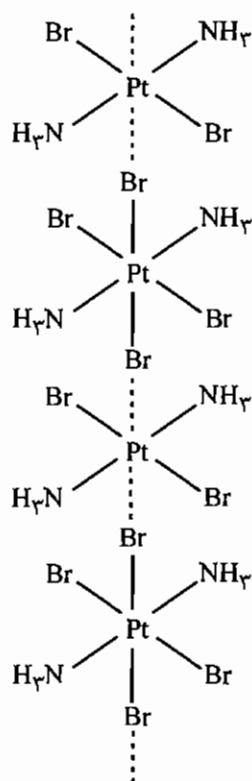
مثال: μ -آمیدو - μ -هیدروکسو - تترا آمین کبالت (III) بیس (اتیلن دی آمین کبالت (III)) کلرید



مثال: بیس (μ - دی متیل سولفید) بیس (دی برومو پلاتین (II))



۱۰- در ترکیباتی که به صورت پلیمری هستند، در ابتدا لفظ کاتنا (catena) آورده می‌شود.

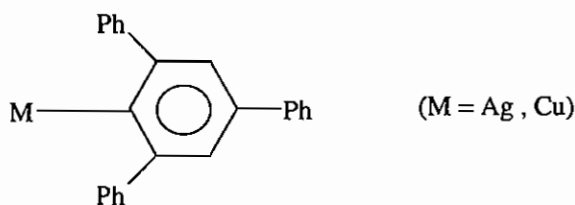


catena- μ -bromo-diamminedibromoplatinume (II,IV)

۸ - ۵ عددهای کوئوردیناسیون

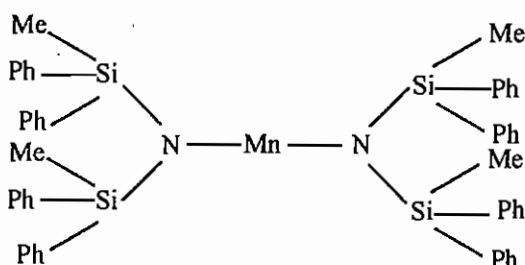
۱) عدد کوئوردیناسیون یک

این عدد کوئوردیناسیون بسیار نادر است. یکی از معدود کمپلکس‌های شناخته شده آن وانادیل با فرمول VO^{2+} است. این گونه ناپایدار است و در مجاورت لیگاند استیل استونات (acac) به گونه‌ی پنج کوئوردینه $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ و در مجاورت آب به کمپلکس شش کوئوردینه $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ تبدیل می‌شود. از گونه‌های دیگر با عدد کوئوردیناسیون ۱ می‌توان موارد زیر را ذکر کرد:



۲) عدد کوئوردیناسیون دو

این عدد کوئوردیناسیون نسبتاً غیر متداول است و بیشتر در کاتیون‌های d^{10} و نیز در حضور لیگاندهای بسیار حجیم دیده می‌شود. برای مثال می‌توان کمپلکس‌های $[UO_2]^+$ ، $[Ag(NH_3)_2]^+$ ، $[PuO_2]^{2+}$ ، $[Au(PPh_3)_2]^+$ ، $[Zn(CH_3)_2]$ ، $[Hg(CN)_2]$ و کمپلکس زیر که لیگاند بسیار حجیم دارد را ذکر کرد.



کمپلکس‌هایی که عدد کوئوردیناسیون دو دارند به طور معمول خطی هستند و هیبرید sp یا sd مخلوط آن‌ها را دارند. از کمپلکس‌های آلی فلزی با عدد کوئوردیناسیون دو، می‌توان $Zn [Co(CO)_4]_2$ را نام برد که به گروه نقطه‌ای D_{3d} تعلق دارد.

۳) عدد کوئوردیناسیون سه

عدد کوئوردیناسیون سه هم کمیاب است و مشابه عدد کوئوردیناسیون دو در فلزات d^{10} و در حضور لیگاندهای حجیم مشاهده می‌شود. برای مثال جیوه در کمپلکس زردرنگ $[HgI_3]^-$ با نام یون تری یدو مرکورات (II) عدد کوئوردیناسیون سه دارد. در ضمن لیگاند حجیم $N[Si(CH_3)_3]_2$ عدد کوئوردیناسیون سه را به دو کمپلکس $Ti[N(Si(CH_3)_3)_2]_3$ و $V[N(Si(CH_3)_3)]_3$ تحمیل می‌کند.

کمپلکس $[Cu(CN)_2]^-$ می‌تواند هر دو عدد کوئوردیناسیون ۲ و ۳ را داشته باشد. اگر زوج یون خنثی کننده حجیم باشد، مانند Na^+ یا Cs^+ ، عدد کوئوردیناسیون دو خواهد بود. ولی اگر زوج یون خنثی کننده یک کاتیون کوچک باشد، مانند Na^+ ، عدد کوئوردیناسیون سه خواهد بود. گونه دیگر با عدد کوئوردیناسیون سه، ترکیب $Cu [SC(NH_2)_2]_3$ است. در $Sn_2 F_5^-$ نیز عدد کوئوردیناسیون Sn برابر سه است که در آن یک F بین دو گروه $Sn F_2$ پل زده است.

۴) عدد کوئوردیناسیون چهار

این عدد کوئوردیناسیون عددی متداول است. در عدد کوئوردیناسیون چهار، سه نوع ساختار مشاهده می‌شود که عبارت‌اند از: ساختار مسطح مربعی با تقارن D_{4h} ، ساختار چهار وجهی منتظم با تقارن T_d و ساختار چهار وجهی نامنتظم با تقارن D_{2d} .

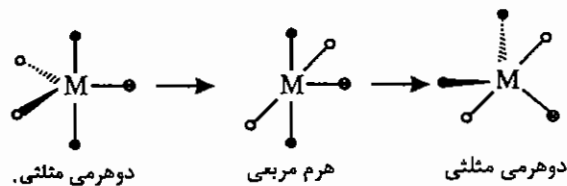
فلزاتی با آرایش d^8 زمانی ساختار مسطح مربعی را ترجیح می‌دهند که میدان لیگاند قوی باشد. برای این منظور باید فلز مانند Pd^{2+} و Pt^{2+} از دوره دوم یا سوم واسطه باشد. چنانچه از فلزات سری اول باشد، قدرت لیگاند باید بسیار زیاد باشد. معمولاً لیگاندهای صدر سری اسپکترو شیمیایی مانند CN^- ساختار مسطح مربعی را به Ni^{2+} تحمیل می‌کنند.

برای مثال ساختار کمپلکس‌های $Ni(CO)_4$ ، $[Ni(CN)_4]^{2-}$ و $[PdCl_4]^{2-}$ به ترتیب چهاروجهی، مسطح مربعی و مسطح مربعی می‌باشد. در $Ni(CO)_4$ اتم Ni آرایش d^{10} دارد، ولی در گونه‌های بعدی Ni^{2+} و Pd^{2+} آرایش d^8 دارد.

آرایش‌های چهاروجهی در همه کاتیون‌های d^0 تا d^{10} به جز d^3 و d^4 دیده شده است. کاتیون‌های d^9 مانند Cu^{2+} و d^7 مانند Co^{2+} نیز در بعضی موارد ساختار مسطح مربعی را نشان می‌دهند. از این دسته می‌توان از $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ، $[Cu(en)_2]^{2+}$ و $[Co(gly)_2]$ نام برد. در ضمن توجه داشته باشید که همه تترا اکسو آنیون‌ها مانند $[MnO_4]^-$ ، $[CrO_4]^{2-}$ ، $[VO_4]^{3-}$ ، $[TcO_4]^-$ و ... ساختار چهار وجهی دارند. هیبرید چهاروجهی sp^3 یا sd^3 است. آرایش مسطح مربعی هیبرید dsp^2 دارد.

۵) عدد کوئوردیناسیون پنج

این عدد کوئوردیناسیون نیز نسبتاً متداول است. دو آرایش مشخص برای این عدد کوئوردیناسیون دو هرمی مثلثی (TBP) و هرم مربعی (SP) می‌باشد. این دو ساختار اختلاف انرژی کمی دارند و طی فرآیند شبه چرخش بری به هم تبدیل می‌شوند.



در شکل فوق جای لیگاندهای استوایی و محوری عوض شده است. البته قاعده بنت هم باید رعایت شود. در عدد کوئوردیناسیون پنج چنانچه عنصر مرکزی غیرفلز باشد، قاعده بنت رعایت می‌شود.

در این مورد از آنجایی که هیبریداسیون عنصر مرکزی sp^3d می‌باشد و اوربیتال‌های p و d (در موقعیت‌های محوری) کشیده‌تر هستند، طول پیوندهای محوری بلندتر از طول پیوندهای استوایی است. این وضعیت برای گونه‌های فلزی d^0 هم صادق است. یعنی ضمن رعایت قاعده بنت، طول پیوند محوری بلندتر از طول پیوند استوایی است.

برای مثال از کمپلکس‌های فلزی d^0 می‌توان $NbCl_5$ ، $TaBr_5$ و VF_5 را نام برد. (عدد اکسایش +5 در هالیدهای V فقط برای VF_5 دیده شده است).

چنانچه آرایش الکترونی d^{10} باشد، چون هر ۵ اوربیتال d کاملاً پر هستند و هیچ انرژی پایدار ایجاد نمی‌شود، طول پیوند استوایی و محوری برابر است. برای مثال در کمپلکس $[CdCl_5]^{3-}$ طول پیوندهای محوری و استوایی برابر است.

در آرایش‌های d^8 و d^9 با ساختار دو هرمی مثلثی طول پیوندهای محوری کوتاه‌تر از استوایی است. این ویژگی ناشی از چگونگی استقرار الکترون‌ها در اوربیتال‌هاست.

ساختار هرم با قاعده مربع نیز برای عدد کوئوردیناسیون ۵ متداول است. معروف‌ترین کمپلکس این ساختار $[Ni(CN)_5]^{3-}$ است. آرایش حدواسط دو هرمی مثلثی و هرم مربعی نیز در بسیاری از موارد مشاهده است.

۶) عدد کوئوردیناسیون شش

عدد کوئوردیناسیون شش متداول‌ترین عدد کوئوردیناسیون است و بیشتر به صورت هشت وجهی دیده می‌شود. علاوه بر ساختار هشت‌وجهی، ساختار منشور مثلثی هم تا حدی متداول است.

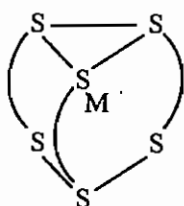
ساختار هشت‌وجهی منتظم عمدتاً در کمپلکس‌های d^0 و d^5 پراسپین، d^3 ، d^{10} و d^6 پراسپین دیده می‌شود.

انحراف‌های تتراگونالی، تری‌گونالی و رومبیک گروه نقطه‌ای O_h را به ترتیب به D_{4h} ، D_{3d} و D_{2h} کاهش می‌دهد.

ساختار منشور مثلثی معمولاً با لیگاندهای دی‌تیولات مشاهده می‌شود. برای مثال، لیگاند دی‌فنیل دی‌تیول

$(HS)(Ph)C=C(Ph)(SH)$ ساختار منشور مثلثی را به فلز تحمیل می‌کند. کمپلکس $Re(S_2C_2Ph_2)$ که گروه نقطه‌ای D_{3h}

دارد و گونه‌های MoS_2 و WS_2 نیز ساختار منشور مثلثی دارند.



$M = Mo, W$

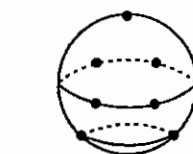
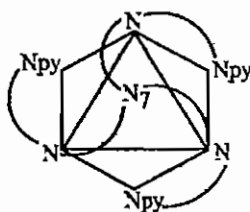
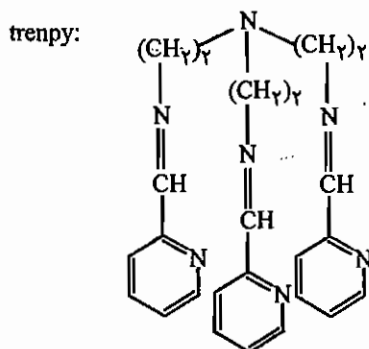
۷) عدد کوئوردیناسیون هفت

اعداد کوئوردیناسیون بالاتر از شش کمیاب هستند. در عدد کوئوردیناسیون ۷ ساختارهای دو هرمی با قاعده پنج ضلعی، هشت‌وجهی یک کلاهکی و منشور مثلثی یک کلاهکی مشاهده می‌شود. $[UO_2F_5]^{3-}$ و $[VF_7]^{3-}$ نمونه‌هایی از کمپلکس‌هایی هستند که عدد کوئوردیناسیون ۷ دارند. ساختار این کمپلکس‌ها دو هرمی با قاعده پنج ضلعی است.

کمپلکس‌های یون M^{2+} با لیگاند هفت‌دندانه (trenpy)، ساختار هشت‌وجهی یک کلاهکی نشان می‌دهند.

برای مثال کمپلکس $[M(trenpy)]^{2+}$ ساختار هشت‌وجهی یک کلاهکی دارد. ساختار منشور مثلثی یک کلاهکی در گونه‌های

$[TaF_7]^{2-}$ ، $[Mo(CNR)_7]^{2+}$ و $[NbF_7]^{2-}$ مشاهده می‌شود.



منشور مثلثی تک کلاهکی

۸) عدد کوئوردیناسیون هشت

عدد کوئوردیناسیون ۸ غیر متداول است و شامل ساختارهای زیر می‌باشد:

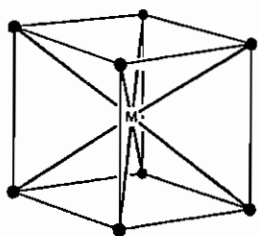
۱ - ساختارهای مکعبی با تقارن O_h

۲ - ضد منشور مربعی با تقارن D_{4d} مانند $[TaF_8]^{3-}$

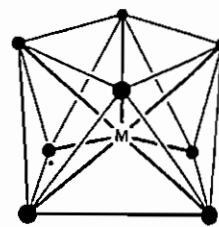
۳ - دوازده وجهی با تقارن D_{2d}

۴ - منشور مثلثی دو کلاهی

۵ - دو هرمی با قاعده شش ضلعی

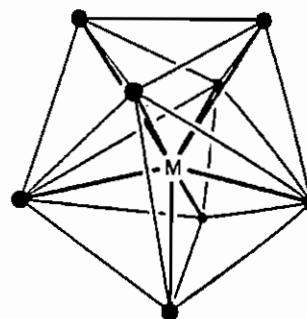
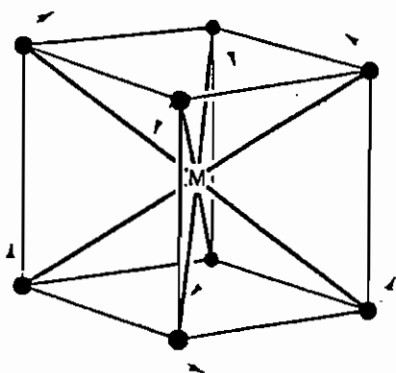


ساختار مکعبی



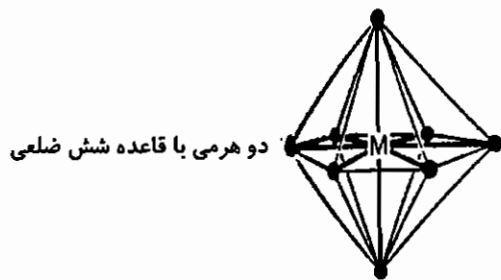
ساختار ضد منشور مربعی

الف) تبدیل ساختار مکعبی به ضد منشور مربعی

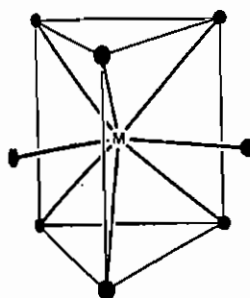


ساختار دوازده وجهی

ب) تبدیل ساختار مکعبی به دوازده وجهی



دو هرمی با قاعده شش ضلعی



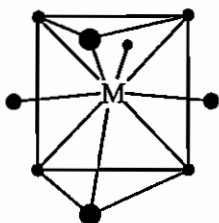
منشور مثلثی دو کلاهی

ساختار مکعبی می‌تواند با واپیچش‌هایی به ساختارهای ضد منشور مربعی (الف) و دوازده وجهی (ب) تبدیل شود.

۹) عدد کوئوردیناسیون نه

این عدد کوئوردیناسیون کمیاب است و در فلزات واسطه‌ای سنگین با لیگاندهای خیلی کوچک دیده می‌شود و به طور معمول ساختار

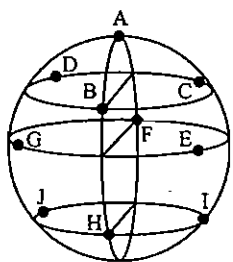
منشور مثلثی سه کلاهی نشان می‌دهند. از این دسته می‌توان $[\text{ReH}_9]^{2-}$ را نام برد.



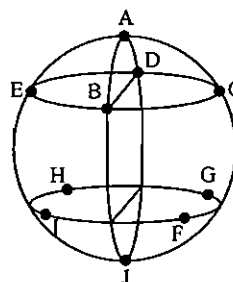
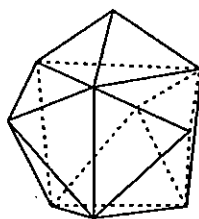
ساختار دوازده وجهی کج شکل نیز با عدد کوئوردیناسیون نه برای کمپلکس‌های $[Ln(H_2O)_3(EDTA)]^-$ که $Ln = La, Nb, Gd, Tb, Er$ است، مشاهده شده است.

۱۰ عدد کوئوردیناسیون ده

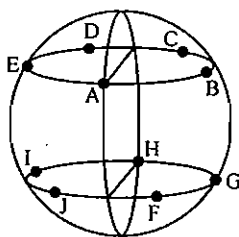
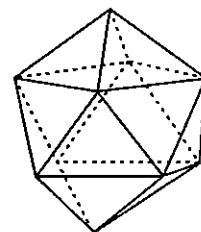
این عدد کوئوردیناسیون کمیاب است و ساختارهای ممکن برای آن ضد منشور دو کلاهی، منشور مثلثی چهار کلاهی، چهارده وجهی، ضد منشور پنج ضلعی و منشور مربعی دو کلاهی است. شکل این ساختارها در زیر داده شده است.



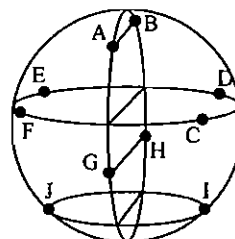
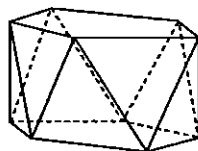
۲- منشور مثلثی چهار کلاهی



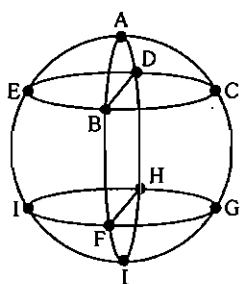
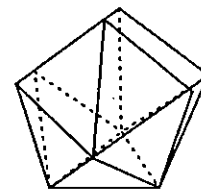
۱- ضد منشور مربعی دو کلاهی



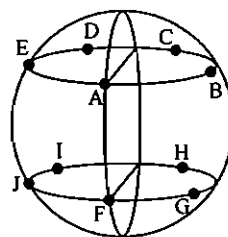
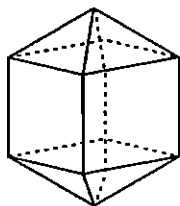
۴- ضد منشور پنج ضلعی



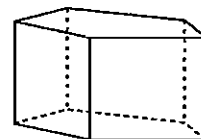
۳- چهارده وجهی



۶- منشور مربعی دو کلاهی



۵- منشور پنج ضلعی

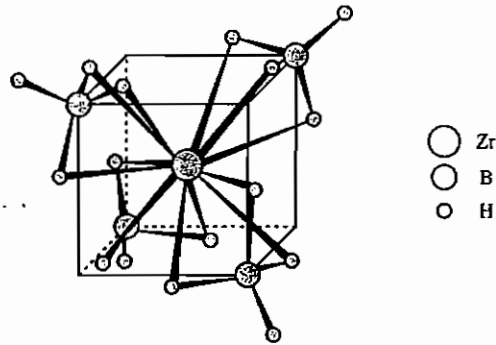


۱۱ عدد کوئوردیناسیون یازده

این عدد کوئوردیناسیون بسیار کمیاب است. یکی از ساختارهای ممکن برای این عدد کوئوردیناسیون منشور مثلثی پنج کلاهی با تقارن D_{3h} است.

(۱۲) عدد کوئوردیناسیون دوازده

به طور معمول در لاتتانیدها و اکتنیدها با لیگاندهای NO_3^- دیده می‌شود. از این دسته می‌توان گونه‌هایی مانند $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ ، $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ و گونه‌های $\text{M}(\text{BH}_4)_4$ که در آن‌ها M زیرکونیوم، هافنیم، نپتونیم و پلوتونیم است را نام برد. در این گونه‌ها BH_4^- به صورت چهاروجهی به اتم مرکزی کوئوردینه شده است و ساختاری به صورت زیر در آن‌ها دیده می‌شود.



مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - کمپلکس‌ها

- ۱ - کدام یک از فرمول‌های زیر برای کمپلکس پتاسیم پنتاکلرونیتريدو آسمات (VI) درست است؟ (ورودی ۶۸)
- (۱) $K_2[OsCl_5 N]$ (۲) $K[OsCl_5 N]$ (۳) $K_2[OsCl_5 N_2]$ (۴) $K[OsCl_5 N_3]$
- ۲ - نام یا فرمول کدام کمپلکس نادرست است؟ (ورودی ۷۴)
- (۱) هگزا آمین کبالت (III) تارتارات: $[Co(NH_3)_6]_2 [C_4H_6O_6]_3$
 (۲) سدیم هگزا سیانوفرات (III): $Na_3 [Fe(CN)_6]$
 (۳) لیتیم هگزا کلروپلاتینات (IV): $Li_2 [PtCl_6]$
 (۴) پتاسیم تریس (اگزالاتو) کرومات (III): $K_3 [Cr(C_2O_4)_3]$
- ۳ - نام درست $K_3 [Ru(Ox)(SCN)_4]$ پتاسیم اکسالاتو تتراتیو است. (ورودی ۷۴)
- (۱) سیاناتو - S روتنیم (III)
 (۲) سیانیدو - S روتنیم (III)
 (۳) سیانیدو - S روتنات (III)
 (۴) سیاناتو - S روتنات (III)
- ۴ - کدام علامت اختصاری مربوط به لیگاند تتراهیدروفوران است؟ (ورودی ۷۶)
- (۱) TMS (۲) TPP (۳) TCNE (۴) THF
- ۵ - در کدام مورد فرمول داده شده نادرست است؟ (ورودی ۷۶)
- (۱) $[Ru(bipy)_3]^{2+}$: یون تریس (دی پیریدیل) روتنیم (II)
 (۲) $trans - [Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$: یون ترانس دی آمین تتراتیو سیاناتو - N کروم (III)
 (۳) $[Ni(CO)_3(py)]$: تری کربونیل پیریدین نیکل (۰)
 (۴) $[Co(C_2O_4)(en)_2]^+$: یون بیس (اتیلن دی آمین) اکسالاتو کبالت (III)
- ۶ - در کدام مورد نام یا فرمول کمپلکس نادرست است؟ (ورودی ۷۸)
- (۱) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، یون هگزاسیانو فرات (III)
 (۲) $[Co(CO)_4]^-$ ، یون تتر کربونیل کبالتات (-۱)
 (۳) $[Co(NH_3)_5 N_3]^{2+}$ ، یون پنتا آمین آزید و کبالت (III)
 (۴) $[Co(NH_3)_5 ONO]^{2+}$ ، یون پنتا آمین نیترو کبالت (III)
- ۷ - نام کمپلکس مقابل چیست؟ $[Pt(NH_3)_4] [PtCl_4]$ (ورودی ۸۰)
- (۱) تتر آمین پلاتین (II) تتر کلرو پلاتینات (II)
 (۲) تتر آمین پلاتینات (II) تتر کلرو پلاتین (II)
 (۳) تتر کلرو پلاتینات (II) تتر آمین پلاتین (II)
 (۴) تتر کلرو پلاتین (II) تتر آمین پلاتینات (II)
- ۸ - نام کمپلکس $K_2[Cr(NH_3)(CN)_2 O_2 (O_2)]$ چیست؟ (ورودی ۶۹)
- (۱) پتاسیم آمین دی سیانو دی اکسو پراکسو کرومات (VI)
 (۲) پتاسیم آمین دی سیانو اکسو پراکسو کرومات (VI)
 (۳) پتاسیم آمین دی سیانو پر اکسو سوپراکسو کرومات (VI)
 (۴) پتاسیم آمین دی سیانو دی اکسیژن اکسو کرومات (VI)

۹- کدام یک از لیگاندهای زیر با اکسید کبالت (III) یک کمپلکس تریس کی لیت غیر الکترولیت تشکیل می‌دهند؟ (ورودی ۷۱)
 (۱) و ۱۰- فنانترویلین (۳) گلیسین (۲) دی فسفین (۱) تری فنیل فسفین

۱۰- فرمول شیمیایی μ -پراکسو- μ -آمیدوبیس(تترا آمین کبالت (III)) کدام است؟ (ورودی ۷۱)



۱۱- کدام یک از دانشمندان زیر به خاطر تحقیقات خود در زمینه شیمی معدنی، برنده نوبل بوده است؟ (ورودی ۷۱)
 (۱) یورگنسن (۲) آلفرد ورنر (۳) روبرت وودوارد (۴) جی.ان. لویس

۱۲- نام $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ یون کدام است؟ (ورودی ۷۳)

- (۱) μ -آمیدو- μ -هیدروکسو بیس [تترا آکوا کروم (III)]
 (۲) μ -آمیدو- μ -هیدروکسی بیس [تترا آکوا کرومات (III)]
 (۳) μ -آمیدو- μ -هیدروکسو بیس [تترا آکوا کرومات (III)]
 (۴) μ -آمیدو- μ -هیدروکسی بیس [تترا آکوا کروم (III)]

۱۳- نام کدام کمپلکس نادرست است؟ (ورودی ۷۵)

- (۱) پنتا آمین دی نیتروژن روتنیوم (II) کلرید: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$
 (۲) پتاسیم تترا فلوتورو دی اکسو کرومات (V): $\text{K}[\text{CrF}_4\text{O}_2]$
 (۳) پنتا آمین آزیدو کبالت (III) سولفات: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3)]\text{SO}_4$
 (۴) پتاسیم مونوکسید کربن پنتا سیانوفرات (II): $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]$

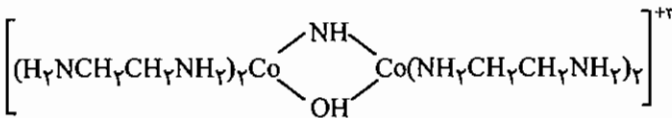
۱۴- نام کدام کمپلکس نادرست است؟ (ورودی ۷۸)

- (۱) $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2))_3]^{6+}$: تریس (تترا آمین μ -دی هیدروکسو کبالت) کبالت (۶+)
 (۲) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$: آمین برم کلرومتیل آمین پلاتین (II)
 (۳) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$: تریس (تترا آمین μ -دی هیدروکسو کبالت) کبالت (۶+)
 (۴) $[(\text{NH}_3)_4(\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4)]^{4+}$: μ -هیدروکسو- μ -آمیدو بیس (تترا آمین کبالت) (۴+)

۱۵- کدام مطلب در مورد ترکیبی با فرمول $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$ نادرست است؟ (ورودی ۷۹)

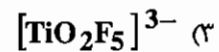
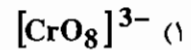
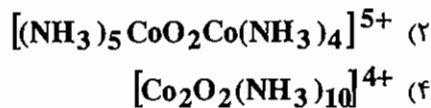
- (۱) از قاعده عدد اتمی مؤثر پیروی می‌کند.
 (۲) دارای ایزومرهای وجهی و کمربندی است.
 (۳) دارای ایزومری کوئوردیناسیون است.
 (۴) گروه نقطه‌ای یکی از ایزومرهای آن C_{3v} است.

۱۶ - نام درست کمپلکس زیر عبارت است از یون بیس (اتیلن دی آمین) کبالت (III) - μ - :



- (۱) ایمیدو - μ - هیدروکسو بیس (اتیلن دی آمین) کبالت (III)
- (۲) هیدروکسو - μ - آمیدو بیس (اتیلن دی آمین) کبالت (II)
- (۳) ایمیدو - μ - هیدروکسو بیس (اتیلن دی آمین) کبالت (II)
- (۴) هیدروکسو - μ - ایمیدو بیس (اتیلن دی آمین) کبالت (III)

۱۷ - در کدام یون گروه سوپر اکسو (O_2^-) به عنوان لیگاند وجود دارد؟



۱۸ - چندوجهی ممکن برای عدد کوئوردیناسیون ده در زیر داده شده است. (اتم‌های دهنده الکترون به صورت نقطای در سطح

(ورودی ۸۳)

یک کره نشان داده شده‌اند) این چندوجهی کدام است؟



- (۱) چهاردهوجهی
- (۲) منشور مثلثی چهار کلاهی
- (۳) منشور مربعی دو کلاهی
- (۴) ضدمنشور مربعی دو کلاهی

(ورودی - ۸۴)

۱۹ - چه تعداد از لیگاندهای زیر چهار دندان هستند؟

- (ب) تریس (۲ - آمینواتیل) آمین
 (د) تریس (۲ - دی فنیل آرسینوفنیل آمین)
 (۴) الف و ب و ج و د

- (الف) تری اتیلن تترا آمین
 (ج) نیتریلو تری استاتو
 (۲) الف و ب
 (۱) الف

۲۰ - لیگاند NO_3^- در گونه‌های شیمیایی $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]^-$ ، $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ و $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ به ترتیب از راست به چپ

(ورودی - ۸۴)

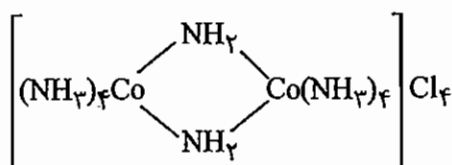
به صورت چند دندان عمل می‌کند؟

- (۲) دو دندان، یک دندان، دو دندان
 (۴) یک دندان، یک دندان، دو دندان

- (۱) در هر سه دو دندان
 (۳) در هر سه یک دندان

(ورودی - ۸۴)

۲۱ - نام کمپلکس زیر طبق روش استوک و با توجه به قاعده‌های ایوپاک کدام است؟



- (۱) دی - μ - ایمیدو بیس [تترا آمین کبالت (III)] نیترات
- (۲) دی - μ - ایمیدو بیس [تترا آمین کبالت (III)] نیترات
- (۳) دی - μ - ایمیدو بیس [تترا آمین کبالتات (III)] نیترات
- (۴) دی - μ - ایمیدو بیس [تترا آمین کبالتات (4+)] نیترات

(ورودی - ۸۵)

۲۲ - نام آیوپاک کدام کمپلکس نادرست است؟

- (۱) پنتامین (دی نیتروژن) روتنیم (II) کلرید $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$
- (۲) پتاسیم تترا فلئورو اکسوکرومات (V) $\text{K}[\text{CrF}_4\text{O}]$
- (۳) پتاسیم کربن مونوکسید پنتاسیانوفرات (II) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$
- (۴) پنتامین آزیدو کبالت (III) سولفات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3)]\text{SO}_4$

(ورودی - ۸۶)

۲۳ - کدام چندوجهی با عدد کوئوردیناسیون داده شده، مطابقت دارد؟

- (۱) منشور مثلثی دو کلاهیکی، ۸
- (۲) ضدمنشور مربعی سه کلاهیکی، ۱۰
- (۳) ضدمنشور مربعی، ۱۲
- (۴) هشتوجهی یک کلاهیکی، ۸

۲۴ - برای ترکیب $[\text{Co}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}(\text{SMe})]^+$ حالت اکسایش کبالت، عدد کوئوردیناسیون کبالت، آرایش

(ورودی - ۸۶)

هندسی لیگاندها پیرامون اتم کبالت و آرایش الکترونی کبالت به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) Co^{I} ، چهار، دو هرمی با قاعده مثلث، $3d^8$
- (۲) Co^{II} ، چهار، هرم با قاعده مربع، $3d^7$
- (۳) Co^{II} ، پنج، دو هرمی با قاعده مثلث، $3d^7$
- (۴) Co^{I} ، پنج، هرم با قاعده مربع، $3d^8$

(ورودی - ۸۶)

۲۵ - کدام نام گذاری نادرست است؟

- (۱) $\text{NH}_4[\text{RuCl}_4]$ آمونیوم تتراکلرو روتنات (I-)
- (۲) $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ پتاسیم دی آمین تترابرومو کبالتات (III)
- (۳) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{ox})_2]$ پتاسیم بیس (اکسالاتو) پلاتین (II)
- (۴) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ تری آمین تری کلرو کروم (III)

پاسخنامه سوال‌های کنکور سراسری - کمپلکس‌ها

۱ - گزینه «۱» صحیح است.

چون عدد اکسایش فلز ۶+ و عدد اکسایش لیگاند نیتريدو N^{3-} ، ۳- می‌باشد در نتیجه $K_2[OsCl_5N]$ صحیح است.

۲ - گزینه «۱» صحیح است.

فرمول تارتارات $C_4H_4O_6^{2-}$ است.

۳ - گزینه «۴» صحیح است.

نام درست ترکیب: پتاسیم اگزالاتو تتراتیو سیاناتو - S روتنات (III) می‌باشد.

۴ - گزینه «۴» صحیح است.

TMS (تترا متیل سیلان)، TPP (تترا فنیل پورفیرین) و TCNE یا TCE (تترا سیانواتیلن) می‌باشد.

۵ - گزینه «۲» صحیح است.

بار کره کوئوردیناسیون حاوی Cr منفی است، لذا کرومات (III) صحیح است.

۶ - گزینه «۴» صحیح است.

لیگاند NO_2^- یک لیگاند دو سر دندان‌های بوده و در حالتی که $ONO-$ اتصال می‌یابد، نیتريتو نامیده می‌شود.

۷ - گزینه «۱» صحیح است.

نام کاتیون قبل از نام آنیون آورده می‌شود و در انتهای نام فلز آنیون، پسوند «ات» اضافه می‌شود.

۸ - گزینه «۱» صحیح است.

۹ - گزینه «۳» صحیح است.

برای تشکیل کمپلکس تریس کیلیت، لیگاند دو دندان‌های نیاز است و برای این که محلول غیر الکترولیت باشد، باید لیگاند بار منفی داشته باشد و کبالت (III) را خنثی کند. در نتیجه گلیسیناتو لیگاند مناسبی خواهد بود.

۱۰ - گزینه «۴» صحیح است.

۱۱ - گزینه «۲» صحیح است.

۱۲ - گزینه «۱» صحیح است.

۱۳ - گزینه «۴» صحیح است.

در این گزینه اصطلاح نادرست مونوکسید کربن به جای کربونیل به کار برده شده است.

۱۴ - گزینه «۴» صحیح است.

۱۵ - گزینه «۳» صحیح است.

۱۶ - گزینه «۴» صحیح است.

۱۷ - گزینه «۲» صحیح است.

۱۸ - گزینه «۲» صحیح است.

۱۹ - گزینه «۴» صحیح است.

به جدول نام لیگاندهای چهار دندانه مراجعه کنید.

۲۰ - گزینه «۲» صحیح است

NO_3^- در $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ به صورت دو دندانه عمل می‌کند تا عدد کوئوردیناسیون پایدار شش را ایجاد کند. در $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ چون Au^{3+} آرایش d^9 دارد تمایل زیادی به ساختار مسطح مربعی دارد بنابراین در این کمپلکس NO_3^- تک دانه عمل می‌کند. در Ce^{3+} چون اندازه یون بزرگ است NO_3^- می‌تواند به صورت دو دندانه عمل کند و عدد کوئوردیناسیون دوازده را به اتم فلز تحمیل کند.

۲۱ - گزینه «۱» صحیح است.

نام لیگاند NH_2^- آمیدو است و در کمپلکس‌های کاتیونی در انتهای نام فلز لفظ «ات» آورده نمی‌شود.

۲۲ - گزینه «۳» صحیح است.

CO به عنوان لیگاند با نام کربونیل آورده می‌شود.

۲۳ - گزینه «۱» صحیح می‌باشد.

۲۴ - گزینه «۳» صحیح می‌باشد.

لیگاند تریس (۲- دی فنیل فسفینواتیل) آمین که با TPN نیز مشخص می‌شود، لیگاند چهاردندانه است که می‌تواند به صورت سه پایه عمل کند و کمپلکس‌های TBP تشکیل دهد. در حضور SMe^- عدد اکسایش به صورت Co^{II} است.

۲۵ - گزینه «۳» صحیح می‌باشد.

چنانچه جزو کمپلکس، آنیونی باشد در انتهای نام فلز لفظ «ات» آورده می‌شود.

آزمون

۱- در نتیجه انحراف رومبیک در یک ترکیب هشت وجهی گروه نقطه‌ای ترکیب حاصل چیست؟

(۱) D_{2h} (۲) D_{3h} (۳) D_{4h} (۴) D_{4h}

۲- نام آیوپاک کمپلکس $K[AuS(S_2)]$ کدام است؟

(۱) پتاسیم (دی سولفیدو) تیو اورات (1 +)
(۲) پتاسیم (دی سولفیدو) تیو اورات (1 -)
(۳) تیو (دی سولفیدو) اورات (III) پتاسیم
(۴) (دی سولفیدو) تیو طلا (III) پتاسیم

۳- نام کمپلکس $Na_2[Co(NH_3)_4]$ چیست؟

(۱) دی سدیم تترا آزیدو کبالت (III)
(۲) تترا آزید کبالت (III) سدیم
(۳) دی سدیم نیتريدو کبالت (II)
(۴) سدیم تترا آزیدو کبالت (II)

۴- عددهای کوئوردیناسیون در کمپلکس‌های $[U(BH_4)_4]^{3-}$ و $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ ، $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ به ترتیب کدام است؟

(۱) 8, 6, 6 (۲) 14, 12, 6 (۳) 8, 6, 3 (۴) 14, 12, 6

۵- عدد کوئوردیناسیون و ساختار کمپلکس $[UO_2(NO_3)_3]^-$ کدام است؟

(۱) هشت - دوهرمی با قاعده شش ضلعی
(۲) پنج - دوهرمی مثلثی
(۳) هشت - ضد منشور مربعی
(۴) پنج - هرم مربعی

۶- کدام ترکیب تقارن D_{4h} دارد؟

(۱) $[Ni(CN)_6]^{4-}$ (۲) $[Ni(CN)_6]^{2-}$ (۳) $[Ni(CO)_6]$ (۴) $[NiCl_6]^{2-}$

۷- نام آیوپاک کمپلکس $Na_5[Co(N)_4(N_3)_4]$ چیست؟

(۱) سدیم دی (تری نیتروژن) دی نیتروژن کبالت
(۲) سدیم دی ایمیدو دی نیتروژن کبالتات (III)
(۳) پنتا سدیم دی آزیدو دی نیتريدو کبالتات (III)
(۴) سدیم دی آزیدو دی نیتريدو کبالتات (III)

۸- گروه نقطه‌ای $[TaF_8]^{2-}$ ، $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ به ترتیب کدام است؟

(۱) O_h, O_h (۲) O_h, D_{2d} (۳) D_{2h}, D_{2h} (۴) D_{2d}, D_{2h}

۹- کدام کمپلکس زیر می‌تواند اوربیتال‌های هیبریدی d^2s داشته باشد؟

(۱) $[NiCl_6]^{2-}$ (۲) $[Ni(CO)_6]$ (۳) $[FeO_6]^{2-}$ (۴) $[FeCl_6]^{2-}$

۱۰- در کدام یک از گونه‌های زیر که آرایش دو هرمی مثلثی دارند، طول پیوند محوری کوتاه‌تر از استوایی است؟

(۱) $[CdCl_5]^{2-}$ (۲) PCl_5 (۳) $Fe(CO)_5$ (۴) $NbCl_5$

۱۱ - نام درست کمپلکس $K_4[Br_4 Re-ReBr_4]$ چیست؟

- (۱) دی پتاسیم بیس [تترا برومو رنیم (II)]
 (۲) پتاسیم بیس [تترا برومو رنات (III)]
 (۳) پتاسیم بیس [تترا برومو رنیم (II)]
 (۴) دی پتاسیم بیس [تترا برومو رنیم (III)]

۱۲ - در ارتباط با کمپلکس $cis-[Co(en)_2(NO)_2Cl]$ کدام گزینه درست است؟

- (۱) این گونه فعال نوری است ولی ممان دو قطبی ندارد.
 (۲) این گونه فعال نوری است و ممان دو قطبی دارد.
 (۳) این گونه فعالیت نوری ندارد ولی ممان دو قطبی دارد.
 (۴) این گونه فعالیت نوری ندارد و قطبی است.

۱۳ - کدام کمپلکس ساختار مسطح مربعی دارد؟

- (۱) $[NiBr_4]^{2-}$
 (۲) $[Co(en)_2]^{2+}$
 (۳) $V[NEt_3]_4$
 (۴) $[MnO_4]^-$

۱۴ - هیبریداسیون گونه‌های $[CuCl_4]^{2-}$ و $[Cu(CN)_4]^{2-}$ به ترتیب کدام است؟

- (۱) sp^2, sp^2
 (۲) d^2s, sp^2
 (۳) dsp^2, sp^2
 (۴) sp^2, sd^2

۱۵ - کدام کمپلکس فاقد فعالیت نوری است؟

- (۱) $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$
 (۲) $[Co(en)_2]^{2+}$
 (۳) $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$
 (۴) $cis-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

فصل نهم

ایزومری در کمپلکس‌ها

ایزومری در کمپلکس

در کمپلکس‌های معدنی ایزومری به دو دسته تقسیم می‌شود:

(۱) ایزومر ساختاری

(۲) ایزومر فضایی

۱-۹ ایزومرهای ساختاری

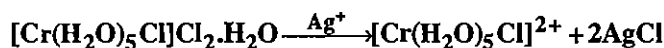
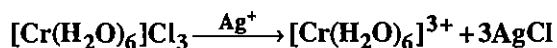
الف) ایزومری هیدراتاسیون

در این نوع ایزومری، مولکول آب بین فضای داخلی و خارجی کمپلکس جابه‌جا شده است.

کمپلکس $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ایزومر $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ می‌باشد. این ایزومرها در واکنش‌های متفاوتی شرکت می‌کنند. برای

مثال $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ طی واکنش آبدیگری روی H_2SO_4 تغییری نمی‌کند و در حضور یون Ag^+ تولید رسوب AgCl می‌کند. در

حالی که کمپلکس $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ هر دو واکنش مذکور را انجام می‌دهد.



ب) ایزومری یونش

ترکیباتی با فرمول یکسان که یون‌های متفاوتی در محلول آزاد می‌کنند، نسبت به یکدیگر ایزومری یونش دارند. در این نوع

ایزومری یک آنیون بین فضای داخلی و خارجی کمپلکس جابه‌جا می‌شود. برای مثال گونه‌های $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4$ و

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{NO}_3$ نسبت به هم ایزومری یونش دارند. ترکیب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4$ در حضور Ba^{2+} رسوب باریوم سولفات

تولید می‌کند.

بعضی مواقع ممکن است در یک ترکیب کمپلکس هر دو ایزومر هیدراتاسیون و یونش را داشته باشیم. برای مثال دو کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Cl}_2$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ایزومری یونش و هیدراتاسیون دارند.

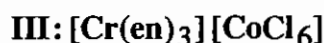
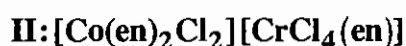
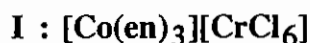
ج) ایزومری لیگاند

این ایزومری در کمپلکس‌هایی دیده می‌شود که لیگاند آلی داشته باشند که آن لیگاند آلی، دارای ایزومری می‌باشد. کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3]$ به دلیل داشتن لیگاند آلی تولوئیدین، سه ایزومر ارتو، متا و پارا دارد.

د) ایزومری کوئوردیناسیون

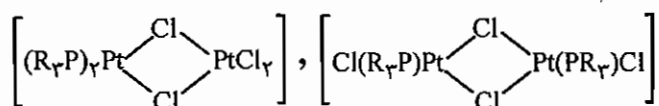
این ایزومری در گونه‌هایی دیده می‌شود که آنیون و کاتیون هر دو کمپلکس باشند. در این نوع ایزومری تعدادی از لیگاندها بین کاتیون و آنیون جابه‌جا می‌شوند.

مثال: سه ترکیب I و II و III ایزومر کوئوردیناسیون هستند.



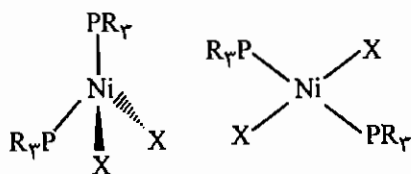
ه) ایزومری محل کوئوردیناسیون

این نوع ایزومری در کمپلکس‌های چند هسته‌ای مشاهده شده است که در آن‌ها توزیع لیگاندها بین یون‌های فلزی متفاوت است. برای مثال دو کمپلکس زیر ایزومری محل کوئوردیناسیون دارند.



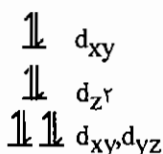
و) ایزومری کنفورماسیون (صورتبندی)

این ایزومری بسیار نادر است و در آن آرایش هندسی لیگاندها در اطراف اتم مرکزی تغییر می‌کند. ایزومری کنفورماسیون به طور عمده در کمپلکس Ni^{2+} دیده می‌شود که بین آرایش‌های مسطح مربعی و چهاروجهی تغییر ساختار می‌دهند.

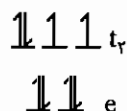


(با توجه به شکافتگی اوربیتال‌های d معلوم می‌شود که آرایش مسطح مربعی دیامغناطیس و آرایش چهار وجهی پارامغناطیس است. در ضمن فرم مسطح مربعی ایزومر هندسی دارد، اما ساختار چهاروجهی ایزومر هندسی ندارد).

$$- d_{x^2-y^2}$$



شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس Ni^{+2} با آرایش مسطح مربعی



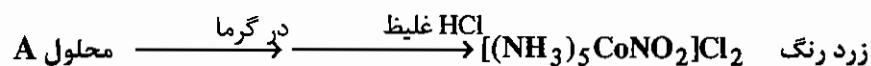
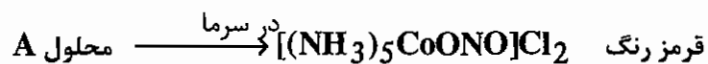
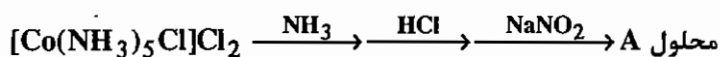
شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس Ni^{+2} با آرایش چهاروجهی

(ز) ایزومری پلیمریزاسیون

چنانچه در یک کمپلکس تعداد اتم‌ها دو یا چند برابر کمپلکس دیگر باشد، دو کمپلکس ایزومری پلیمریزاسیون دارند. دو کمپلکس $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ و $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ ایزومری پلیمریزاسیون هستند.

(ح) ایزومری اتصال

در این ایزومری، دو ایزومر در طریقه اتصال لیگاند دو سردندانه با یکدیگر متفاوت‌اند. دو کمپلکس $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$ و $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ ایزومری اتصال دارند. اولین نمونه این نوع ایزومری به وسیله یورگنسن به صورت زیر تهیه شد.



محصول زرد رنگ، محصول ترمودینامیکی است و پایدارتر از محصول سینتیکی قرمز رنگ است. طیف IR این دو محصول پیام‌های متفاوت نشان می‌دهد.

فرکانس ($\bar{\nu}$)

$$M-ONO \quad 1060 \text{ Cm}^{-1}$$

$$M-NO_2 \quad 820 \text{ Cm}^{-1}$$

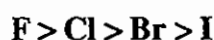
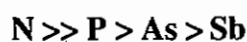
بنابراین نحوه اتصال لیگاند NO_2^- در دو کمپلکس متفاوت است. یکی از کمپلکس‌ها از سر نیتروژن و دیگری از سر اکسیژن به اتم مرکزی متصل شده است.

از لیگاندهای مناسب برای تشکیل ایزومری اتصال می‌توان گونه‌های NO_2^- ، SCN^- ، CNO^- ، $SeCN^-$ و CN^- را نام برد.

۳-۹ عوامل مؤثر بر ایزومری اتصال

(۱) اسیدها و بازهای سخت و نرم

لیگاندهایی که تمایل به تشکیل کمپلکس با اسیدهای سخت دارند، به بازهای سخت و لیگاندهایی که تمایل به تشکیل کمپلکس با اسید نرم دارند، به بازهای نرم موسومند (اصل پیرسون). در گروه‌های جدول تناوبی ترتیب سختی بازها بر اساس اتم دهنده را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت.



لیگاندهایی که از سر کربن کمپلکس می‌دهند، لیگاندهای نرم هستند. اگر چندین لیگاند نرم به یک فلز سخت متصل شوند، کل مجموعه را نرم می‌کنند. اسیدهایی که بار زیاد و شعاع کوچک دارند سخت هستند. بر این اساس گونه‌هایی مانند Fe^{3+} ، Co^{3+} ، Cr^{3+} ، Ti^{4+} ، Ti^{3+} و H^+ سخت هستند و کاتیون‌های فلزات واسطه سنگین با عدد اکسایش پایین مانند Pd^{2+} و Pt^{2+} و گونه‌هایی مانند Co^{2+} و Fe^{2+} نرم هستند.

توجه کنید در اتصال لیگاند دو سر دندان به یک کمپلکس هشت‌وجهی چنانچه کل مجموعه نرم باشد، لیگاند از سر نرم متصل می‌شود و چنانچه کل مجموعه سخت باشد، لیگاند از سر سخت متصل می‌شود. (قواعد سختی و نرمی برای کمپلکس‌های هشت وجهی صادق است.)

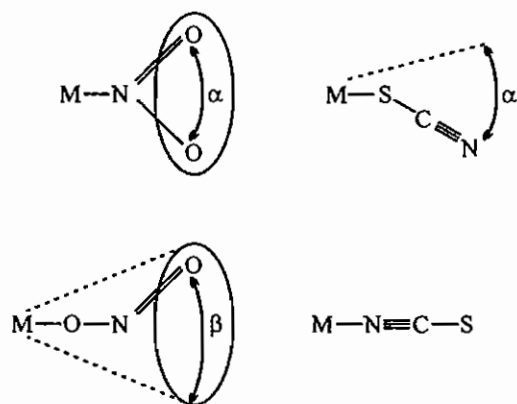
برای مثال $[Co^{III}(CN)_5]^{2-}$ مجموعه‌ای نرم است به همین دلیل SCN^- از سر نرم‌تر، یعنی S به این جزو اضافه می‌شود و کمپلکس $[Co(CN)_5SCN]^{3-}$ را تشکیل می‌دهد. ولی $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ که مجموعه‌ای سخت است از سر سخت‌تر SCN^- یعنی N کمپلکس $[Co(NH_3)_5NCS]^{2-}$ را ایجاد می‌کند.

مثال: کدام یک از گونه‌های $K[Fe^{II}-(CN)_6-Cr^{III}]$ (I) و $K[Fe^{II}-(CN)_6-Cr^{III}]$ (II) پایدارترند؟

پاسخ: گونه «I» پایدارتر است. زیرا در این گونه Fe^{2+} که اسید نرم است به سر نرم کربن متصل شده است. ولی در ترکیب «II» این حالت رعایت نشده است.

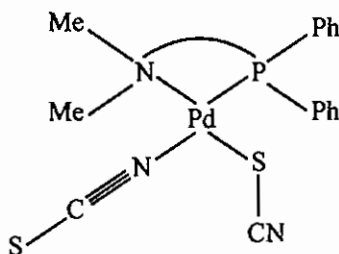
(۲) اثرات فضایی

در بعضی موارد اثرات فضایی تعیین کننده‌تر از سایر عوامل هستند. در مورد لیگاندهای دو دندان‌ای مثل نیترو - نیتريتو، تیوسیاناتو - ایزوتیوسیاناتو، سلنوسیاناتو - ایزوسلنوسیاناتو، عوامل فضایی نقش مهمی دارند. برای مثال ممانعت فضایی گروه نیترو بیش از گروه نیتريتو است. هم‌چنین در یون‌های SCN^- و $SeCN^-$ اتصال از سمت گوگرد ممانعت بیشتری نسبت به اتصال از سمت نیتروژن ایجاد می‌کند.



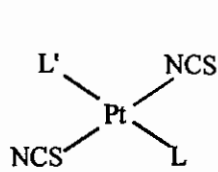
(۳) اثرات الکترونی

یک عامل مؤثر دیگر در تعیین نوع ایزومری اتصال، رقابت در تشکیل پیوند π - برگشتی است. به عنوان مثال مورد زیر را در نظر بگیرید.

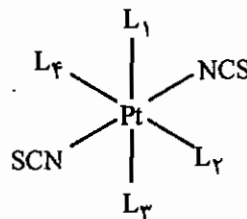


گروه شامل فسفر می‌تواند پیوند π تشکیل می‌دهد و تمایل دارد الکترون‌های اوربیتال d در Pd را به سمت خود بکشد. بدین ترتیب امکان تشکیل پیوند π با اوربیتال‌های d اتم گوگرد کم می‌شود و لیگاند SCN^- از سر نیتروژن به فلز متصل می‌شود. ولی SCN^- مقابل به نیتروژن، برای کم کردن بار الکترونی پمپ شده N روی فلز از سمت S که اوربیتال d دارد، به فلز کوئوردینه می‌شود. یورگنسن اصل هم زیستی را در کمپلکس‌های هشت وجهی و اصل ضد همزیستی را در کمپلکس‌های مسطح مربعی مطرح کرد. وی پیش‌بینی کرد که کمپلکس‌های چهاروجهی نیز خصلت ضد همزیستی نشان خواهند داد. اما در آن‌ها این خصلت در مقایسه با کمپلکس‌های مسطح مربعی به مراتب کم‌تر است.

اثر ضد همزیستی در یک گونه مسطح مربعی یعنی اینکه لیگاندهای ترانس نسبت به یکدیگر با توجه به دهنده‌گی و پذیرندگی π متفاوت هستند، یعنی اگر یک لیگاند فقط σ - دهنده باشد، لیگاند دوسردنانه مقابل به آن ترجیحاً از سر π - پذیر به فلز متصل می‌شود و چنان‌چه لیگاند π - پذیر باشد لیگاند دو سردنانه مقابل از سمتی به فلز متصل می‌شود که π - پذیر نباشد.



مسطح مربعی (اثر ضد همزیستی)



هشت وجهی (اثر همزیستی)

SCN^- اگر از سمت نیتروژن کوئوردینه شود، دهنده σ است و اگر از سمت گوگرد کوئوردینه شود، پذیرنده π است. اثرات حلال و اثرات سینتیکی نیز در ایزومری اتصال مؤثر هستند، ولی هنوز به خوبی درک نشده‌اند.

۹-۳ ایزومر فضایی

در این نوع ایزومرها فرمول تجربی، مولکولی، نوع و تعداد پیوندها یکسان است. ایزومرهای فضایی از تغییر موقعیت لیگاندها در اطراف اتم مرکزی به دست می‌آید. ایزومرهای فضایی به دو دسته تقسیم می‌شوند:

الف) ایزومری هندسی ب) ایزومری نوری

الف) ایزومری هندسی

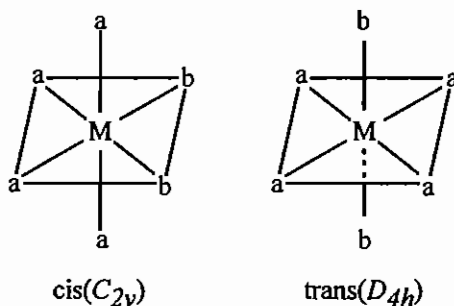
این ایزومری در واقع همان ایزومری سیس و ترانس است و بیش‌تر در ساختارهای هشت وجهی و مسطح مربعی دیده می‌شود. دو ایزومر هندسی ممکن است ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی داشته باشند که این موضوع به تشخیص و جداسازی ایزومرها کمک می‌کند.

برای تشخیص و شناسایی ایزومرهای هندسی می‌توان از روش‌های طیف بینی الکترونی، زیر قرمز، رامان و ... استفاده کرد.

ایزومرهای هندسی در کمپلکس‌های هشت وجهی:

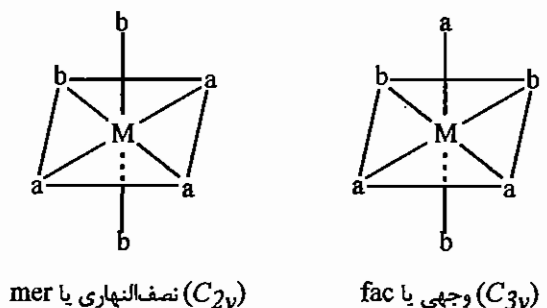
کمپلکس‌های هشت‌وجهی با فرمول Ma_4b_2 ، $Ma_2b_2c_2$ ، Ma_4bc ، $M(AA)_2b_2$ (لیگاند دو دندانه) ، $M(AB)c_2d_2$ (لیگاند دو دندانه) و $M(trien)b_2$ (تری اتیلن تترا آمین = trien) دارای ایزومرهای سیس و ترانس هستند.

کمپلکس‌های Ma_4b_2 که بسیار متداول هستند، دارای دو ایزومر سیس و ترانس می‌باشند.



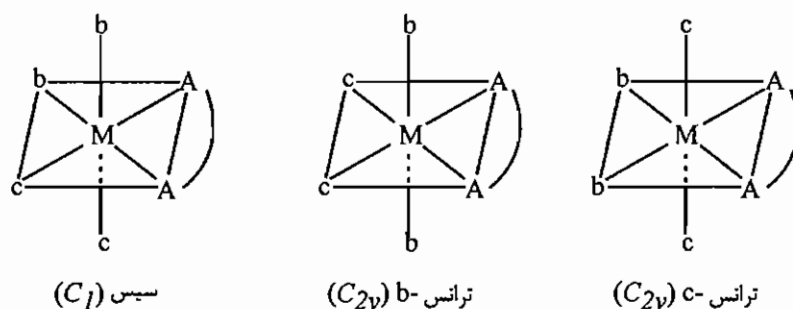
ایزومرهای هندسی کمپلکس Ma_4b_2

کمپلکس‌های هشت وجهی Ma_3b_3 مانند $Co(NH_3)_3Cl_3$ و کمپلکس‌های هشت‌وجهی Ma_3bcd مانند $[Co(H_2O)_3(py)(NH_3)Cl]^{2+}$ دارای ایزومرهای فاس (fac) و مر (mer) هستند.



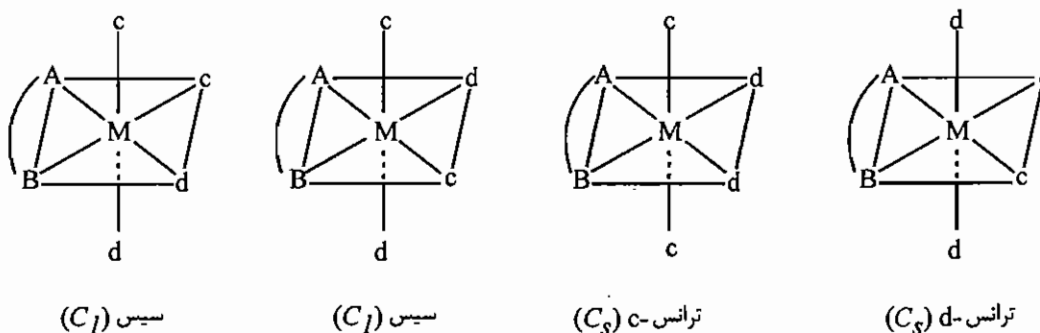
ایزومرهای هندسی کمپلکس Ma_3b_3

هر چه تعداد لیگاندهای متفاوت کوئوردینه شده به اتم مرکزی بیش‌تر شود، تعداد ایزومرهای آن افزایش می‌یابد. برای مثال ساختار Ma_4bc دارای دو ایزومر، $Ma_2b_2c_2$ دارای پنج ایزومر و $Mabcdef$ دارای پانزده ایزومر هندسی است. در کمپلکس‌های هشت وجهی که لیگاند دو دندانه‌ی متقارن (AA) مثل اتیلن دی آمین، با فرمول $M(AA)_2b_2c_2$ دارند تعداد ایزومرهای هندسی کاهش می‌یابد، چون لیگاندهای دو دندانه نمی‌توانند در موقعیت ترانس قرار گیرند.



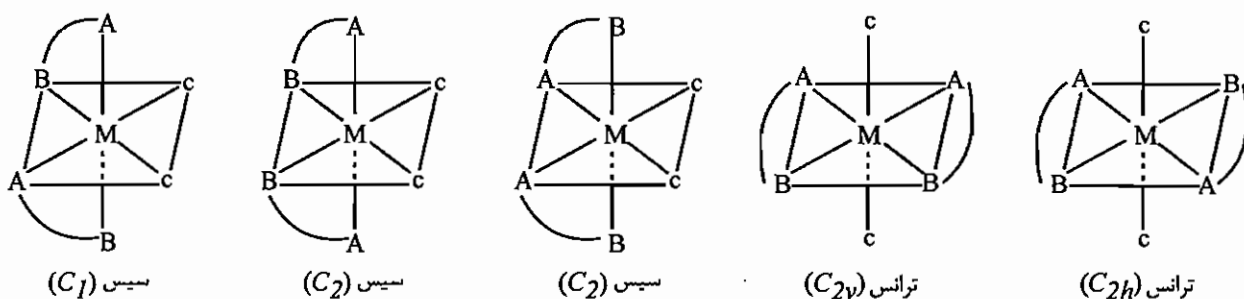
ایزومرهای هندسی کمپلکس $M(AA)b_2c_2$

کمپلکس‌هایی با فرمول $M(AA)_2b_2c_2$ مثل $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]^+$ دارای سه ایزومر هندسی هستند که در شکل زیر آمده‌اند. کمپلکس‌های تریس کی‌لیت با لیگاندهای دو دندانه‌ی متقارن با فرمول $M(AA)_3$ ایزومر هندسی ندارند. چنان‌چه در یک کمپلکس هشت‌وجهی، لیگاند دو دندانه نامتقارن AB مانند ۱ و ۲- دی آمینو پروپان، جایگزین لیگاند دو دندانه‌ی متقارن AA شود، چهار ایزومر به وجود می‌آید. نمونه‌ی دیگر از لیگاند دو دندانه‌ی نامتقارن AB، آمینواسیدها هستند. گلیسین با فرمول $NH_2CH_2COO^-$ یکی از لیگاندهای کی‌لیت نامتقارن است و کمپلکس‌های آن با فرمول $M(AB)_2c_2d_2$ دارای چهار ایزومر هستند.



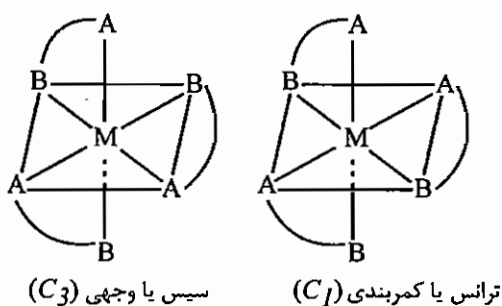
ایزومرهای هندسی کمپلکس $M(AB)_2c_2d_2$

کمپلکس‌هایی با فرمول $M(AB)_2c_2$ دارای پنج ایزومر هندسی هستند.



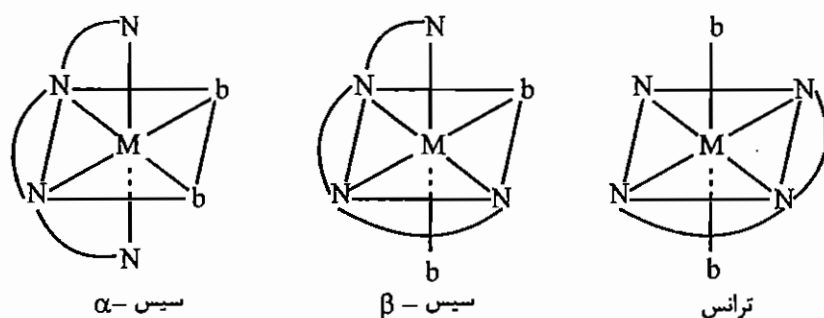
ساختار ایزومرهای هندسی $M(AB)_2C_2$

کمپلکس‌هایی با فرمول $M(AB)_3$ که لیگاندهای دو دندانه نامتقارن دارند، دارای دو ایزومر وجهی و کمربندی هستند.



ساختار ایزومرهای هندسی $M(AB)_3$

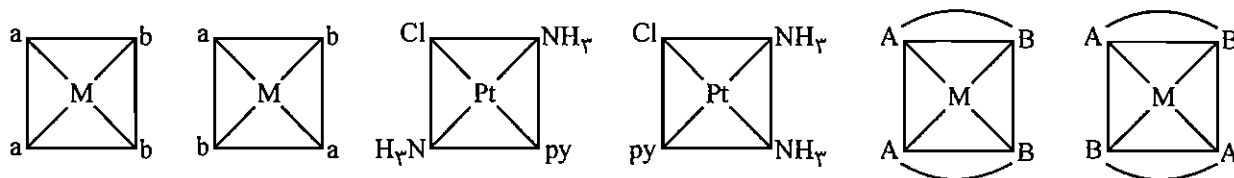
لیگاندهای چند دندانه نیز می‌توانند ایزومر هندسی تشکیل دهند. برای مثال، لیگاند چهار دندانه‌ی تری اتیلن تتراآمین با دو لیگاند یکسان، $M(\text{trien})b_2$ سه ایزومر هندسی دارد.



ایزومرهای هندسی هشت وجهی $M(\text{trien})b_2$

ایزومری هندسی در کمپلکس‌های مسطح مربعی

کمپلکس‌هایی با فرمول Ma_2b_2 مانند $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ و کمپلکس‌هایی با فرمول Ma_2bc مانند $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{pyCl}]^+$ و کمپلکس‌هایی با فرمول $M(\text{AB})_2$ مانند $\text{Pt}(\text{gly})_2$ نمونه‌هایی از کمپلکس‌هایی هستند که ایزومرهای هندسی سیس و ترانس دارند.



ایزومرهای هندسی مسطح مربعی Ma_4b_2 , Ma_2b_2 , $M(AB)_2$

کمپلکس‌هایی با فرمول Ma_3b و Ma_4 ایزومری هندسی ندارند. هرچه تعداد لیگاندهای متفاوتی که اطراف اتم مرکزی قرار گرفته‌اند بیشتر شود، تعداد ایزومرها بیشتر می‌شود. کمپلکس‌هایی با فرمول $Mabcd$ مانند $Pt(NH_3)(Br)(Cl)(py)$ دارای ۳ ایزومر هستند.

سوال: شکل هندسی و گروه نقطه‌ای ایزومرهای کمپلکس $[NiBr_2(PPh_3)_2]$ را مشخص کنید و بنویسید چگونه می‌توان این سه ایزومر را از یکدیگر جدا کرد؟

حل: این ترکیب دارای دو ایزومر صورت‌بندی چهار وجهی و مسطح مربعی است. ایزومر مسطح مربعی، خود دارای دو ایزومر سیس و ترانس است. برای تعیین سیس و ترانس بودن کمپلکس از روش اندازه‌گیری ممان دو قطبی استفاده می‌شود. ایزومر سیس دارای ممان دو قطبی و ایزومر ترانس غیر قطبی است. توجه داشته باشید که آرایش چهاروجهی Ni^{2+} پارامغناطیس است و کمپلکس مسطح مربعی Ni^{2+} دیامغناطیس است.

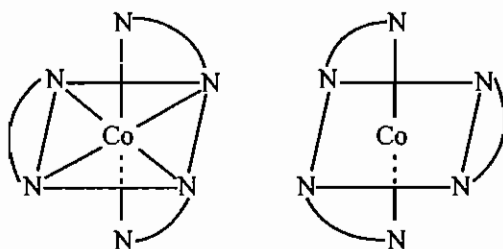
ب) ایزومری نوری

این ایزومری اولین بار توسط لویی پاستور شناخته شد. وی نشان داد که بلورهای سدیم تارتارات در دو شکل متفاوت وجود دارند. وی به سختی این دو ایزومر را از هم جدا کرد. ارتباط بین ایزومرهای نوری همانند دست‌های راست و چپ است و ساختارهایی دارند که تصویر آینه‌ای آن‌ها بر یکدیگر غیر قابل انطباق‌اند. چنین کمپلکس‌هایی کایرال (لغت یونانی به معنای دست) نامیده می‌شوند و دو ایزومر آن با یکدیگر انانیتومر هستند و آنتی پوذهای نوری نامیده می‌شوند. گونه‌های که دارای گروه نقطه‌ای C_n , D_n , T و O هستند، فعال نوری‌اند. گونه‌های فعال نوری، نورپلاریزه را به راست یا چپ می‌چرخانند. معمولاً آرایش فضایی لیگاندها در اطراف فلز را برای کمپلکس‌های فعال نوری با نمادهای Δ (دلتا) و Λ (لاندا) مشخص می‌کنند.

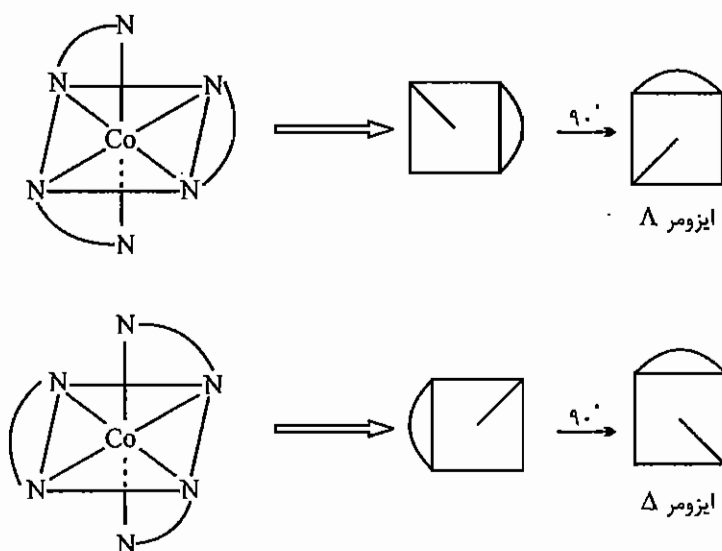
نحوه تعیین ایزومرها Δ و Λ

- ۱- گونه کی‌لیت که بالای صفحه مربعی است روی صفحه تصویر می‌کنیم. (منظور صفحه مربعی وسط هشت وجهی است).
- ۲- تصویر دو بعدی حاصل را به اندازه‌ای می‌چرخانیم که عامل کی‌لیت دهنده روی صفحه مربعی در بالا قرار گیرد.
- ۳- اگر شیب کی‌لیت تصویر شده به سمت راست باشد، ایزومر Δ و اگر شیب به طرف چپ باشد، ایزومر Λ است.

مثال: در کمپلکس $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ دو انانتیومر به صورت زیر وجود دارد:



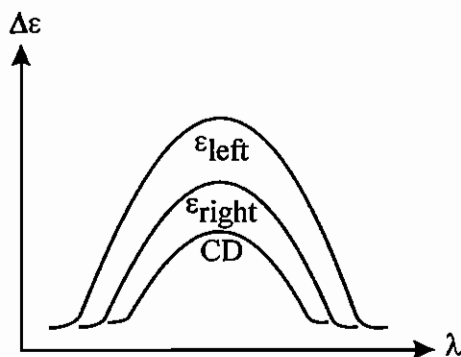
حال به تعیین ایزومر Δ و Λ می‌پردازیم.



ایزومرهای Δ و Λ هیچ چیزی را در رابطه با راست‌گرد یا چپ‌گرد بودن کمپلکس مشخص نمی‌کند و فقط کنفیگوراسیون مطلق ترکیب را مشخص می‌کند.

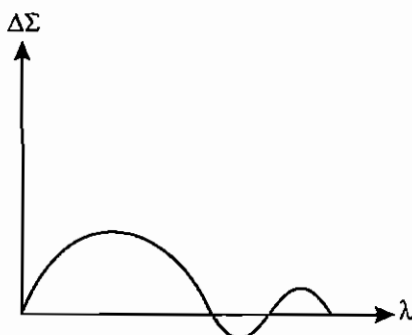
با استفاده از طیف‌های CD و ORD نیز به روش تجربی می‌توان پیکربندی مطلق را تعیین کرد. دو ترکیب که طیف CD یا ORD یکسان داشته باشند پیکربندی مطلق یکسان دارند.

یک مولکول کایرال خاصیت دو رنگ‌نمایی چرخشی دارد، (CD: دو رنگ‌نمایی چرخشی)، یعنی ضریب جذب آن برای نورهای راست‌گرد و چپ‌گرد متفاوت است.

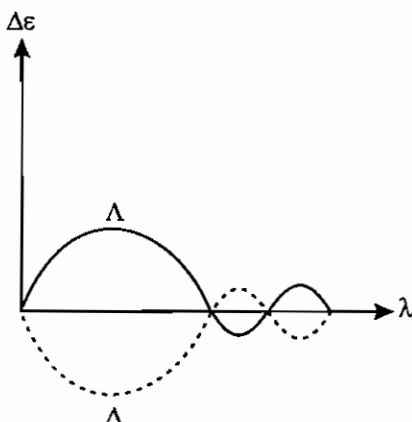


طیف CD از ترسیم $\Delta\epsilon$ در مقابل طول موج به‌دست می‌آید. طیف‌های CD دو انانتیومر، تصویر آینه‌ای یکدیگر هستند.

سوال: طیف CD مربوط به ترکیب $\Lambda - [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ در زیر داده شده است، طیف CD ایزومر Δ را پیدا کنید.

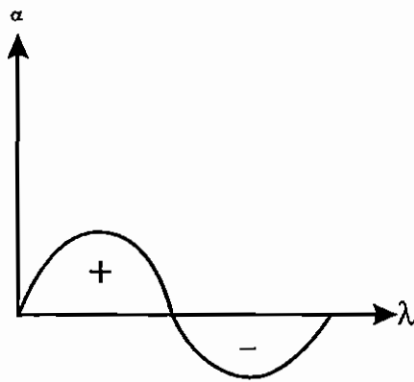


حل: ایزومرهای Λ و Δ تصاویر آینه‌ای هستند. پس منحنی CD در ترکیب انانتیومر تصویر آینه‌ای یکدیگر هستند.

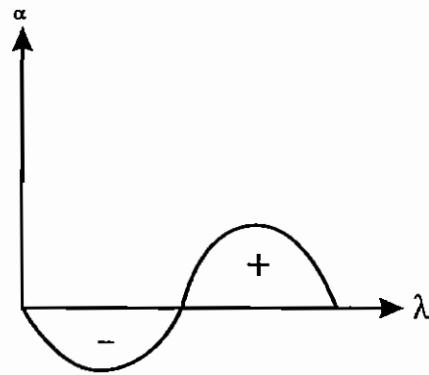


چنانچه فلز مرکزی و آرایش الکترونی آن یکسان باشد، گونه‌های فعال نوری متفاوت آن فلز طیف‌های CD مشابه دارند، مشروط بر اینکه پیکربندی آن‌ها یکسان باشند (عدد اکسایش فلز هم باید یکسان باشد). برای مثال $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ با $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ طیف‌های CD با الگوی یکسان دارند. آمینو اسید آلانین $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ با یون Co^{3+} دو کمپلکس تریس کی‌لیت می‌دهد که

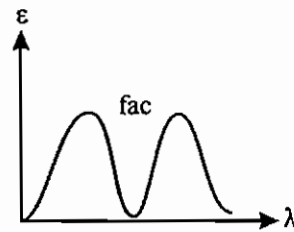
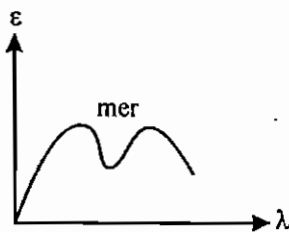
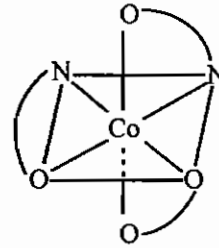
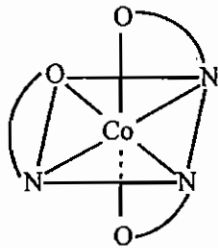
آرایش‌های fac و mer دارند. چون هر دو کمپلکس fac و mer فعال نوری هستند، می‌توانند ایزومری Λ و Δ را داشته باشند. با توجه به این نکته که ترکیبات دارای تقارن کم‌تر، طیف جذب پهن‌تری دارند، انتظار می‌رود ایزومر mer طیف پهن‌تری داشته باشد. طیف‌های ORD (پاشندگی چرخشی نوری) از رسم اختلاف زاویه چرخش (α) در مقابل طول موج به دست می‌آید.



اثر کاتن منفی



اثر کاتن مثبت

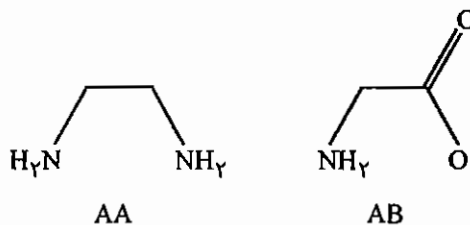


اگر ترکیبات مشابه (که جهش‌های الکترونی نظیر هم دارند) طیف‌های ORD (یا اثر کاتن) مشابه داشته باشند، پیکربندی مطلق آن‌ها یکسان است.

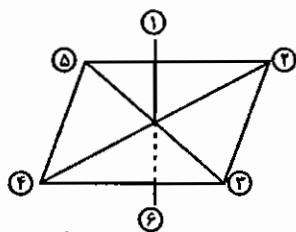
۹-۴ تعداد ایزومرهای فضایی

تعداد ایزومرهای فضایی را با روش بیلر به دست می‌آورند. در این روش تعداد کل آرایش‌های ممکن را می‌نویسند و سپس با بررسی فعالیت نوری ترکیب، اگر ترکیب فعال نوری باشد، انانتیومر آن را هم در نظر می‌گیرند.

در این روش به این نکته مهم توجه می‌شود که دو سر لیگاند کی‌لیت دهنده نمی‌توانند در موقعیت ترانس نسبت به یکدیگر قرار گیرند. برای استفاده از روش بیلر، در تعیین تعداد ایزومرها، معمولاً لیگاندهای تک دندان را با حروف **a**، **b**، **c** و ... و لیگاندهای کی‌لیت را با حروف بزرگ مشخص می‌کنند.



در روش بیلر برای تعیین تعداد ایزومرهای [Mabcdef] به موارد زیر توجه کنید (موقعیت‌های هشت‌وجهی را به صورت زیر در نظر بگیرید).



۱- لیگاندها را با حروف a و b و c و... مشخص می‌کنیم.

۲- لیگاند a را در موقعیت ۱ قرار داده و تا انتهای کار موقعیت آن را تغییر نمی‌دهیم.

۳- لیگاند b را در موقعیت ۶ قرار داده و لیگاند c را در موقعیت ۵ می‌گذاریم.

۴- روبروی c، یکبار d، بار دوم e و بار سوم f را قرار می‌دهیم و بدین ترتیب ۳ ایزومر می‌نویسیم.

۵- برای به‌دست آوردن ایزومرهای دیگر، لیگاند c را در موقعیت ۶ قرار می‌دهیم و b را در موقعیت ۴ می‌گذاریم و مراحل قبل را تکرار می‌کنیم.

۶- در مراحل بعدی به ترتیب لیگاندهای d و e و f را در موقعیت ۶ قرار داده و برای هر مورد ۳ ایزومر به‌دست می‌آوریم.

۷- برای هر ایزومر فعالیت نوری را بررسی می‌کنیم، اگر گونه‌ای فعال نوری باشد، انانتیومر آن را هم در نظر می‌گیریم.

مثال: ترکیب $\text{Pt}(\text{I})(\text{py})(\text{Cl})(\text{NO}_2)(\text{Br})(\text{NH}_3)$ چند ایزومر فضایی دارد؟

حل: در گروه‌هایی برای نمایش ایزومر، گونه‌های مقابل را کنار هم قرار می‌دهند. این کمپلکس تنها کمپلکس شناخته شده هشت‌وجهی است که شش لیگاند متفاوت دارد. لیگاندها را با حروف لاتین مشخص می‌کنیم و طبق روش بیلر عمل می‌کنیم:

$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \\ e & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & b \\ c & e \\ d & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & b \\ c & f \\ d & e \end{bmatrix}$
$\begin{bmatrix} a & c \\ b & d \\ e & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & c \\ b & e \\ d & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & c \\ b & f \\ d & e \end{bmatrix}$
$\begin{bmatrix} a & d \\ b & c \\ e & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & d \\ b & e \\ c & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & d \\ b & f \\ c & e \end{bmatrix}$
$\begin{bmatrix} a & e \\ b & c \\ d & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & e \\ b & d \\ c & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & e \\ b & f \\ c & d \end{bmatrix}$
$\begin{bmatrix} a & f \\ b & c \\ d & e \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & f \\ b & d \\ c & e \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & f \\ b & e \\ c & d \end{bmatrix}$

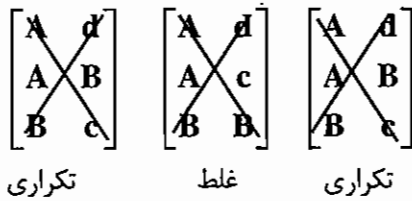
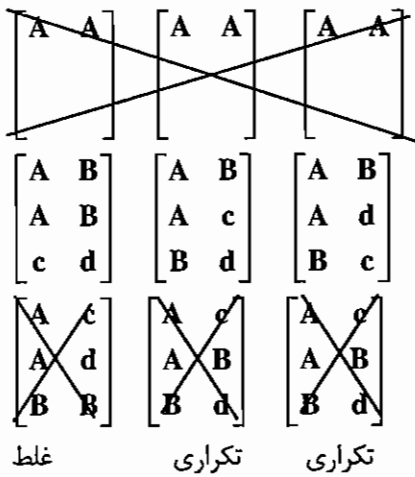
بر این اساس پانزده دیاستریومر برای این کمپلکس وجود دارد که چون همه آن‌ها فعال نوری هستند پانزده انانتیومر هم دارند، پس در مجموع سی ایزومر فضایی وجود دارد.

سوال: تعداد ایزومرهای فضایی کمپلکس $\text{Co}(\text{en})(\text{ox})(\text{Br})(\text{Cl})$ را مشخص کنید.

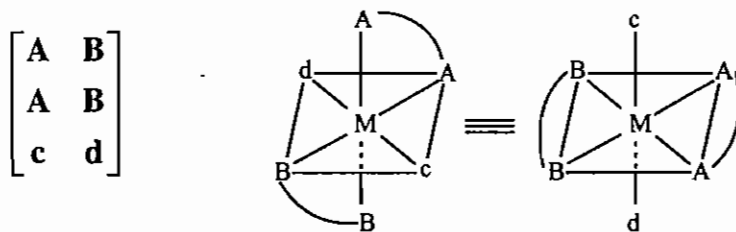
حل:

$\text{Co}(\text{en})(\text{ox})(\text{Br})(\text{Cl})$: $\text{M}(\text{AA})(\text{BB})(\text{c})(\text{d})$

۳ ایزومر سطر اول زیر را نخواهیم داشت چون لیگاندهای دو دندان در موقعیت‌های ترانس نمی‌توانند قرار بگیرند. بر این اساس کمپلکسی که در آن دو سر BB در موقعیت ترانس یکدیگر باشند نادرست است.

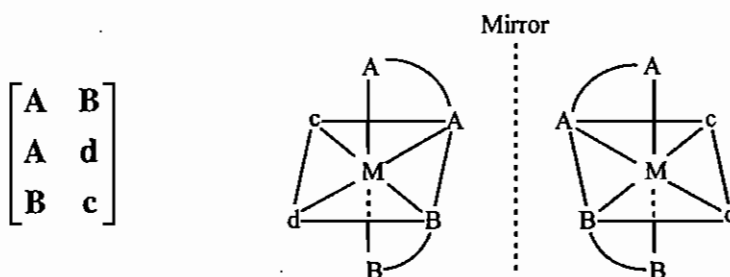
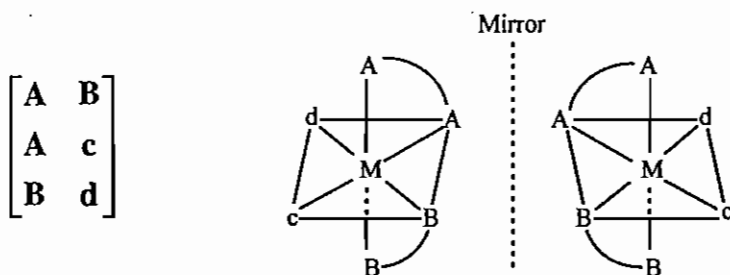


تا این جا ۳ ایزومر به دست آوردیم حالا باید اتانتیومرها را بررسی کنیم.



در این ایزومر، یک صفحه تقارن وجود دارد، پس فعال نوری نیست و اتانتیومر ندارد.

اما دو کمپلکس دیگر فعال نوری هستند و تصاویر آینه‌ای آن‌ها نیز باید در نظر گرفته شود.



پس در مجموع این ترکیب پنج ایزومر فضایی دارد.

مجموعه سوالات کنکور کارشناسی ارشد - ایزومری در کمپلکس‌ها

- ۱ - کدام یک از موارد ۱ تا ۴ برای کمپلکس‌های زیر درست است؟ (ورودی ۱۳۶۸)
- (الف) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ (ب) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (ج) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$ (د) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$
- (۱) «الف و د» ایزومری یونش و «ب و ج» ایزومری کوئوردیناسیون می‌باشند.
 (۲) «الف و د» ایزومری اتصال و «ب و ج» ایزومری یونش می‌باشند.
 (۳) «ج» ایزومری نوری ترکیب «ب» است و بین «الف و د» هیچ‌گونه رابطه ساختاری وجود ندارد.
 (۴) «الف و د» و همچنین «ج و ب» انانتیومر همدیگرند.
- ۲ - انواع ایزومرهای ممکن برای کربناتو آکوا تترا آمین کبالت (III) کلرید مونو هیدرات چیست؟ (ورودی ۱۳۷۱)
- (۱) اتصال و هیدرات (۲) لیگاند و هیدرات (۳) هندسی و هیدرات (۴) نوری و هیدرات
- ۳ - کدام نمونه ایزومری هندسی دارد؟ (ورودی ۱۳۷۲)
- (۱) $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ پارامغناطیس (۲) $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ دیامغناطیس
 (۳) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ دیامغناطیس (۴) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ دیامغناطیس
- ۴ - در ارتباط با کمپلکس‌های هشت وجهی حاصل از یون VO_2^+ کدام یک از گزینه‌ها درست است؟ (ورودی ۱۳۷۳)
- (۱) V^{5+} و O به صورت اکسید و آرایش فضایی هشت وجهی سیس است.
 (۲) V^{3+} و O_2 به صورت پراکسید و آرایش فضایی هشت وجهی سیس است.
 (۳) V^{3+} و O به صورت اکسید و آرایش فضایی هشت وجهی ترانس است.
 (۴) V^{2+} و O_2 به صورت سوپراکسید و آرایش فضایی هشت وجهی سیس است.
- ۵ - در واکنش $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+ \text{Cl}^- \longrightarrow [\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3] + \text{NH}_3$ چه بوده است؟ (ورودی ۱۳۷۱)
- (۱) هشت وجهی ترانس (۲) منشور مثلثی سیس (۳) هشت وجهی سیس (۴) منشور مثلثی ترانس
- ۶ - کدام نمونه تعداد ایزومرهای (هندسی و نوری) بیش‌تری دارد؟ (ورودی ۱۳۷۴)
- (۱) سدیم تریس (اکسالاتو) کروم (III) (۲) تریس (گلیسیناتو) کروم (III)
 (۳) تری آکوا تری کلرو روتنیم (III) (۴) تری آمین (اتیلن دی آمین) کلرو کبالت (III) کلرید
- ۷ - کمپلکس $[\text{Co}(\text{dien})(\text{ox})(\text{Br})]$ ، صرف‌نظر از اثر صورت‌بندی حلقه‌های کی‌لیت، چند و چه نوع ایزومرهایی دارد؟ (ورودی ۱۳۷۴)
- (۱) دو ایزومر fac کایرال
 (۲) دو ایزومر fac ناکایرال
 (۳) یک ایزومر fac ناکایرال، یک ایزومر mer ناکایرال و یک ایزومر fac کایرال
 (۴) دو ایزومر fac کایرال و یک ایزومر mer کایرال
- ۸ - برای کمپلکس $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ چند ایزومر می‌توان نوشت؟ (ورودی ۱۳۷۵)
- (۱) ۴ (۲) ۵ (۳) ۶ (۴) ۸

۹- برای ترکیبی با فرمول تجربی $\text{CoPt}(\text{NH}_3)_5\text{F}_7$ کدام نوع ایزومری امکان پذیر است؟ (ورودی ۱۳۷۶)

- (الف) کوئوردیناسیون (ب) سیس و ترانس (ج) وجهی و کمربندی (د) یونش
 (۱) الف و ب (۲) فقط د (۳) فقط الف (۴) هر چهار مورد

۱۰- محصول واکنش $\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow$ چند ایزومر هندسی دارد؟ (ورودی ۱۳۷۶)

- (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴) ۴

۱۱- کمپلکس $[\text{Pt}(\text{Py})_4]^{2+}$ دیامغناطیس است. اتم مرکزی دارای اوربیتال‌های هیبریدی (ورودی ۱۳۷۷)

- (۱) sp^3 و شکل آن چهار وجهی است. (۲) dsp^2 و شکل آن مسطح مربع است.
 (۳) sd^3 و شکل آن مسطح مربع است. (۴) dsp^2 و شکل آن چهار وجهی است.

۱۲- کدام گونه دارای ایزومر هندسی است؟ (ورودی ۱۳۷۸)

- (۱) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ (۲) $[\text{NiCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$ (۳) $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$ (۴) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

۱۳- گشتاور اسپین $a =$ دی برمو بیس (تری فنیل فسفین) نیکل (II) و $b =$ دی برمو بیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (II) به

ترتیب $\mu_S(a) = 2\sqrt{2}BM$ و $\mu_S(b) = 0$ است. عبارت کدام گزینه درست است؟ (ورودی ۱۳۷۹)

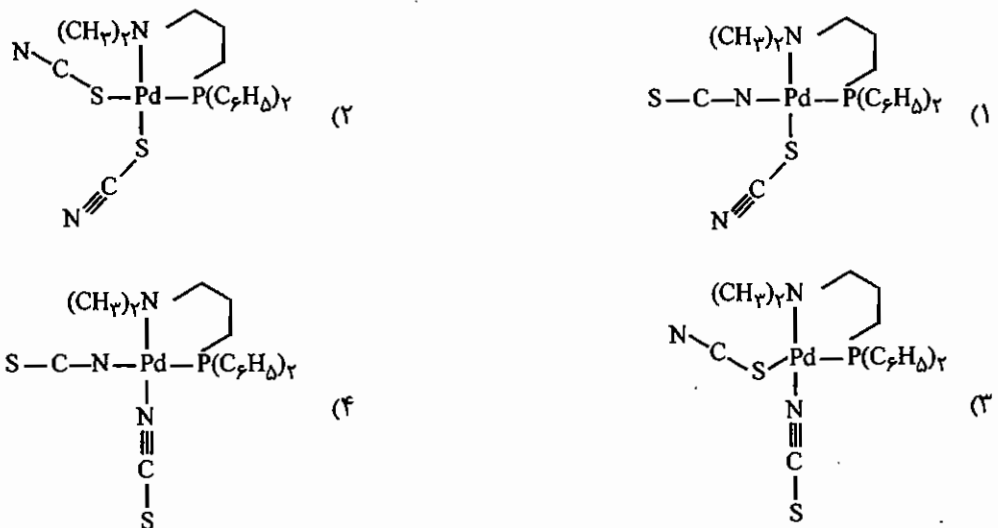
- (۱) a و b دارای ایزومر هندسی هستند.
 (۲) a ایزومر هندسی دارد و b فاقد ایزومر است.
 (۳) a فاقد ایزومر و b دارای ایزومر هندسی است.
 (۴) a و b هر دو دارای ایزومر نوری هستند.

۱۴- کمپلکس قرمز آجری $\text{KFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ در 100°C به کمپلکس سبز تیره $\text{KCr}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ تبدیل می‌شود. ساختار هر

دو کمپلکس مانند ساختار مکعبی آبی پروس است. این تبدیل معرف کدام نوع ایزومری است؟ (ورودی ۱۳۸۰)

- (۱) اتصال (۲) کوئوردیناسیون (۳) لیگاند (۴) یونش

۱۵- کدام ساختار با توجه به عوامل فضایی و الکترونی درست است؟ (ورودی ۱۳۷۹)



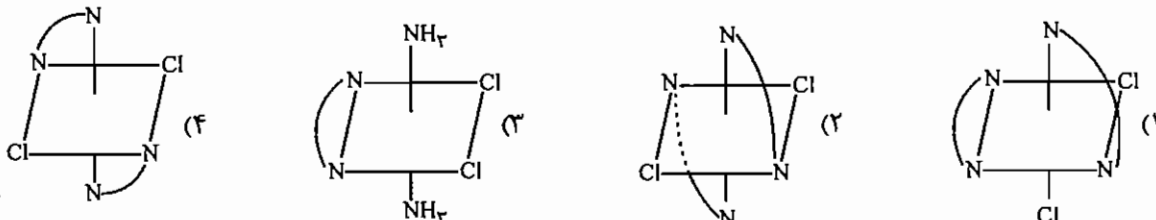
۱۶- کمپلکسی به فرمول $\text{Ma}_3\text{b}_2\text{c}$ چند ایزومر فضایی دارد؟ (ورودی ۱۳۸۱)

- (۱) ۲ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴) ۵

۱۷- کدام مطلب در مورد ترکیبی با فرمول $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$ نادرست است؟ (ورودی ۱۳۸۱)

- (۱) از قاعده عدد اتمی مؤثر پیروی می‌کند.
 (۲) دارای ایزومرهای وجهی و کمربندی است.
 (۳) دارای ایزومری کوئوردیناسیون است.
 (۴) گروه نقطه‌ای یکی از ایزومرهای آن C_{3v} است.

۱۸- کدام کمپلکس فعالیت نوری دارد؟ (ورودی ۱۳۸۰)



۱۹- برای کدام کمپلکس تنها یک ایزومر امکان پذیر است؟ (ترپیریدیل tpy ، بی‌پیریدیل bpy ، پیریدین py) (ورودی ۱۳۸۵)



۲۰- کدام عبارت برای ترکیبی با فرمول $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$ نادرست است؟ (ورودی ۸۶)

- (۱) ایزومر کوئوردیناسیون دارد.
 (۲) از قاعده عدد اتمی مؤثر تبعیت می‌کند.
 (۳) گروه نقطه‌ای یکی از ایزومرهای آن C_{2v} است.
 (۴) گروه نقطه‌ای یکی از ایزومرهای آن C_{3v} است.

۲۱- علت این که ترکیب $[\text{Pd}(\text{dienEt}_4)(\text{SeCN})]^+$ که در آن $(\text{dienEt}_4) = (\text{Et})_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Et})_2$ است در

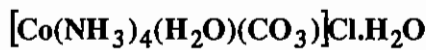
25°C در حلال قطبی به تدریج تغییر رنگ می‌دهد و ν_{max} آن از 24kK به 30kK افزایش می‌یابد چیست؟ (ورودی ۱۳۷۳)

- (۱) واکنش جانشینی SeCN به وسیله حلال صورت می‌گیرد.
 (۲) به ایزومر اتصال خود تبدیل می‌گردد.
 (۳) لیگاند حجیم dienEt_4 بوسیله مولکول‌های حلال جایگزین می‌شود.
 (۴) با کوئوردینه شدن دو مولکول حلال، کمپلکس هشت وجهی با میدان لیگاند کل قوی‌تری تشکیل می‌شود.

پاسخنامه سوال‌های کنکور سراسری - ایزومری در کمپلکس‌ها

۱ - گزینه «۱» صحیح است.

۲ - گزینه «۳» صحیح است.



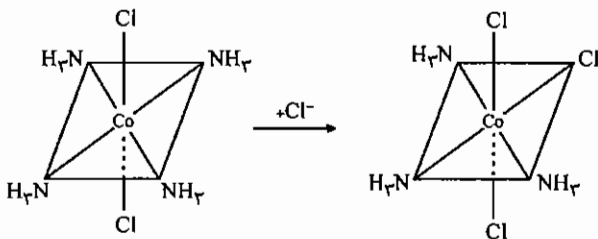
۳ - گزینه «۴» صحیح است.

$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ساختار چهار وجهی دارد، پس ایزومر هندسی ندارد.

$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ و $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ با هر ساختاری چون ML_4 هستند، ایزومر هندسی ندارند.

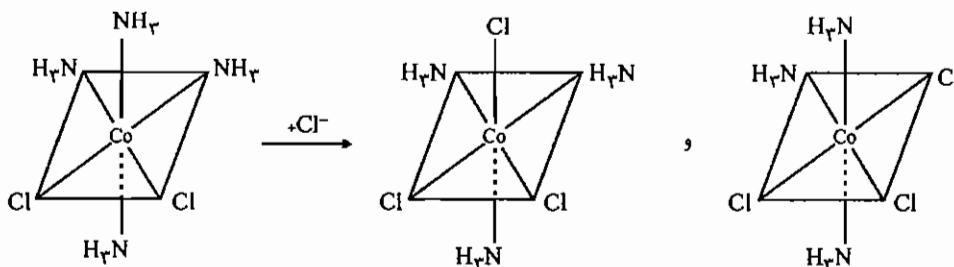
۴ - گزینه «۱» صحیح است.

۵ - گزینه «۱» صحیح است.



همان‌طور که در شکل می‌بینید اگر ساختار هشت وجهی ترانس باشد Cl سوم جای هر

یک از NH_3 ها که بنشینند فقط یک ایزومر حاصل می‌شود. در سایر گزینه‌ها بیش از یک ایزومر حاصل می‌شود.



۶ - گزینه «۲» صحیح است.

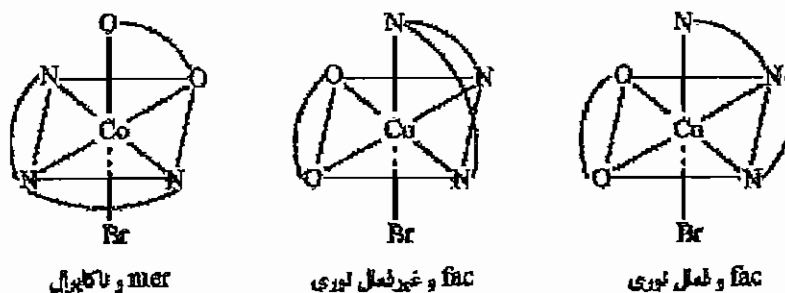
گزینه (۱) ایزومر هندسی ندارد، ولی فعال نوری است، این گونه دو ایزومر Δ و Λ دارد (گروه نقطه‌ای آن D_3 است).

گزینه (۲) ایزومرهای هندسی fac و mer دارد و فعال نوری هم هست، پس ایزومر نوری هم دارد. در مجموع چهار ایزومر دارد.

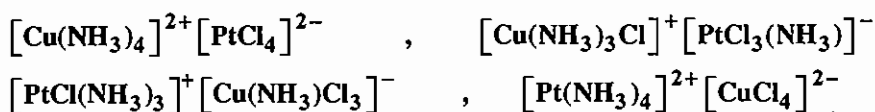
گزینه (۳) ایزومرهای هندسی fac و mer دارد، ولی فعال نوری نیست.

گزینه (۴) ایزومرهای هندسی fac و mer دارد، ولی فعال نوری نیست.

۷ - گزینه «۳» صحیح است.



۸ - گزینه «۱» صحیح است.



ایزومرها از نوع ایزومرهای کوئوردیناسیون هستند.

۹ - گزینه «۱» صحیح است.

یکی از فرمول‌هایی که می‌توان برای این ترکیب ترسیم کرد، فرم یونی آن است: $[\text{Pt}^{4+}(\text{NH}_3)_5\text{F}][\text{Co}^{+3}\text{F}_6]$ که این ترکیب دارای ایزومری کوئوردیناسیون می‌باشد. یکی از ایزومرها $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{F}_5][\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]$ می‌باشد که برای بخش کاتیونی آن ایزومرهای کوئوردیناسیون و هندسی (سیس و ترانس) قابل تصور است.

۱۰ - گزینه «۴» صحیح است.

محصول واکنش افزایشی $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2$ است که چهار ایزومر هندسی دارد.

۱۱ - گزینه «۲» صحیح است.

Pt^{2+} آرایش مسطح مربعی دارد.

۱۲ - گزینه «۴» صحیح است.

Pt^{2+} آرایش مسطح مربعی دارد و دارای دو ایزومر سیس و ترانس است. سایر گونه‌های داده شده چهاروجهی هستند و ایزومر هندسی ندارند.

۱۳ - گزینه «۳» صحیح است.

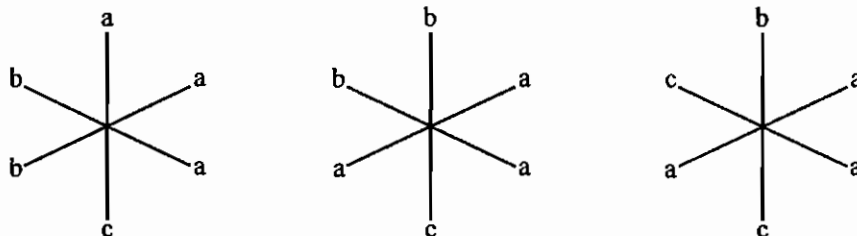
با توجه به این که $\mu_g(\mathbf{b}) = 0$ است پس $n = 0$ (تعداد الکترونهای منفرد) و همه الکترون‌ها جفت شده‌اند و به عبارت دیگر این گونه آرایش مسطح مربعی دارد که باعث شده ایزومری هندسی داشته باشد، ولی گونه \mathbf{O}_h چهاروجهی است که ایزومری هندسی ندارد.

۱۴ - گزینه «۱» صحیح است.

۱۵ - گزینه «۱» صحیح است.

در کمپلکس‌های مسطح مربعی مقابل لیگاند σ -دهنده سر π -پذیر لیگاند دو سر دندان قرار می‌گیرد و چنانچه لیگاندی π پذیر باشد، ترجیحاً لیگاند مقابل از جهتی که π -پذیر نیست به فلز متصل می‌شود.

۱۶ - گزینه «۲» صحیح است.



هر سه ایزومر فضایی صفحه تقارن دارند پس غیر فعال نوری هستند.
یادآوری: از روش بیلر استفاده کنید.

۱۷ - گزینه «۳» صحیح است.



وقتی ایزومر کوئوردیناسیون داریم که آنیون و کاتیون هر دو کمپلکس باشند.

۱۸ - گزینه «۱» صحیح است.

۱۹ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

لیگاند مسطح terpy نمی‌تواند آرایش fac اختیار کند. بنابراین گونه $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ فقط ایزومر mer دارد. کمپلکس گزینه ۲، دو ایزومر mer و fac و کمپلکس گزینه ۳ دو ایزومر سیس و ترانس دارد. گونه $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ به گروه نقطه‌ای D_3 تعلق دارد و فعال نوری است که دو ایزومر Δ, Λ دارد.

۲۰ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

این گونه از قاعده EAN تبعیت می‌کند و دو ایزومر هندسی fac و mer با گروه‌های نقطه‌ای به ترتیب C_{3v} و C_{2v} دارد. ایزومری کوئوردیناسیون در ترکیب‌هایی یونی دیده می‌شوند که در آن‌ها هر دو جزو کاتیونی و آنیونی کمپلکس هستند.

۲۱ - گزینه «۲» صحیح است.

لیگاند dienEt_4 حجیم است و ممانعت فضایی زیادی ایجاد می‌کند. اگر لیگاند SeCN از سر Se به Pd متصل شود فضای بیشتری از ایزومر N - اتصالی اشغال می‌کند. بنابراین در حلال قطبی کمپلکس به ایزومر اتصال خود تبدیل می‌شود.

فصل دهم

خواص مغناطیسی کمپلکس‌ها

۱-۱۰ خواص مغناطیسی

همه مواد با میدان مغناطیسی بر هم‌کنش دارند و در این مورد هیچ استثنایی وجود ندارد، براین اساس مواد را به چند دسته تقسیم می‌کنند:

۱- مواد پارامغناطیس

در آرایش الکترونی این گونه‌ها الکترون منفرد وجود دارد. این گونه‌ها در میدان مغناطیسی جذب می‌شوند. وقتی میدان مغناطیسی از بین می‌رود، این مواد خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند.

۲- مواد دیامغناطیس

این گونه‌ها الکترون فرد ندارند و در میدان مغناطیسی دفع می‌شوند.

۳- مواد فرو مغناطیس

این دسته از مواد در غیاب میدان مغناطیسی هم، خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. این مواد از کنار هم قرار گرفتن تعداد زیادی از گونه‌های پارامغناطیس که اسپین‌های آن‌ها به‌طور هم‌جهت قرار گرفته‌اند، به دست می‌آیند. آهن نرم، کبالت و بعضی فلزات و آلیاژها نمونه‌هایی از مواد فرو مغناطیس هستند.

۴- مواد آنتی فرومغناطیس

اگر تعداد زیادی ترکیب پارامغناطیس طوری کنار هم قرار بگیرند که اسپین‌های یکدیگر را خنثی کنند، خاصیت مغناطیسی به شدت کاهش می‌یابد. این دسته از مواد، آنتی‌فرومغناطیس هستند.
- در ترکیبات پارامغناطیس، خاصیت مغناطیسی را از رابطه زیر تعیین می‌کنند:

$$\mu = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

در این فرمول μ ، ممان مغناطیسی بر حسب بورمگنتون (B.M)، S ، عدد کوانتومی اسپین کل و L ، عدد کوانتومی اوربیتال کل است.

B.M واحد پایه ممان مغناطیسی است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$B.M. = \frac{eh}{4\pi mc}$$

در این رابطه e بار الکترون، m جرم الکترون، h ثابت پلانک و c سرعت نور است.

در کمپلکس‌ها ممان زاویه‌ای اوربیتالی خاموش می‌شود و معمولاً از تأثیر عدد کوانتومی اوربیتالی صرف‌نظر می‌شود، چون مقدار L به شدت کاهش می‌یابد و ممان مغناطیسی اسپین تنها از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\mu_{s.o} = \sqrt{4S(S+1)} \quad (s.o : \text{spin only})$$

$$S = \frac{n}{2} \Rightarrow \mu_{s.o} = \sqrt{n(n+2)}$$

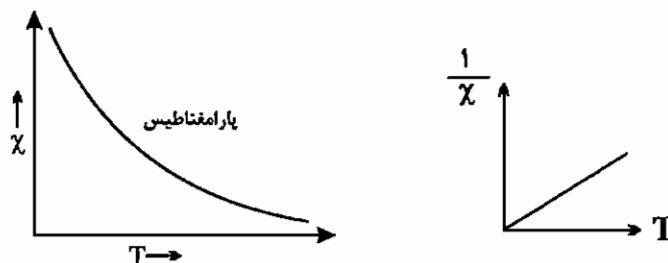
در این رابطه n تعداد الکترون فرد است.

نکته: در یون‌هایی که حالت پایه آن $S (L=0)$ است، ممان زاویه‌ای اوربیتالی صفر است و ممان مغناطیسی به طور دقیق از رابطه اسپین تنها، محاسبه می‌شود، مانند Fe^{3+} و Mn^{2+} .

۱۰- ۲ تأثیر پذیری مغناطیسی (χ) (magnetism susceptibility)

خاصیت مغناطیسی با پارامتری به نام تأثیرپذیری مغناطیسی (χ) سنجیده می‌شود. پیر کوری با کار روی خواص مغناطیسی ترکیبات پارامغناطیس مشخص کرد که تأثیرپذیری مغناطیسی با دما رابطه عکس دارد.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (T: \text{دمای مطلق})$$



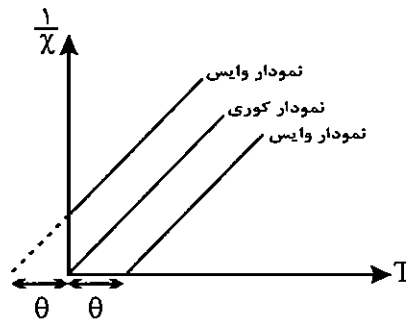
بعدها وایس مشخص کرد که در بسیاری از موارد نمودار χ در مقابل $\frac{1}{T}$ ، از مرکز مختصات نمی‌گذرد.

وایس رابطه تأثیرپذیری مغناطیسی با دما را به صورت زیر اصلاح کرد:

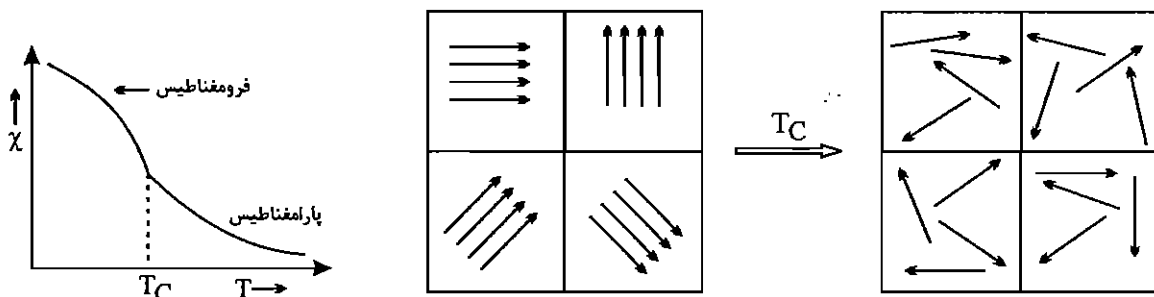
θ : دمای وایس

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

C : ثابت وایس

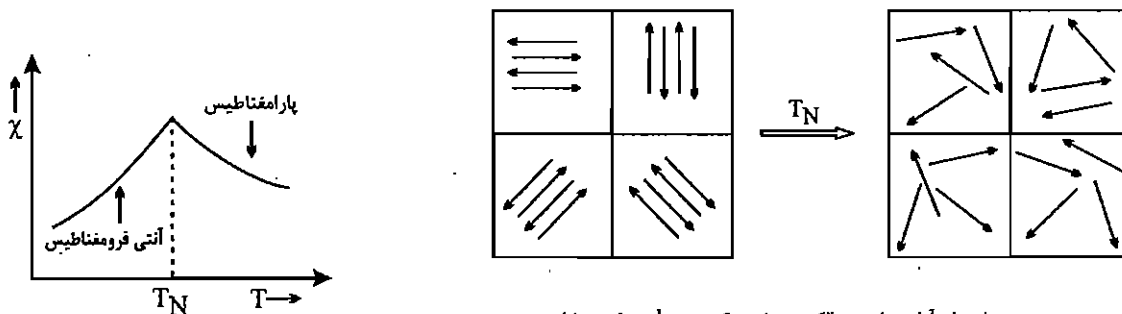


- در ترکیبات فرومغناطیس تعداد زیادی اسپین به صورت موازی جهت‌گیری کرده‌اند. در این ترکیبات حوزه‌های اسپینی متعددی وجود دارند که در میدان مغناطیسی به طور موازی جهت‌گیری می‌کنند و خاصیت مغناطیسی را افزایش می‌دهند. هرچه دما پایین تر باشد، نظم موضعی حوزه‌های اسپینی بیش‌تر است و در نتیجه خاصیت مغناطیسی بیش‌تر است. با افزایش دما نظم حوزه‌های اسپینی کم کم از بین می‌رود تا این‌که در دمای خاصی به نام دمای کوری (T_C) ترکیب فرومغناطیس به پارامغناطیس تبدیل می‌شود. نمودار χ بر حسب T در این ترکیبات به صورت زیر است.



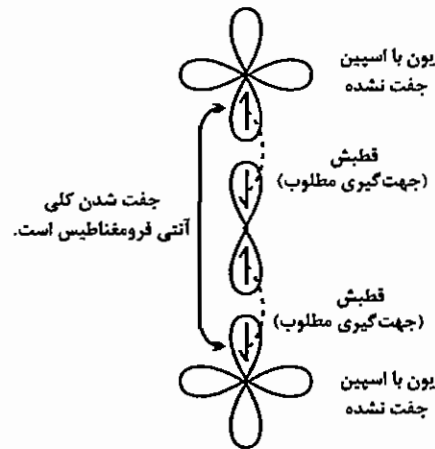
تبدیل نظم آرایش اسپین الکترون‌ها در یک جسم فرومغناطیس به بی‌نظمی آرایش اسپین‌ها در یک جسم پارامغناطیس در دمای کوری

- در ترکیبات آنتی فرومغناطیس نظم موضعی اسپین‌ها به صورتی است که اثرات یکدیگر را خنثی کرده‌اند. این گونه‌ها خاصیت مغناطیسی بسیار کمی دارند. با افزایش دما نظم آرایش اسپین‌ها در آنتی فرومغناطیس از بین می‌رود و خاصیت مغناطیسی بیش‌تر می‌شود تا این‌که در دمای خاصی که دمای نیل نام دارد (T_N) ترکیب آنتی فرومغناطیس به پارامغناطیس تبدیل می‌شود، پس از آن با افزایش دما خاصیت مغناطیسی کاهش می‌یابد. نمودار χ بر حسب T در ترکیبات فرومغناطیس به شکل زیر است.



تبدیل نظم آرایش اسپین الکترون‌ها در یک جسم آنتی فرومغناطیس به بی‌نظمی آرایش اسپین‌ها در یک جسم پارامغناطیس در دمای نیل

در بسیاری از موارد، خاصیت آنتی فرومغناطیس به دلیل استقرار الکترون‌های منفرد با جهت‌گیری معکوس در اوربیتال‌های متفاوت است. برای مثال در ترکیب MnO در ساختار بلوری، جهت‌گیری الکترون‌های Mn و O به صورت زیر است:

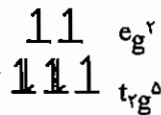
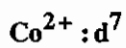


جفت شدن آنتی فرومغناطیس بین دو مرکز فلز که به وسیله قطبش اسپین لیگاند پل ایجاد شده است.

در هر لحظه‌ای که الکترون یون اکسید با Mn_1 برهم‌کنش دارد، باید اسپینی مخالف Mn_1 داشته باشد و در نتیجه اسپین الکترون باقیمانده، مخالف اسپین Mn_2 خواهد شد و از این رو، الکترون‌های منگنز به طور آنتی فرومغناطیس باهم جفت می‌شوند. به این عمل قطبش آنتی فرومغناطیس هم گویند.

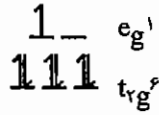
مثال: ممان مغناطیسی Co^{2+} هشت‌وجهی $4B.M$ است. آرایش الکترونی این کمپلکس چیست؟

حل:



آرایش پر اسپین

$$\mu_{s.o} = \sqrt{3(3+2)} = 3.88 B.M$$



آرایش کم اسپین

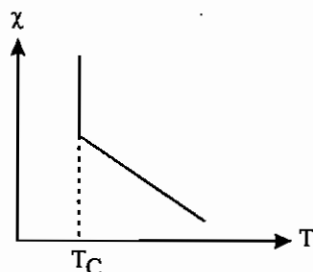
$$\mu_{s.o} = \sqrt{n(n+2)} = 1.73 B.M$$

چون مقدار $4 B.M$ به $3.88 B.M$ نزدیک است، آرایش الکترونی این کمپلکس پر اسپین $(t_{2g}^5 e_g^2)$ می‌باشد.

۸ - ممان مغناطیسی اسپین برای یون کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ بر حسب بورمگنتون کدام است؟ (ورودی ۱۳۷۸)

- (۱) ۱/۷۳ (۲) ۲/۸۷ (۳) ۳/۸۷ (۴) ۴/۹

۹ - منحنی زیر وابستگی دمایی را برای کدام یک از موارد نشان می‌دهد؟ (ورودی ۱۳۸۰)



- (۱) آنتی فرومغناطیس
(۲) پارامغناطیس
(۳) دیامغناطیس
(۴) فرومغناطیس

۱۰ - ممان مغناطیسی کدام کمپلکس بیش تر است؟ (ورودی ۱۳۸۰)

- (۱) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (۲) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (۳) $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ (۴) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

۱۱ - کدام گزینه به ترتیب از راست به چپ حالت اکسایش اتم مرکزی، آرایش فضایی و خاصیت مغناطیسی ترکیب

$\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ را به درستی نشان می‌دهد؟ (ورودی ۱۳۸۰)

- (۱) ۰، چهار وجهی و دیامغناطیس
(۲) +۴، مسطح مربع و دیامغناطیس
(۳) +۴، چهار وجهی و پارامغناطیسی
(۴) ۰، مسطح مربع و پارامغناطیسی

۱۲ - کدام کمپلکس خاصیت پارامغناطیسی بیش تری دارد؟ (ورودی ۱۳۸۲)

- (۱) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (۲) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
(۳) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ (۴) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

۱۳ - کمپلکس $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ دارای گشتاور مغناطیسی 3.9 BM است. ساختار این کمپلکس چگونه است؟

- (۱) دو هرمی مثلثی (۲) چهاروجهی (۳) هشتوجهی (۴) هرم مربعی

۱۴ - کدام یک از دستگاه‌های زیر برای اندازه‌گیری مغناطیس‌پذیری به کار می‌رود؟

- (۱) طیف نورسنج مرئی - فرابنفش (۲) طیف‌سنج گرمی
(۳) ترازوی گوی (۴) طیف‌سنج فروسرخ

مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - خواص مغناطیسی کمپلکس‌ها

۱ - اتم M از عناصر واسطه سری اول در حالت اکسایش M^{2+} دارای ممان مغناطیسی B.M. ۴/۹ و در حالت اکسایش M^{3+} دارای ممان مغناطیسی B.M. ۳/۹ می‌باشد، اتم M کدام است؟ (ورودی ۱۳۶۸)

Cr (۴) Fe (۳) Mn (۲) Co (۱)

۲ - محصول عمده واکنش $CoCl_2 + NH_3 + NH_4Cl \xrightarrow[\text{زغال فعال}]{\text{هوا}}$ چیست؟ این محصول از نظر مغناطیسی دارای چه خواصی است؟ (ورودی ۱۳۶۹)

(۱) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: دیا مغناطیس و بدون الکترون منفرد

(۲) $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]$: پارامغناطیس با سه الکترون منفرد

(۳) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$: پارامغناطیس با یک الکترون منفرد

(۴) $fac-[Co(NH_3)_3Cl_3]$: دیامغناطیس و بدون الکترون منفرد

۳ - در کدام یک از نمونه‌های زیر ممان مغناطیسی با یک الکترون جفت نشده مطابقت دارد؟ (ورودی ۱۳۶۹)

(۱) $[V(NH_3)_3Cl_3]^-$ (۲) $[AuCl_4]^-$ (۳) $[Co(CN)_5]^{3-}$ (۴) $[Ru(en)_3]^{2+}$

۴ - کدام یک از کمپلکس‌های زیر پارامغناطیس است؟ (ورودی ۱۳۷۰)

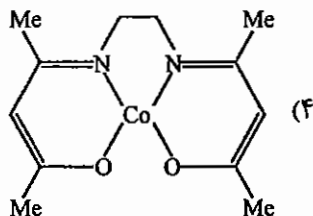
(۱) $Ni(CO)_4$ (۲) $[NiCl_4]^{2-}$ (۳) $[PdCl_4]^{2-}$ (۴) $[Co(CO)_4]^-$

۵ - گشتاور مغناطیسی کمپلکس B.M. 5.92 است. کدام یک از گزینه‌های زیر فرمول این کمپلکس را صحیح نشان می‌دهد؟ (ورودی ۱۳۷۱)

(۱) $[CoF_6]^{3-}$ (۲) $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (۳) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (۴) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

۶ - کدام ترکیب پارامغناطیس است؟ (ورودی ۱۳۷۴)

(۱) $Co(CO)_3NO$ (۲) $(\eta^5-C_5H_5)_2Co^+$



(۳) $Co(H)(N_2)(PPh_3)_3$

۷ - کدام یک از گونه‌های زیر، پارامغناطیس است؟ (ورودی ۱۳۷۷)

(الف) $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (ب) $VO(H_3C-C(=O)-C(=O)-C(=O)CH_3)_2$

(ج) $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ (د) $[Co(NO_2)_6]^{4-}$

(۱) الف و ج (۲) الف و د (۳) ب و د (۴) ب و ج

پاسخنامه سوال‌های کنکور سراسری - خواص مغناطیسی کمپلکس‌ها

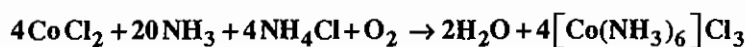
۱ - گزینه «۴» صحیح است.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} = 4.9 \Rightarrow n_{M^{+2}} = 4 \quad d^4$$

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} = 3.9 \Rightarrow n_{M^{+3}} = 3 \quad d^3$$

پس آرایش الکترونی اتم M در حالت خنثی d^5s^1 است که مربوط به کروم است.

۲ - گزینه «۱» صحیح است.



Co^{3+} در میدان هشت وجهی آرایش t_{2g} دارد که در آن الکترون‌ها جفت شده‌اند و ترکیب دیامغناطیس است.

۳ - گزینه «۳» صحیح است.

در گزینه (۱) v^{2+} آرایش d^3 در میدان هشت وجهی (t_{2g}^3) دارد که سه الکترون منفرد دارد. در گزینه (۲) Au^{3+} آرایش d^8 و

ساختار مسطح مربعی دارد که الکترون فرد ندارد و دیامغناطیس است. در گزینه (۳) Co^{2+} آرایش d^7 و یک الکترون فرد دارد. در

گزینه (۴) گونه Ru^{2+} آرایش d^6 کم اسپین در میدان هشت وجهی (t_{2g}^6) دارد که فاقد الکترون فرد است.

۴ - گزینه «۲» صحیح است.

در $\text{Ni}(\text{CO})_4$ و $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ اتم مرکزی دارای آرایش d^{10} است بنابراین فاقد الکترون‌های فرد است. در $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ مسطح

مربعی آرایش اتم مرکزی d^8 است و کمپلکس دیامغناطیس است. در $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ چهاروجهی آرایش اتم مرکزی d^8 است و

پارامغناطیس است.

۵ - گزینه «۳» صحیح است.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} = 5.92 \Rightarrow n = 5$$

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ پر اسپین است و ۴ الکترون منفرد دارد.

V^{3+} در میدان هشت وجهی (با آرایش t_{2g}^2) دو الکترون فرد دارد. Fe^{3+} در میدان هشت وجهی آرایش $t_{2g}^3e_g^2$ دارد که پنج

الکترون فرد دارد. Cr^{3+} نیز با آرایش t_{2g}^3 سه الکترون فرد دارد.

۶ - گزینه «۴» صحیح است.

در گزینه (۴) Co^{2+} با آرایش d^7 پارامغناطیس است.

۷ - گزینه «۳» صحیح است.

$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ با توجه به پیوند چهارگانه و آرایش مسطح مربعی الکترون‌های جفت شده‌اند و دیامغناطیس است.

گونه (ب): با توجه به یک بار منفی روی O در C-O، عدد اکسایش وانادیم (+4) است و آرایش الکترونی d^1, v^{+4} است.

پس پارامغناطیس است.

گونه‌ی (ج): $d^8 [Pd(H_2O)_4]^{2+}$ ، مسطح مربعی و دیامغناطیس است.

گونه‌ی (د): Co^{2+} با آرایش d^7 پارامغناطیس است.

۸ - گزینه «۳» صحیح است.

Co^{2+} در کمپلکس $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ پراسپین است و سه الکترون فرد دارد.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(5)} = \sqrt{15} = 3.87$$

۹ - گزینه «۴» صحیح است.

۱۰ - گزینه «۱» صحیح است.

Fe^{2+} در گزینه (۱) آرایش $t_{2g}^4 e_g^2$ دارد که چهار الکترون فرد دارد، Cr^{3+} در میدان هشت‌وجهی سه الکترون فرد دارد. Ir^{3+}

فاقد الکترون فرد است. Ni^{2+} دو الکترون فرد دارد.

۱۱ - گزینه «۳» صحیح است.

Cr^{4+} آرایش d^2 دارد که در میدان چهاروجهی به صورت e^2 است و پارامغناطیس می‌باشد.

۱۲ - گزینه «۱» صحیح است.

۱۳ - گزینه «۲» صحیح است.

با توجه به تک‌دندانه بودن N_2H_4 و Cl^- ، عدد کوئوردیناسیون این ترکیب چهار است. تنها آرایشی که در گزینه‌های داده شده با این عدد کوئوردیناسیون مطابقت دارد، آرایش چهاروجهی است.

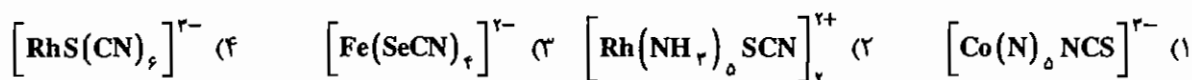
۱۴ - گزینه «۳» صحیح است.

آزمون فصل نهم و دهم

۱- کمپلکس $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{Cl}$ کدام نوع ایزومری‌ها را می‌تواند داشته باشد؟

- (۱) یونش - لیگاند (۲) یونش - اتصال (۳) کوئوردیناسیون - اتصال (۴) پلیمریزاسیون - هیدراتاسیون

۲- کدام کمپلکس پایدار است؟ (با توجه به ایزومری اتصال)



۳- تعداد ایزومرهای فضایی کمپلکس $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ کدام است؟

- (۱) ۲ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴) ۵

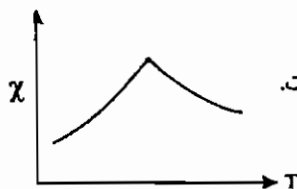
۴- دو کمپلکس $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NCS}]\text{Cl}$ و $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})\text{Cl}]\text{SCN}$ چه نوع ایزومری نسبت به یکدیگر دارند؟

- (۱) اتصال (۲) لیگاند (۳) یونش (۴) کوئوردیناسیون

۵- کدام یک از کمپلکس‌های زیر بیشترین ممان مغناطیسی را دارد؟



۶- با توجه به نمودار مقابل کدام گزینه درست است؟



- (۱) نمودار مربوط به مواد پارامغناطیس است و χ ماکزیمم مربوط به دمای کوری است.
 (۲) نمودار مربوط به مواد آنتی‌فرومغناطیس است و χ ماکزیمم مربوط به دمای کوری - وایس است.
 (۳) نمودار مربوط به مواد آنتی‌فرومغناطیس است و χ ماکزیمم مربوط به دمای نیل است.
 (۴) نمودار مربوط به مواد فری مغناطیس است و χ ماکزیمم مربوط به دمای نیل است.

۷- در کدام کمپلکس ممان مغناطیس بر حسب BM را می‌توان با دقت بیشتری از رابطه ممان مغناطیسی اسپین - تنها محاسبه کرد؟



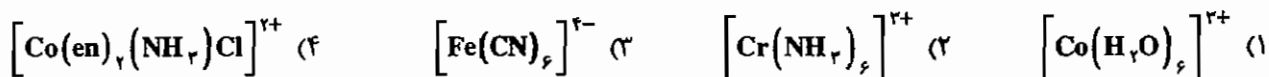
۸- کمپلکس‌های $\text{NiBr}_2(\text{Ph})_2$ چهار وجهی و $\text{NiBr}_2(\text{PPh})_2$ مسطح مربعی در کدام دسته از ایزومرها قرار می‌گیرند؟

- (۱) کنفورماسیون (۲) کنفیگوراسیون (۳) کوئوردیناسیون (۴) اتصال

۹- تعداد ایزومرهای فضایی $[\text{Co}(\text{en})(\text{gly})\text{Cl}_2]$ کدام است؟

- (۱) ۳ (۲) ۴ (۳) ۵ (۴) ۶

۱۰- در کدام یک از کمپلکس‌های زیر فلز مرکزی هیبرید d^2sp^3 دارد و کمپلکس پارامغناطیس است؟



۱۱ - ممان مغناطیسی کمپلکس‌های $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ و $[\text{WCl}_6]^{3-}$ به ترتیب برابر است با:

- (۱) ۳/۸ و ۵/۹ (۲) ۴/۸ و ۱/۷ (۳) ۵/۹ و ۲/۸ (۴) ۱/۷ و ۳/۸

۱۲ - خاصیت مغناطیسی ترکیب MnO در کدام گزینه درست است؟

- (۱) MnO به دلیل وجود پنج الکترون منفرد در Mn^{2+} پارامغناطیس است.
 (۲) به دلیل حوزهای اسپینی با جهت یکسان این گونه فرومغناطیس است.
 (۳) این گونه الکترون منفرد ندارد و دیامغناطیس است.
 (۴) به دلیل قطبش اسپین لیگاند پل جفت شدن آنتی فرومغناطیس بین دو مرکز فلزی مجاور دیده می‌شود.

۱۳ - دو ترکیب $\left[(\text{PR})_3\text{Pt} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array} \text{PtCl}_3 \right]$ و $\left[\text{Cl}(\text{R}_3\text{P})\text{Pt} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array} \text{Pt}(\text{PR})\text{Cl} \right]$ نسبت به هم چه

نوع ایزومری دارند؟

- (۱) کنفورماسیون (۲) کوئوردیناسیون (۳) پلیمریزاسیون (۴) محل کوئوردیناسیون

فصل یازدهم

پیوند در کمپلکس‌ها (نظریه‌های تشکیل پیوند در کمپلکس‌های فلزی)

برای توجیه خواص و ساختار ترکیبات کوئوردیناسیون، سه نظریه زیر مورد بررسی قرار می‌گیرند:

(۱) نظریه پیوند ظرفیت

(۲) نظریه میدان بلور

(۳) نظریه اوربیتال مولکولی

۱-۱۱ نظریه پیوند ظرفیت^۱ (VBT)

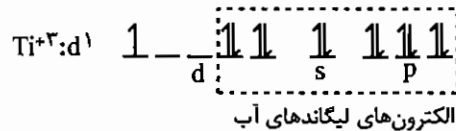
براساس این نظریه، در تشکیل کمپلکس، فلز به عنوان اسید لوویس و لیگاند به صورت باز لوویس عمل می‌کند. به عبارت دیگر لیگاندها یک جفت الکترون را از طریق پیوند کووالانسی کوئوردیناسی یا داتیو در اختیار فلز قرار می‌دهند.

تعداد اوربیتال‌هایی از فلز که توسط الکترون‌های لیگاند اشغال می‌شوند، تعیین کننده هیبریداسیون کمپلکس می‌باشند. در بررسی ساختار کمپلکس‌ها از طریق نظریه پیوند ظرفیت، دانستن خواص مغناطیسی الزامی است. بسته به آرایش الکترونی اتم مرکزی، عدد کوئوردیناسیون و ماهیت لیگاندها، ترازهای معینی از لایه ظرفیت اتم مرکزی (p, s یا d, s یا p, s یا d, s یا p, s یا d و گاهی f) و تعداد معینی از اوربیتال‌های این ترازها می‌توانند در هیبرید شدن و تشکیل پیوندهای سیگما با اوربیتال لیگاندها شرکت کنند و همان تعداد اوربیتال‌های هیبریدی به وجود آورند. از آنجا که اتم مرکزی در نقش اسید لوویس، از راه تشکیل پیوند داتیو به تعداد اوربیتال‌های هیبریدی خود، جفت الکترون از لیگاندها دریافت می‌کند و هر اوربیتال هیبریدی آن نمی‌تواند بیش از دو الکترون در خود جای دهد، بنابراین اوربیتال‌هایی که در هیبرید شدن شرکت می‌کند، ناگزیر باید خالی باشد در غیر این صورت ناپیوندی باقی می‌ماند. اوربیتال‌های تک الکترونی (نیمه پر) نیز نمی‌توانند در هیبرید شدن و تشکیل پیوندهای سیگما شرکت کنند. البته در موردهایی که این الکترون‌های

^۱-Valance Bond Theory

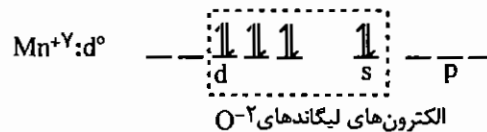
جفت نشده بتوانند با هم در اوربیتال‌های هم‌تراز جفت شوند یا به اوربیتال‌های تراز بالاتر ارتقا یابند، در آن صورت اوربیتال‌هایی که از این راه خالی می‌شوند، می‌توانند در هیبرید شدن و تشکیل پیوند سیگما شرکت کنند. مثال‌های زیر را در نظر بگیرید:

۱) پارامغناطیس $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



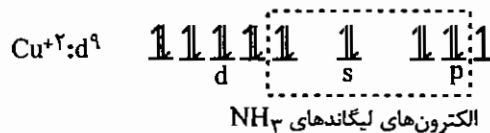
بر این اساس نوع هیبریداسیون d^2sp^3 و ساختار هشت وجهی است.

۲) دیامغناطیس $[\text{MnO}_4]^-$:



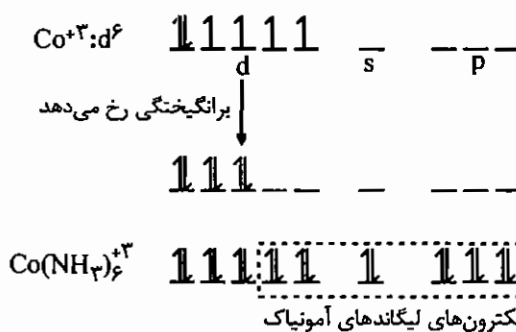
نوع هیبریداسیون d^3s و ساختار چهاروجهی است (سه اوربیتال d بین محوری تقارن یکسانی با سه اوربیتال p دارند پس d^3s مثل sp^3 چهاروجهی است).

۳) پارامغناطیس $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



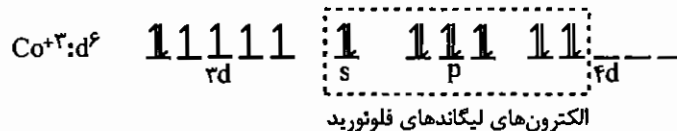
نوع هیبریداسیون dsp^2 و ساختار مسطح مربعی است.

۴) دیامغناطیس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



نوع هیبریداسیون d^2sp^3 و ساختار هشت وجهی است.

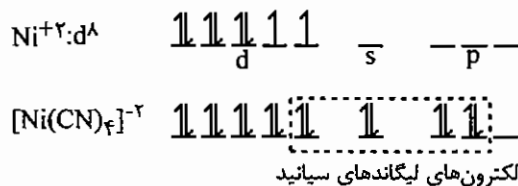
۵) پارامغناطیس $[\text{CoF}_6]^{3-}$:



نوع هیبریداسیون sp^3d^2 می‌باشد و کمپلکس هشت وجهی است.

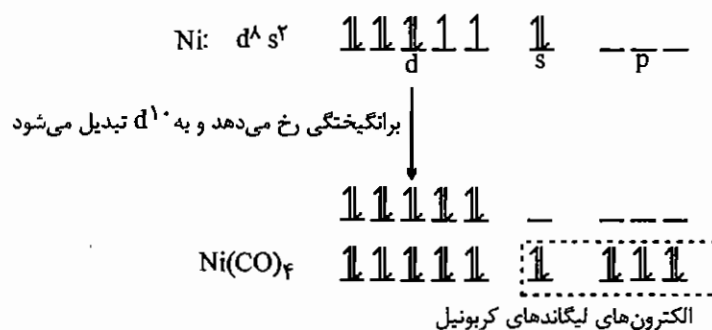
دو کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ و $[\text{CoF}_6]^{3-}$ به ترتیب دیامغناطیس و پارامغناطیس هستند. علت این است که در کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ، اتم مرکزی از اوربیتال‌های $3d$ برای تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی استفاده کرده است و کمپلکس را کمپلکس اوربیتال داخلی می‌نامند. اما در کمپلکس $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ، اتم مرکزی از اوربیتال‌های $4d$ جهت تشکیل اوربیتال‌های هیبریدی استفاده نموده و آن را کمپلکس اوربیتال خارجی می‌نامند.

۶) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$: دیامغناطیس



نوع هیبریداسیون dsp^2 می‌باشد و کمپلکس مسطح مربعی است.

۷) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ دیامغناطیس



نوع هیبریداسیون sp^3 می‌باشد و کمپلکس چهاروجهی است.

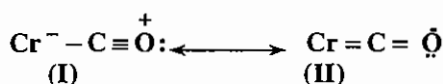
توضیح: به کمک نظریه پیوند ظرفیت می‌توان به سادگی ساختمان بسیاری از ترکیب‌های کربونیلی ساده و تک مولکولی را توضیح داد. برای مثال ساختار هشت‌وجهی و هیبرید d^2sp^3 در $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ و ساختار دو هرمی مثلثی و هیبرید dsp^3 در $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ توجیه می‌شود. در توجیه این نظریه چنین تصور می‌شود که در ترکیباتی که عدد اکسایش اتم مرکزی در آن‌ها پایین است، (+۱، ۰ و منفی)، الکترون‌های اوربیتال s اتم فلز در حالت پایه به اوربیتال‌های d منتقل می‌شود و اوربیتال‌های خالی s در تشکیل پیوند مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این حالت تحت تأثیر لیگاندهای CO الکترون‌های جفت نشده در اوربیتال‌های d نیز مجبور به جفت شدن می‌شوند.

در ساختارهای هشت‌وجهی لیگاندهایی نظیر CO ، CN^- و NO_2^- کمپلکس‌های اوربیتال داخلی (d^2sp^3) و لیگاندهایی نظیر I^- ، Br^- ، Cl^- و F^- کمپلکس‌های اوربیتال خارجی (هیبرید sp^3d^2) تشکیل می‌دهند. در کمپلکس‌های اوربیتال داخلی، لیگاند قادر به جفت کردن الکترون‌ها است، اما در کمپلکس‌های اوربیتال خارجی، لیگاند قدرت جفت کردن الکترون‌ها را ندارد.

۱-۱-۱۱ اصل الکترون‌وترالیتفه (خنثی بودن الکتریکی) و تشکیل پیوند π برگشتی

در نظریه پیوند ظرفیت، الکترون‌ها از لیگاند (به عنوان باز لوییس) به یون فلز (به عنوان اسید لوییس) داده می‌شوند و این امر سبب ایجاد بار قراردادی منفی بر روی فلز می‌شود که یکی از مشکلات آشکار این نظریه است. برای مثال در کمپلکس $[\text{CoI}_6]^{4-}$ شش لیگاند، ۱۲ الکترون با فلز به اشتراک می‌گذارند و منجر به ایجاد بار قراردادی -۶ بر روی فلز می‌شوند که تنها بخشی از آن توسط بار +۲ روی یون فلز واکنش دهنده (Co^{2+}) حذف می‌شود و کبالت از نظر بار قراردادی منفی می‌شود. اما پاولینگ نشان داد که فلزات به دو دلیل با چنین بار منفی نامساعدی روبرو نمی‌شوند. اول این‌که اتم الکترون‌دهنده لیگاند قاعداً از فلز مرکزی الکترون‌نگاتیوتر است و زوج الکترون خود را به طور کامل در اختیار فلز قرار نمی‌دهد و از تمرکز بار منفی روی فلز جلوگیری می‌کند. پاولینگ اظهار داشت کمپلکس‌ها زمانی پایدارترند که الکترون‌نگاتیوی لیگاند به گونه ای باشد که فلز به حالت خنثی برسد. به بیان دیگر لیگاندهایی که الکترون‌نگاتیویته بیشتری دارند، فلز مرکزی را در حالت خنثی نگاه می‌دارند و کمپلکس‌های پایدارتری تشکیل می‌دهند، این قاعده

تقریبی به عنوان اصل الکترونوترالیه شناخته شده است. برای مثال در کمپلکس $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ چهار مولکول آب به طور مؤثری بار $+2$ روی بریلیم را خنثی می کنند و باعث پایداری کمپلکس می شوند. در حالی که در کمپلکس $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ شش مولکول آب بار منفی زیادی به بریلیم می دهند و سبب ناپایداری کمپلکس می شوند. در کمپلکس $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بار یون Al^{3+} بهتر توسط مولکول آب خنثی می شود، اما در کمپلکس $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ به دلیل کافی نبودن الکترونگاتیویته اتم نیتروژن، تراکم بار منفی روی Al زیاد شده و کمپلکس ناپایدار می شود. به نظر می رسد که اصل الکترونوترالیه بیشتر در مورد کمپلکس هایی صادق باشد که به دلیل تجمع اضافی چگالی الکترون بر روی فلز ناپایدارند. هر چند که انرژی یونش اتم فلز با بالا رفتن بار مثبت آن افزایش می یابد، اما افزایش بار یون فلز سبب قوی تر شدن پیوند و پایداری کمپلکس می گردد و به همین دلیل می توان فلزات با عداد اکسایش بالا را در کمپلکس های اکسید و فلئورید مانند $[\text{CoF}_6]^{2-}$ ، $[\text{MnF}_6]^{2-}$ ، $[\text{RuF}_6]^{2-}$ و $[\text{MnO}_4]^-$ مشاهده نمود. در ترکیب های کربونیل، نیتروزیل و دیگر ترکیب های مشابه که در آن ها اتم فلز معمولاً عدد اکسایش پایینی دارد و به عنصری با الکترونگاتیویته نسبتاً کم متصل است، پیوند سیگما که در نتیجه دادن الکترون از لیگاند به اتم فلز تشکیل شده است به میزان زیادی چگالی الکترون را بر روی اتم فلز بالا می برد و سبب ناپایداری کمپلکس می شود. دلیل دیگر این است که فلز می تواند با تشکیل پیوند برگشتی یا رزونانس پیوند دوگانه جزئی، باعث کاهش چگالی الکترون در اطراف خود شود. برای مثال:



چگالی الکترون در اتم کروم به اتم اکسیژن به میزانی که شکل رزونانسی (II) در هیبرید رزونانسی سهیم باشد، جابه جا می شود. پیوند π برگشتی از طریق هم پوشانی اوربیتال های d اتم فلز با اوربیتال های لیگاند کربونیل تشکیل می شود و باعث جابه جایی چگالی الکترون از اتم فلز به گروه کربونیل و کاهش مرتبه پیوند $\text{C}-\text{O}$ می شود و بدین ترتیب از استقرار بار منفی بیش از حد روی فلز، ممانعت به عمل می آورد. در اثر تشکیل پیوند π از فلز به لیگاند، مرتبه پیوند $\text{Cr}-\text{C}$ افزایش و مرتبه پیوند $\text{C}-\text{O}$ کاهش می یابد. فرکانس ارتعاشی $\text{M}-\text{C}$ افزایش و فرکانس ارتعاشی $\text{C}-\text{O}$ کاهش می یابد. از دید نظریه پیوند ظرفیت، پیوند π بین اوربیتال d اتم کروم و اوربیتال p اتم کربن تشکیل می شود.

از دید نظریه اوربیتال مولکولی (MO)، پیوند π بین اوربیتال d اتم کروم و اوربیتال ضد پیوندی π^* لیگاند CO تشکیل می شود.

۱۱-۲ نظریه میدان بلور (CFT)

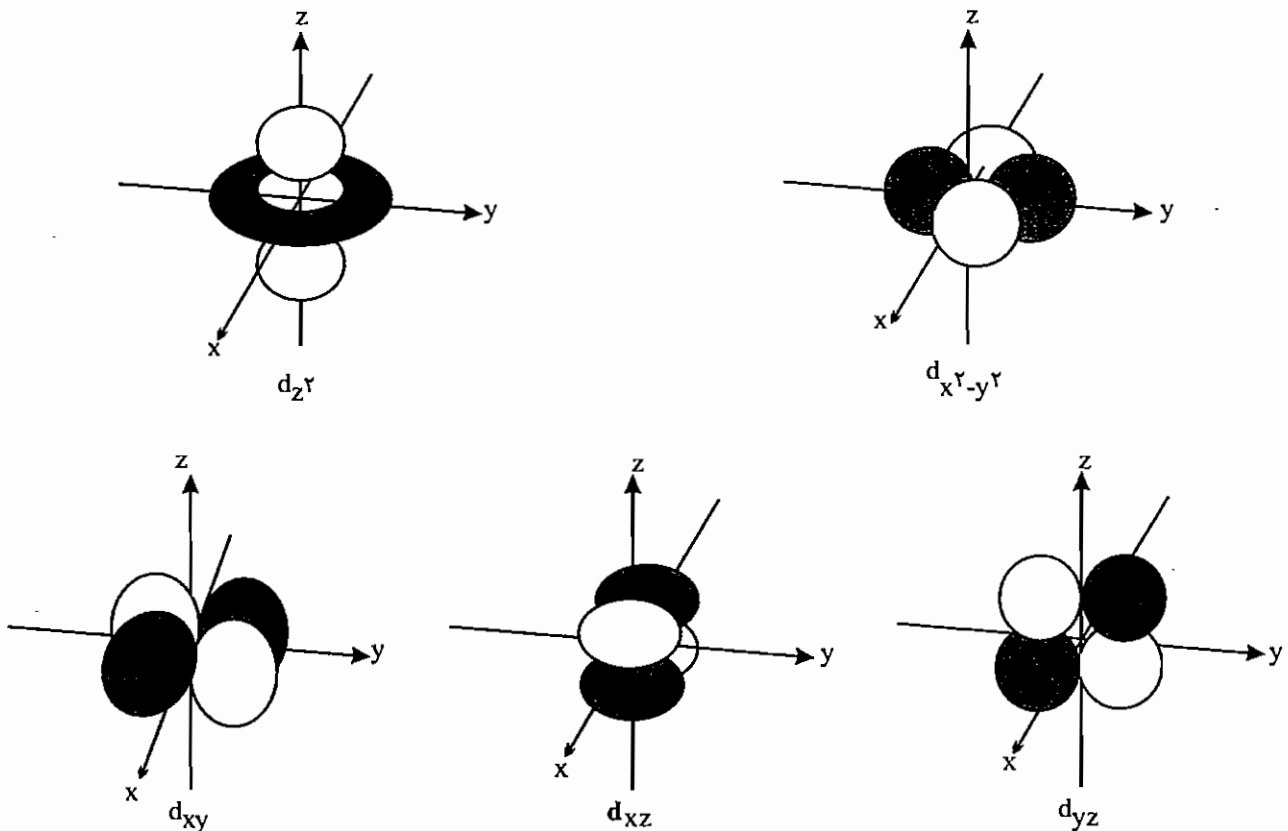
در این نظریه فلز به عنوان بار مثبت و لیگاندها به صورت بارهای نقطه ای منفی و پیوند فلز - لیگاند صد در صد یونی در نظر گرفته می شود (تنها نیروی بین فلز و لیگاندها، نیروی جاذبه الکترواستاتیک است).

در این نظریه بر خلاف نظریه پیوند ظرفیت، هیچ گونه هم پوشانی بین اوربیتال های اتم مرکزی و لیگاند انجام نمی شود. اما با نزدیک شدن لیگاندها به اتم مرکزی، میدان دافعه الکترو استاتیک منفی در مقابل الکترون های لایه ظرفیت اتم مرکزی ایجاد می شود که اصطلاحاً میدان بلور نامیده می شود.

۱۱-۲-۱ شکافتگی اوربیتال‌های d اتم مرکزی در میدان هشت وجهی

برای درک بهتر نظریه میدان بلور به بررسی موقعیت هندسی اوربیتال‌های d می‌پردازیم. اوربیتال‌های d بر حسب توزیع دانسیته الکترونی به دو دسته تقسیم می‌شوند:

- (۱) اوربیتال‌های d بین محوری شامل اوربیتال‌های d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} که در راستای نیم‌سازهای محورهای مختصات گسترش دارند.
- (۲) اوربیتال‌های d محوری شامل d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ که در راستای محورهای مختصات گسترش دارند.

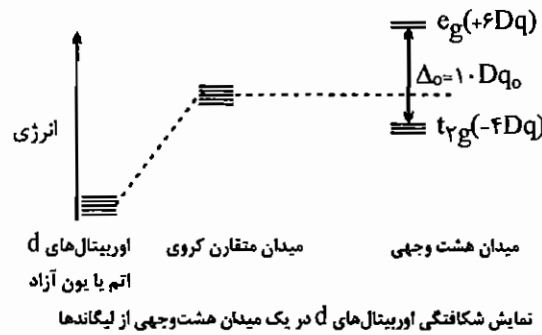


در یک اتم یا یون آزاد هر پنج اوربیتال d یک تراز معین، هم‌انرژی هستند. در یک میدان کروی، به دلیل دافعه متقابل میان بار منفی الکترون‌های اوربیتال d و این میدان منفی، انرژی هر پنج اوربیتال d افزایش می‌یابد (اما اوربیتال‌های d هم‌چنان هم‌تراز باقی می‌مانند چون تأثیر میدان کروی روی تمام اوربیتال‌های d یکسان است). اما در میدان‌های با تقارن پایین‌تر از تقارن کروی، اوربیتال‌های d شکافته می‌شوند.

برای مثال ساختار هشت‌وجهی را در نظر بگیرید. شش لیگاند در راستای محورهای x و $-x$ ، y و $-y$ ، z و $-z$ به اتم مرکزی نزدیک می‌شوند. بدین ترتیب اوربیتال‌های $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} که در راستای لیگاندها قرار دارند به شدت با لیگاندها برهم‌کنش داشته (برهم‌کنش سربه‌سر) و انرژی این دو اوربیتال به یک اندازه افزایش می‌یابد. اوربیتال‌های d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} چون بین لیگاندها قرار دارند (برهم‌کنش‌های جانبی) به میزان کمتری دفع می‌شوند و انرژی آن‌ها به یک میزان نسبت به میدان کروی کاهش می‌یابد.

در میدان هشت وجهی، اوربیتال‌های $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} را با نماد e_g و اوربیتال‌های d_{xy} ، d_{yz} و d_{xz} را با نماد t_{2g} نشان می‌دهند (e به معنای هم‌ترازی دوگانه و t به معنای هم‌ترازی سه گانه است).

میزان شکافتگی بین اوربیتال‌های e_g و t_{2g} را با کمیت Δ_0 یا $10Dq_0$ مشخص می‌کنند.



همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌کنید، انرژی دو اوربیتال e_g به اندازه $6Dq$ افزایش می‌یابد ($2 \times 6Dq = 12Dq$) و انرژی سه اوربیتال t_{2g} به میزان $-4Dq$ کاهش می‌یابد ($3 \times (-4Dq) = -12Dq$)، بدین ترتیب مرکز ثقل اوربیتال‌های d ثابت می‌ماند. یعنی مجموع ناپایداری و پایداری‌ها صفر است. با روش گفته شده، می‌توان شکافتگی اوربیتال‌های d را در سایر کمپلکس‌ها (با ساختارهای متفاوت) بررسی کرد.

۱۱-۲-۲ شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان چهار وجهی

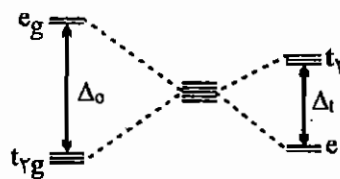
الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های چهاروجهی درست عکس الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان هشت وجهی است. با این تفاوت که اندیس g از t_{2g} و e_g حذف می‌شود، چون ساختار چهاروجهی مرکز تقارن ندارد. برای توجیه این شکافتگی، چهاروجهی را درون یک مکعب محاط می‌کنیم، بدین ترتیب اوربیتال‌های d_{xy} و d_{yz} ، d_{xz} که متوجه وسط یال‌های مکعب هستند، نسبت به اوربیتال‌های d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ که متوجه مراکز وجوه مکعب هستند، از لیگاندها دورترند و میزان دافعه‌ی آن‌ها با لیگاندها کمتر است و به همین دلیل انرژی آن‌ها کاهش می‌یابد.

میزان شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان چهار وجهی ($10 Dq_t$) به مراتب کوچک‌تر از میزان شکافتگی اوربیتال‌ها در میدان هشت وجهی است. زیرا تعداد لیگاندها در میدان چهاروجهی کمتر است و علاوه بر آن هیچ‌کدام از آن‌ها در راستای اوربیتال‌های d به اتم مرکزی نزدیک نمی‌شوند. رابطه بین Δ_o و Δ_t به صورت زیر است:

$$10 Dq_o = \frac{-9}{4} (10 Dq_t)$$

یا

$$\Delta_t = \frac{-4}{9} \Delta_o$$



۱۱-۲-۳ شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های مکعبی

میزان شکافتگی اوربیتال‌های d در یک کمپلکس مکعبی دو برابر میزان شکافتگی اوربیتال‌های d در یک کمپلکس چهاروجهی است چون در یک مکعب، دو ساختار چهاروجهی را می‌توان محاط کرد. بنابراین با فرض یکسان بودن اتم یا یون مرکزی و لیگاندها خواهیم داشت:

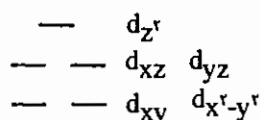
$$10 Dq_{\text{مکعبی}} = 2 \times (10 Dq_t) = 2 \times \frac{-4}{9} (10 Dq_o) = \frac{-8}{9} \Delta_o$$

$$\begin{array}{l} d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \text{ — — — } t_{2g} \\ d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \text{ — — — } e_g \end{array}$$

در میدان مکعبی بر خلاف چهاروجهی اندیس g حذف نمی‌شود، چون مکعب دارای مرکز تقارن است.

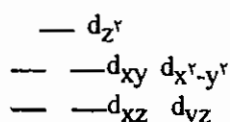
۱۱-۲-۴ شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان خطی

در میدان خطی اوربیتال محوری d_{z^2} با شدت زیادی با لیگاندها بر هم کنش دارد و دافعه‌ی زیاد بین اوربیتال و لیگاند باعث می‌شود اوربیتال d_{z^2} بیشتر از بقیه اوربیتال‌ها ناپایدار شود (به عبارتی دیگر اوربیتال‌ها d_{z^2} با لیگاندها بر هم کنش مستقیم یا سر به سر دارد). اوربیتال‌های d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ تقریباً هیچ بر هم‌کنشی با لیگاندها ندارند. ولی اوربیتال‌های d_{xz} و d_{yz} بر هم‌کنش جانبی با لیگاندها دارند. بدین ترتیب شکافتگی اوربیتال‌های d در گونه‌های خطی به شکل زیر است:



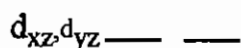
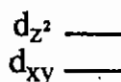
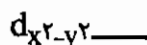
۱۱-۲-۵ شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان‌های دو هرمی مثلثی و دو هرمی پنج ضلعی:

گونه‌هایی مانند PCl_5 ، $[CdCl_5]^{3-}$ و $[CuCl_5]^{3-}$ ساختار دو هرمی مثلثی دارند (D_{3h}). در شکل زیر نحوه شکافتگی اوربیتال‌های d در این قبیل کمپلکس‌ها مشخص شده است (شکافتگی در میدان دوهرمی پنج ضلعی مشابه است):



۱۱-۲-۶ شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان مسطح مربعی

در کمپلکس مسطح مربعی، فقط اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ در راستای چهار لیگاند قرار دارد و به همین علت بیشترین دافعه و بالاترین انرژی را دارد. اوربیتال d_{xy} در صفحه لیگاندها (صفحه xy) قرار دارد و با آن‌ها زاویه 45° می‌سازد (به عبارتی بر هم کنش جانبی دارد). بنابراین نسبت به اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ در سطح انرژی پایین‌تری است. در سطح انرژی پایین‌تر از d_{xy} ، اوربیتال d_{z^2} قرار می‌گیرد که در صفحه لیگاندها قسمت دوناتی شکل آن متوجه لیگاندها است. اوربیتال‌های d_{yz} و d_{xz} پایین‌ترین سطح انرژی را دارند، چون هیچ برهم‌کنشی با لیگاندها ندارند.



شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان مسطح مربعی

میزان شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های مسطح مربعی از شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های هشت وجهی، تحت شرایط یکسان از نظر اتم مرکزی و لیگاند، بزرگ‌تر است و به تقریب $1.3\Delta_0$ می‌باشد.

۷-۲-۱۱ شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان هرم با قاعده مربع:

شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های هرم با قاعده مربعی مانند $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ به صورت زیر است:

$$d_{x^2-y^2} \text{ — — —}$$

$$d_{z^2} \text{ — — —}$$

$$d_{xy} \text{ — — —}$$

$$d_{xz}, d_{yz} \text{ — — — — —}$$

شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان هرم با قاعده مربعی

۸-۲-۱۱ شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان منشور مثلثی (ML_6)

شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان منشور مثلثی به صورت زیر است:

$$d_{xz}, d_{yz} \text{ — — — — —}$$

$$d_{z^2} \text{ — — —}$$

$$d_{xy}, d_{x^2-y^2} \text{ — — — — —}$$

۹-۲-۱۱ شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان ضد منشور مربعی (ML_8)

اگر در یک مکعب، چهار لیگاند صفحه بالایی را حول محور z نسبت به صفحه پایینی به اندازه 45° بچرخانیم، ضد منشور مربعی (با تقارن D_{4d}) حاصل می‌شود. الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d در ضد منشور مربعی به صورت زیر است:

$$d_{xz}, d_{yz} \text{ — — — — —}$$

$$d_{xy}, d_{x^2-y^2} \text{ — — — — —}$$

$$d_{z^2} \text{ — — —}$$

۱۰-۲-۱۱ شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان بیست وجهی (ML_{12})

در این میدان شکافتگی وجود ندارد و مانند میدان کروی هر پنج اوربیتال d، هم‌تراز هستند. گروه نقطه‌ای بیست وجهی I_h است.

هم‌ترازی اوربیتال‌های d در میدان بیست وجهی

مثال: در مولکول با فرمول ML_5 و تقارن D_{5h} کدام اوربیتال پایدارتر است؟

حل: منظور کمپلکس پنج ضلعی مسطح است که شکافتگی اوربیتال‌های d در آن به صورت زیر است:

$$d_{xy}, d_{x^2-y^2} \text{ — — — — —}$$

$$d_{z^2} \text{ — — —}$$

$$d_{xz}, d_{yz} \text{ — — — — —}$$

بنابراین پایدارترین اوربیتال‌ها d_{xz} و d_{yz} هستند.

نکته: هرچه تقارن بیشتر باشد، انتظار می‌رود تعداد سطوح شکافتگی کمتر شود. به عبارت دیگر، در مقایسه شکافتگی اوربیتال‌های d در دو میدان، امکان ندارد گونه‌ای که تقارن کمتری دارد، تعداد سطوح ناشی از شکافتگی آن کمتر باشد. (البته ممکن است مساوی باشد).

مثال: در ساختار هرم با قاعده مربعی، هیبریداسیون و نوع اوربیتال‌های d شرکت کننده کدام است؟

$$(d_{z^2}), dsp^2 \quad (۱) \quad (d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) \text{ و } d^2sp^3 \quad (۲)$$

$$(d_{x^2-y^2}), dsp^2 \quad (۳) \quad (d_{xy}) \text{ و } dsp^3 \quad (۴)$$

حل: گزینه «۳» صحیح است. $d_{x^2-y^2}$ ناپایدارترین اوربیتال d در میدان هرم با قاعده مربعی است.

مثال: در هیبرید dsp^3 با ساختار دو هرمی مثلثی، کدام اوربیتال d در هیبرید شرکت می‌کند؟

$$d_{yz} \quad (۴) \quad d_{z^2} \quad (۳) \quad d_{xz} \quad (۲) \quad d_{x^2-y^2} \quad (۱)$$

حل: گزینه «۳» صحیح است. d_{z^2} ناپایدارترین اوربیتال است و در هیبرید شرکت می‌کند.

۱۱-۳ انرژی پایداری میدان بلور (CFSE)

اوربیتال‌های d در یک یون آزاد و گازی هم‌تراز هستند، اما در یک محیط شیمیایی، بسته به تقارن میدان احاطه کننده شکافته می‌شوند. برای مثال در میدان هشت وجهی هر الکترون که وارد اوربیتال‌های t_{2g} می‌شود، به میزان $4Dq$ انرژی را کاهش می‌دهد و الکترونی که وارد اوربیتال‌های e_g می‌شود، به اندازه $6Dq$ انرژی را افزایش می‌دهد. مجموع انرژی‌های پایداری و ناپایداری همه الکترون‌ها، انرژی پایداری میدان بلور (لیگاند) نامیده می‌شود. این انرژی را با نمادهای $CFSE^T$ و $LFSE^F$ مشخص می‌کنند. (لازم به ذکر است که در اوربیتال‌های هم‌تراز قاعده هوند رعایت می‌شود).

برای مثال در میدان هشت وجهی انرژی پایداری میدان بلور در آرایش‌های d^1 ، d^2 و d^3 به ترتیب زیر است:

$$d^1: t_{2g}^1 \Rightarrow CFSE = -4Dq$$

$$d^2: t_{2g}^2 \Rightarrow CFSE = -8Dq$$

$$d^3: t_{2g}^3 \Rightarrow CFSE = -12Dq$$

در آرایش الکترونی d^4 در میدان هشت وجهی، الکترون چهارم دو مکان در اختیار دارد، یا می‌تواند در سطح t_{2g} زوج شود و یا این که با کسب انرژی Δ_0 به سطح e_g برود. برای جفت شدن در سطح t_{2g} ، الکترون باید به انرژی زوج شدن (Pairing energy) که با نماد P مشخص می‌شود، غلبه کند. چنانچه الکترون به سطح e_g برود، این حالت را پر اسپین (High Spin) گویند و اگر الکترون در سطح t_{2g} جفت شود، این حالت را کم اسپین (Low Spin) می‌گویند.

^T - Crystal Field Stabilization Energy

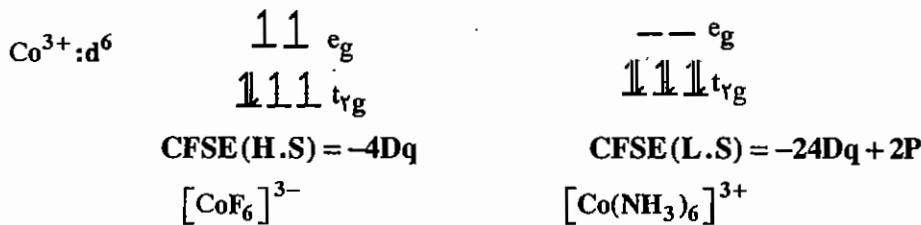
^F - Ligand Field Stabilization Energy

انتخاب حالات کم اسپین یا پراسپین به انرژی‌های زوج شدن و مقدار Δ_0 وابسته است، اگر Δ_0 کم‌تر از P باشد، الکترون چهارم ترجیح می‌دهد انرژی کمتر Δ_0 را کسب کند و به سطح e_g برود. اما اگر Δ_0 بیش از P باشد، الکترون چهارم ترجیح می‌دهد در سطح t_{2g} زوج شود.

نکته: فقط در حالت کم اسپین مقدار P گزارش می‌شود. تعداد P نیز از اختلاف تعداد الکترون‌های زوج شده در حالات کم اسپین و پراسپین به دست می‌آید.

مثال: با توجه به این که کمپلکس $[\text{CoF}_6]^{3-}$ پراسپین و کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ کم اسپین است، مقادیر CFSE آن‌ها را محاسبه کنید.

حل:



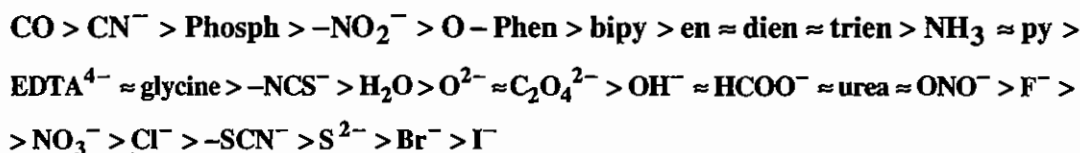
در میدان چهاروجهی برهم کنش اوربیتال‌ها با لیگاندها جانبی است، به همین علت مقدار شکافتگی کوچک است. به طوری که همواره Δ_t کم‌تر از P می‌باشد. به عبارت دیگر همه کمپلکس‌های چهاروجهی، پراسپین هستند. بنابراین در انرژی پایداری میدان بلور آرایش‌های چهاروجهی، کمیت P وجود ندارد.

۱۱-۳-۱ عوامل مؤثر بر میزان $10Dq$

الف) نوع لیگاند

نوع لیگاند در اندازه شکافتگی مؤثر است. لیگاندهای قوی قدرت میدان زیادی دارند و مقدار شکافتگی ناشی از آن‌ها زیاد است. قدرت لیگاندها را در ترتیبی به نام سری اسپکتروشیمیایی مرتب کرده‌اند.

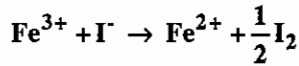
لیگاندهایی که در صدر سری اسپکتروشیمیایی قرار دارند، کمپلکس‌های کم اسپین ایجاد می‌کنند و لیگاندهایی که در پایین این سری واقع شده‌اند، برای فلزات واسطه سری اول با عدد اکسایش پایین، کمپلکس‌های پراسپین ایجاد می‌کنند. سری اسپکتروشیمیایی به صورت زیر است:



ب) نوع یون فلزی و عدد اکسایش آن

چنانچه یون فلزی از فلزات سری دوم و سوم واسطه باشد، همه کمپلکس‌های آن در میدان هشت‌وجهی کم اسپین است. هر قدر عدد اکسایش فلزات واسطه سری اول بالاتر باشد، مقدار Δ_0 آن‌ها بیشتر است و تمایل به آرایش کم اسپین بیشتر است. برای مثال بیشتر کمپلکس‌های هشت وجهی Co^{+2} ، پراسپین هستند. و همه کمپلکس‌های Co^{+3} در میدان هشت وجهی، کم اسپین هستند به جز کمپلکس $[\text{CoF}_6]^{3-}$ که پراسپین است. (گونه $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ناپایدار است. علت این است که Co^{3+} اکسنده قوی است و

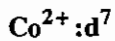
H_2O هم کاهنده نسبتاً خوبی است. این دوگونه در کنار هم واکنش اکسایش - کاهش انجام می‌دهند که طی این فرآیند Co^{3+} به Co^{2+} تبدیل می‌شود. گونه $[FeI_6]^{3-}$ به همین دلیل ناپایدار است.



مثال: مقدار CFSE کمپلکس $[CoCl_4]^{2-}$ کدام است؟

(۱) $-12Dq_0$ (۲) $-8Dq_0$ (۳) $-5.33Dq_0$ (۴) $-12Dq_t + 2P$

حل: گزینه «۳» صحیح است.



$$CFSE = -12Dq_t = -12\left(\frac{4}{9}Dq_0\right) = -5.33Dq_0$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \uparrow t_g \\ \uparrow \uparrow e \end{array}$$

مثال: ترتیب قدرت لیگاندها برای ایجاد شکافتگی در اوربیتال‌های d در کدام گزینه صحیح است؟

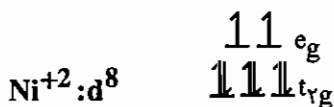


حل: گزینه «۱» صحیح است. به سری اسپکتروشیمیایی مراجعه شود.

مثال: انرژی پایداری میدان بلور $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ کدام است؟

(۱) $-18Dq + 3P$ (۲) $-18Dq + 2P$ (۳) $-12Dq + 3P$ (۴) $-12Dq$

حل: گزینه «۴» صحیح است.



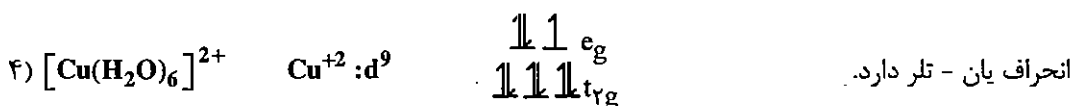
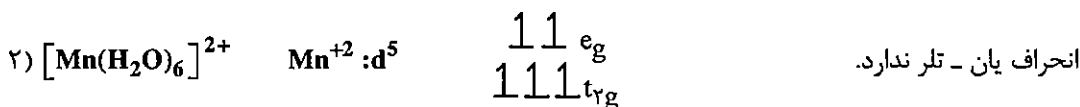
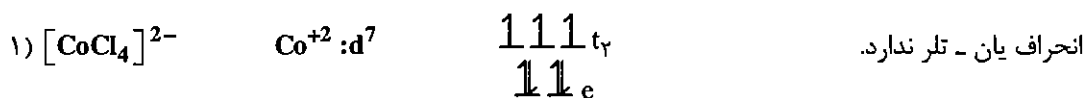
$$CFSE = 6(-4Dq) + 2(+6Dq) = -12Dq$$

چون در میدان هشت وجهی، آرایش d^8 کم‌اسپین و پراسپین یکسان است، بنابراین انرژی زوج شدن در آرایش d^8 وجود ندارد.

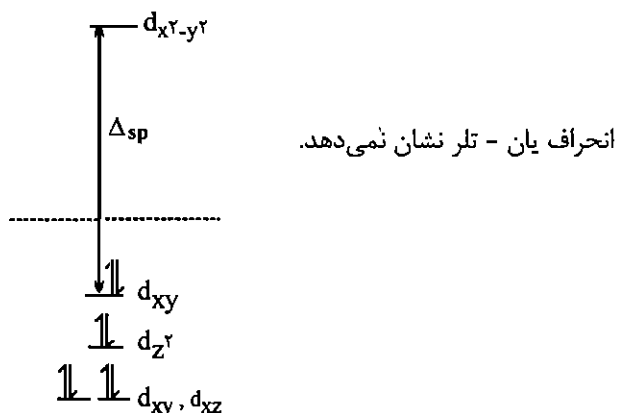
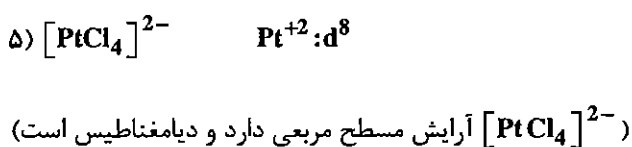
۱۱-۴ اثر یان - تلمر

چنانچه در یک آرایش الکترونی تعداد الکترون‌های منفرد کمتر از تعداد سطوح هم‌تراز باشد، مولکول دچار واپیچش می‌شود. این واپیچش سبب پایدار شدن مولکول می‌شود. این اثر را اصطلاحاً اثر یان - تلمر می‌گویند.

حل: کدامیک از کمپلکس‌های زیر انحراف یان - تله را نشان می‌دهند؟



(در سطح e_g یک الکترون فرد و دو سطح هم‌تراز)



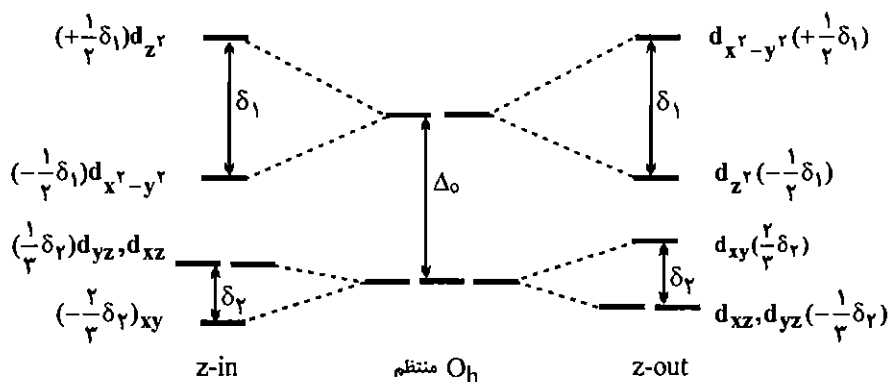
همواره $\Delta_{sp} > P$ است. بنابراین هیچ الکترونی در آرایش d^8 وارد اوربیتال ضدپیوندی $d_{x^2-y^2}$ نمی‌شود.

۱-۴-۱۱ تأثیر انحراف یان - تله روی شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان هشت وجهی

در کمپلکس‌های هشت وجهی انحراف یان - تله به دو صورت مشاهده می‌شود:

- (۱) کشیدگی روی محور z ($z - \text{out}$) (۲) فشردگی روی محور z ($z - \text{in}$)

اثر یان - تله باعث ایجاد انحراف تتراگونالی در کمپلکس‌های هشت وجهی می‌شود. در اثر این وابیچش هم‌ترازی اوربیتال‌های e_g و t_{2g} از بین رفته و شکافتگی ایجاد می‌شود و تقارن کمپلکس هشت وجهی (منتظم) از O_h به D_{4h} تغییر می‌یابد. با وابیچش‌های $z - \text{in}$ و $z - \text{out}$ شکافتگی اوربیتال‌های d به صورت زیر تغییر می‌کند.

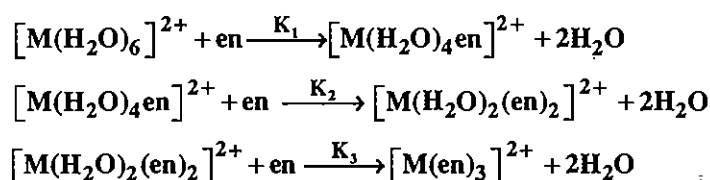


همان‌طور که در نمودار بالا مشاهده می‌کنید: $\Delta_o \gg \delta_1 \gg \delta_2$ است. به همین دلیل انحراف یان - تدر در سطح e_g بسیار مهم‌تر و بیشتر از سطح t_{2g} است.

در کمپلکس‌های هشت وجهی انحراف به صورت $z-in$ یا $z-out$ مشاهده می‌شود. انتخاب حالات $z-in$ و $z-out$ به انرژی این حالات وابسته است. هر حالتی که انرژی کمتری داشته باشد، انتخاب می‌شود. چنانچه دو انحراف $z-in$ و $z-out$ انرژی یکسانی داشته باشند به طور معمول انحراف $z-out$ به دلایل فضایی انتخاب می‌شود.

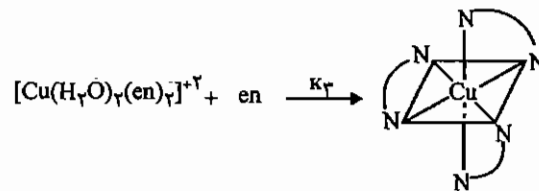
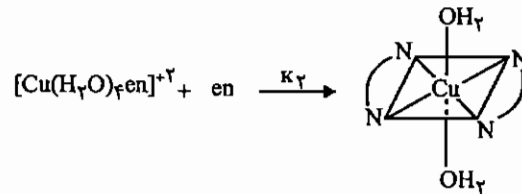
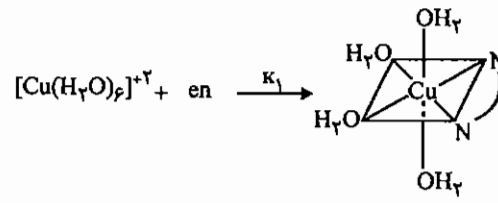
۱۱-۵ اثر کی لیت

لیگندهای کی لیت دهنده سبب پایداری کمپلکس می‌شوند، به همین دلیل ثابت تعادل واکنش‌هایی که به تشکیل کی لیت منتهی می‌شوند، نسبتاً زیاد است. این پایداری اضافی اثر کی لیت نام دارد. مهم‌ترین دلیل این پایداری، افزایش آنتروپی است.



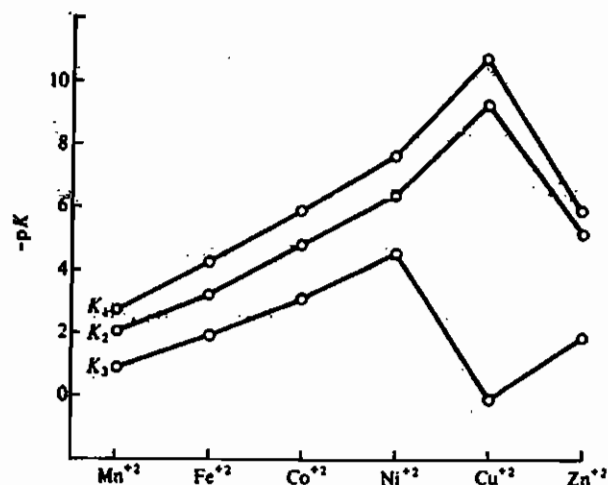
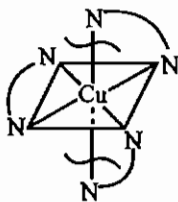
در رابطه ترمودینامیکی $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ، ΔH به قدرت پیوند وابسته است. در معادلات فوق در هر واکنش دو لیگاند آب توسط یک لیگاند en جابه‌جا شده‌اند. چون قدرت پیوند فلز - نیتروژن اختلاف زیادی با قدرت پیوند فلز - اکسیژن ندارد، ΔH در این واکنش‌ها تأثیر چندانی روی ΔG ندارد. اما با توجه به این‌که در واکنش‌های داده شده، تعداد ذرات محصول از مواد اولیه بیشتر شده است آنتروپی افزایش می‌یابد. با افزایش آنتروپی (ΔS) افزایش و ΔG کاهش می‌یابد.

در کمپلکس $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ که واپیچش یان-تدر شدیدی دارد، مقدار K_3 بسیار کوچک است، چون $[Cu(en)_3]^{2+}$ به دلیل کشش حلقه نمی‌تواند واپیچش یان - تدر نشان دهد.



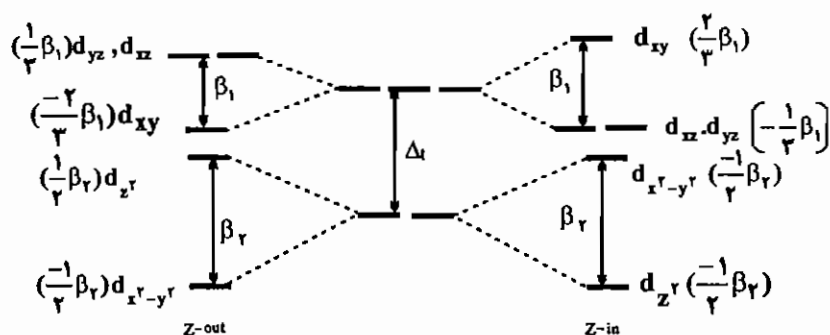
ترتیب ثابت‌های تعادل برای همه یون‌های M^{2+} سری اول واسطه به صورت $K_1 > K_2 > K_3$ است. چون تعداد مولکول‌های آب که جانشین می‌شوند، در مرحله اول بیشتر است، K_1 بزرگ‌تر است.

در کمپلکس $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ با انحراف شدید یان - تِلر $z\text{-out}$ مواجه هستیم. در $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ می‌خواهد پایداری ناشی از یان - تِلر را به دست آورد. اما حلقه‌های کی لیت مانع هستند (در حقیقت انحراف یان - تِلر $z\text{-out}$ سبب شکستگی پیوند در کمپلکس $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ می‌شود). به همین دلیل $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ ناپایدار است و به همین علت، افت شدیدی در K_3 مربوط به Cu^{2+} دیده می‌شود.

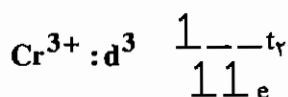


۱-۵-۱۱ انحراف یان - تدر در کمپلکس‌های چهار وجهی

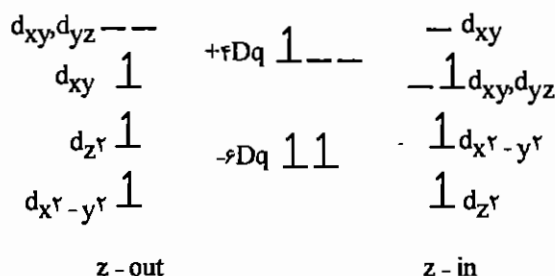
در کمپلکس‌های چهار وجهی هم، انحراف یان - تدر به صورت $z-in$ یا $z-out$ مشاهده می‌شود. در کمپلکس‌های چهار وجهی واپیچش یان - تدر سبب کاهش تقارن از T_d به D_{2d} می‌شود (مانند $[NiCl_4]^{2-}$) برخلاف کمپلکس‌های هشت وجهی در چهار وجهی‌ها، کشیدگی روی محور $z-out$ ، اوربیتال‌های d_{yz} ، d_{xz} و d_{z^2} را ناپایدار می‌کند و فشردگی روی محور $z-in$ ، اوربیتال‌های d_{yz} ، d_{xz} و d_{z^2} را پایدار می‌کند.



مثال: آیا کمپلکس $[CrCl_4]^-$ واپیچش یان - تدر نشان می‌دهد؟ نوع واپیچش را مشخص کنید.



انحراف یان - تدر دارد.



$$z-out: CFSE = -8Dq + \frac{1}{2}\beta_2 - \frac{1}{2}\beta_2 - \frac{2}{3}\beta_1 = -8Dq - \frac{2}{3}\beta_1$$

$$z-in: CFSE = -8Dq + \frac{1}{2}\beta_2 - \frac{1}{2}\beta_2 - \frac{1}{3}\beta_1 = -8Dq - \frac{1}{3}\beta_1$$

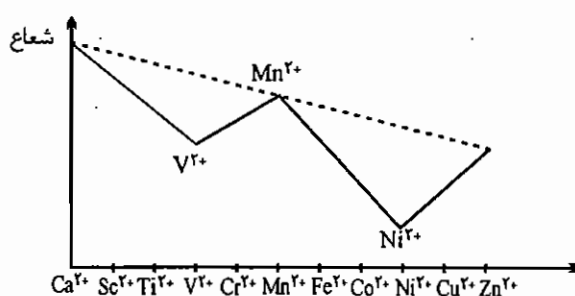
واپیچش $z-out$ انتخاب می‌شود چون انرژی کمتری دارد.

۱-۱۱-۶ شواهد تجربی نظریه میدان بلور

۱) طیف‌های الکترونی: جهش‌های الکترونی $d-d$ کمپلکس‌های فلزات واسطه که در بسیار از مواد منجر به تنوع رنگ در این کمپلکس‌ها می‌شوند، از جمله شواهد تجربی شکافتگی اوربیتال‌های d هستند (در حالی که ترکیب‌های فلزهای گروه اصلی عمدتاً بی‌رنگ هستند). نور سفید گستره‌ای از رنگ‌های متفاوت را در بر می‌گیرد. برای مثال کمپلکس‌های پارامغناطیس $[CoF_6]^{3-}$ و $[Co(H_2O)_3F_3]$ آبی رنگ هستند. در حالی که کمپلکس‌های $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ، $[Co(en)_3]^{3+}$ ، $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ و $[Co(CN)_6]^{3-}$ به رنگ زرد نارنجی تا زرد روشن هستند. با توجه به این‌که یون فلز مرکزی در تمام این کمپلکس‌ها یکسان است

(Co^{3+}) و تفاوت در نوع لیگاندها است، مقدار $10Dq$ به ماهیت لیگاندها بستگی دارد. لیگاندهای F^- و H_2O لیگاندهای ضعیفی هستند و در پایین سری اسپکتروشیمیایی قرار دارند. مقدار $10Dq$ در کمپلکس مرتبط با آن‌ها کم است. بنابراین در ضمن جهش الکترونی $d-d$ ، فرکانس‌های پایین‌تر، یعنی قسمت زرد یا نارنجی طیف را جذب می‌کنند و به رنگ مکمل آبی دیده می‌شوند. اما لیگاندهای NH_3 ، en و NO_2^- لیگاندهای قوی‌تری هستند. مقدار $10Dq$ مربوط به کمپلکس آن‌ها زیاد است و جهش الکترونی $d-d$ در آن‌ها با جذب قسمت آبی طیف که انرژی بیشتری دارد همراه است و کمپلکس به رنگ نارنجی یا زرد به نظر می‌رسد.

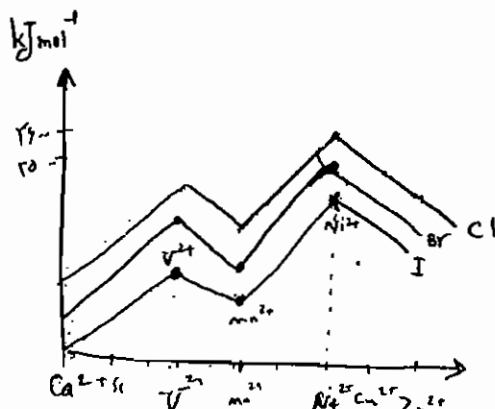
(۲) شعاع یونی: در هر دوره از جدول تناوبی انتظار می‌رود از چپ به راست با افزایش عدد اتمی و بار مؤثر هسته، شعاع یون‌ها کاهش یابد. برای مثال از Ca^{2+} به سمت Zn^{2+} شعاع یونی کاهش می‌یابد. اما یون‌های هگزا اکوا دو ظرفیتی فلزات واسطه به طور کامل از این روند تبعیت نمی‌کنند.



نمودار شعاع یون‌های دو ظرفیتی فلزات واسطه سری اول (Zn^{+2} , Ca^{+2}) در میدان هشت وجهی

طبق نمودار فوق یون Ca^{2+} بالاترین شعاع و یون Ni^{2+} کمترین شعاع یونی را دارند. در یون‌های هگزا اکوا Ca^{2+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} توزیع ابر الکترونی d در اطراف یون فلز کروی است. زیرا همه اوربیتال‌های d یا خالی هستند و یا به طور یکسان اشغال شده‌اند. به همین دلیل شعاع یونی آن‌ها بزرگ‌تر است. در یون Ti^{2+} با آرایش الکترونی d^2 بار منفی الکترون‌های d در بخش‌هایی از فضا تمرکز یافته است که از محورهای فلز - لیگاند فاصله دارد (اوربیتال‌های t_{2g} بین لیگاندها قرار دارند) ($d^2 : t_{2g}^2 e_g^0$). بنابراین لیگاندها نسبت به توزیع کروی الکترون‌های d ، بیشتر به طرف یون فلز مرکزی کشیده می‌شوند و این امر باعث می‌شود که شعاع یون فلز از آنچه برای یک یون هم الکترون فرضی کروی (یون در حالت گازی) انتظار می‌رود، کوچک‌تر باشد. به عبارت دیگر هر قدر دانسیته الکترون در اوربیتال‌های t_{2g} که بین محوری هستند، افزایش یابد، شعاع کوچک‌تر می‌شود. ولی با ورود الکترون به اوربیتال‌های محوری e_g ، شعاع افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر هرچه CFSE بیشتر می‌شود شعاع یونی کاهش می‌یابد (و اختلاف آن با خط نقطه چین که فقط تاثیر بار مؤثر هسته را نشان می‌دهد بیشتر می‌شود).

(۳) اثرهای انرژی شبکه: منحنی انرژی شبکه در دی‌هالیدها از CaX_2 تا ZnX_2 را در نظر بگیرید. با توجه به این که از یون Ca^{2+} تا یون Zn^{2+} با افزایش بار مؤثر هسته، کاهش تدریجی شعاع یونی انتظار می‌رود، افزایش تدریجی و یکنواخت انرژی شبکه نیز (باکم شدن فاصله کاتیون و آنیون در شبکه بلور) مورد انتظار است.



اما بررسی‌های تجربی از جمله اندازه‌گیری انرژی شبکه بلور چنین روندی را نشان نمی‌دهد و همان طور که در شکل بالا مشاهده می‌شود، منحنی یکنواختی به دست نمی‌آید.

تنها یون‌های Ca^{2+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} که CFSE مربوط به آن‌ها صفر است، بر روی منحنی که تقریباً خط راست است (منحنی خط‌چین) قرار می‌گیرند و یون‌های دیگر که CFSE غیر صفر دارند از این منحنی انحراف نشان می‌دهند. این انحراف در ناحیه V^{2+} و Ni^{2+} که بیشترین مقدار CFSE را در میدان هشت وجهی ضعیف دارند، به حداکثر می‌رسد. بنابراین اختلاف بین مقدار پیش‌بینی شده (بر اساس معادله بورن - لاندو) که با خط چین مشخص شده است و مقدار تجربی (خط پر) می‌تواند به CFSE یون فلز نسبت داده شود.

۷-۱۱ تئوری اوربیتال مولکولی

نظریه میدان بلور در بعضی موارد ناقص است. برای مثال نقش پیوند کووالانسی را در نظر نمی‌گیرد. در نظریه کامل‌تر اوربیتال مولکولی خصلت کووالانسی پیوند فلز - لیگاند نیز در نظر گرفته می‌شود.

برای بررسی تئوری اوربیتال مولکولی ابتدا اوربیتال‌های گروه لیگاند (LGO یا SALC) را تعریف می‌کنیم. به اوربیتال‌هایی از لیگاند که از لحاظ تقارنی برای هم‌پوشانی با اوربیتال‌های فلز مرکزی مناسب باشند، اوربیتال‌های گروه لیگاند گویند. LGO در واقع ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی لیگاند است. برای تشکیل اوربیتال‌های خطی منطبق بر تقارن (SALC) لیگاندها (که در واقع یک تابع موج است)، ابتدا همه اوربیتال‌های شرکت‌کننده هیبریدی فلز را مشخص می‌کنیم، سپس با توجه به میدان لیگاند، برهم‌کنش هر اوربیتال فلزی را با لیگاندها در نظر می‌گیریم. در این بررسی فقط پیوند σ در نظر گرفته می‌شود و پس از به دست آوردن تابع حتماً باید تابع موج را نرمالیزه کرد (یعنی ضریب نرمالیزاسیون را در تابع موج ضرب کنیم).

اگر تابعی به صورت $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_n\Psi_n$ تعریف شود، ضریب نرمالیزاسیون عبارتست از:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_n^2}}$$

مثال: با در نظر گرفتن پیوند سیگما، همه SALCهای آرایش ML_4 مسطح مربعی را به دست آورید (فقط پیوند سیگما را در نظر بگیرید).

حل: برای به دست آوردن SALC ها به ترتیب زیر عمل می کنیم:

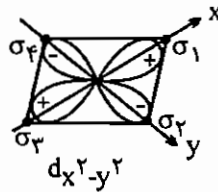
(۱) هیبریداسیون و اوربیتال های شرکت کننده هیبریدی فلز را مشخص می کنیم:

$$dsp^2 = d_{x^2-y^2}, p_x, p_y, s$$

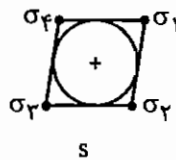
(فقط اوربیتال های هیبریدی در پیوند سیگما SALC ها کاربرد دارند)

(۲) با در نظر گرفتن این که پیوند σ از هم پوشانی سر به سر ایجاد می شود و بررسی برهم کنش لیگاند با اوربیتال هیبریدی، تابع موج مربوطه را مشخص می کنیم و آن را نرمالیزه می کنیم.

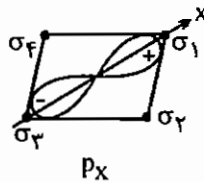
$$\Psi_{d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{\sqrt{4}}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$



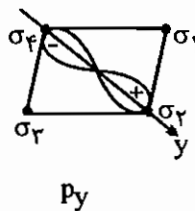
$$\Psi_s = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$



$$\Psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$$



$$\Psi_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$$



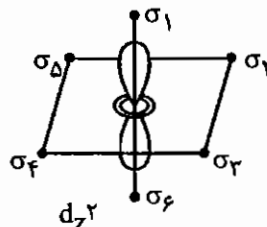
مثال: اوربیتال های گروه لیگاند در گونه ML_6 هشت وجهی را به دست آورید.

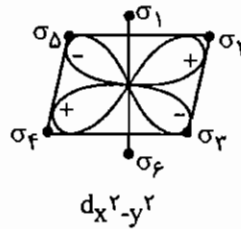
$$d^2sp^3 = d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$$

حل:

توجه کنید لپ های روی محور z در اوربیتال d_{z^2} بسیار کشیده است. به همین علت در SALC مربوط به d_{z^2} هم پوشانی لیگاندهای روی محور z دو برابر هم پوشانی سطح دونات مانند لیگاندهای صفحه xy است.

$$\Psi_{d_{z^2}} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_1 + 2\sigma_6 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5)$$





$$\psi_{d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{2}(\sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5)$$

به همین ترتیب می‌توان اوربیتال‌های گروه لیگاند زیر را به دست آورد:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

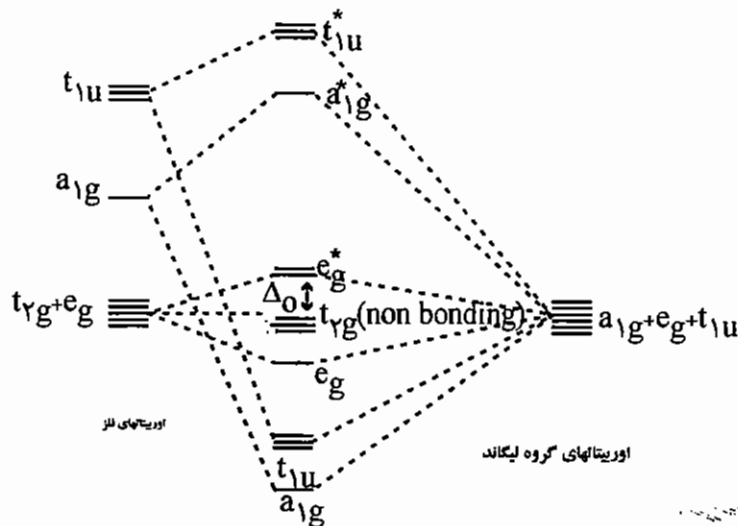
$$\psi_{p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_6)$$

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\psi_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_5)$$

در هشت وجهی SALC های مربوط به p_x ، p_y و p_z را با نماد t_{1u} و SALC های مربوط به اوربیتال‌های d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ با نماد e_g و SALC مربوط به s را با نماد a_{1g} مشخص می‌کنند.

برای رسم نمودار اوربیتال مولکولی کمپلکس‌های هشت وجهی، اوربیتال‌های لایه ظرفیت فلز یعنی پنج اوربیتال d و یک اوربیتال s و سه اوربیتال p را در نظر می‌گیرند. شش SALC مربوط به لیگاند که تقارن یکسانی با شش اوربیتال فلز دارند، در هم‌پوشانی شرکت می‌کنند. چون لیگاندها گونه‌های الکترونگاتیوتری هستند، سطح انرژی آن‌ها در نمودار اوربیتال مولکولی پایین‌تر است. در کمپلکس‌های هشت وجهی، سه اوربیتال p با نماد t_{1u} ، یک اوربیتال s با نماد a_{1g} و پنج اوربیتال d با نمادهای e_g ، t_{2g} مشخص می‌شوند.

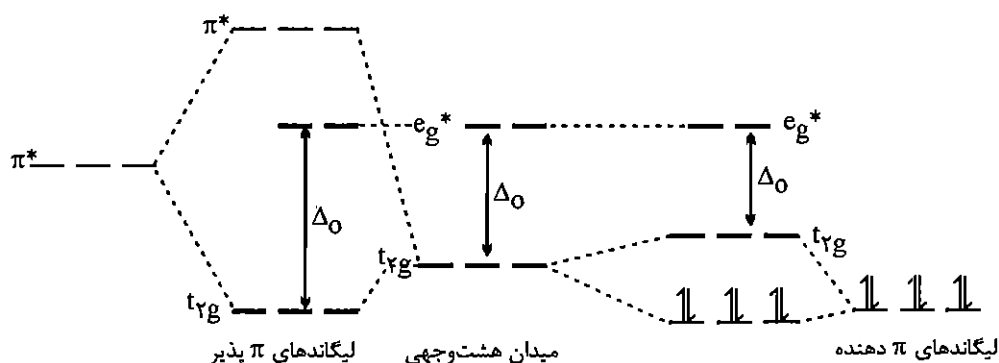


در نمودار اوربیتال مولکولی فوق فاصله t_{2g} تا e_g^* ، Dq یا Δ_0 می‌باشد.

۸-۱۱ تأثیر پیوند π در کمپلکس‌های هشت‌وجهی

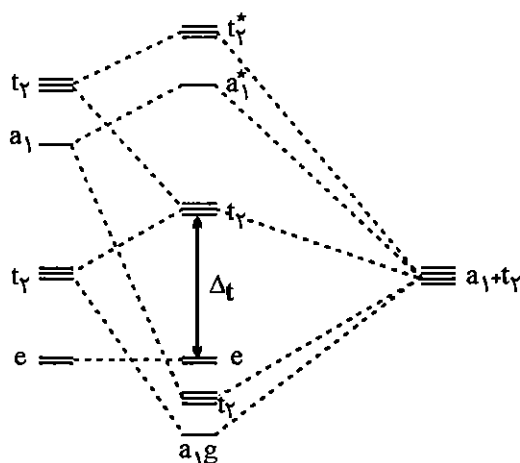
لیگاندهایی که اوربیتال‌های π پر دارند، لیگاندهای دهنده π نامیده می‌شوند (π -donor) از این دسته می‌توان لیگاندهایی مانند OH^- ، O^{2-} ، F^- ، Br^- ، Cl^- و I^- را نام برد.

در لیگاندهای π -donor اوربیتال‌های پر π با اوربیتال‌های t_{2g} فلز تقارن یکسانی دارند، اما سطح انرژی آن‌ها اندکی پایین‌تر است. در نتیجه هم‌پوشانی اوربیتال‌های t_{2g} فلز و اوربیتال‌های π لیگاند، اوربیتال‌های پر π که سطح انرژی پایین‌تری دارند کمی پایدارتر می‌شوند و اوربیتال‌های t_{2g} کمی ناپایدار می‌شوند. اثر کلی در این مورد کاهش Δ_0 برای گونه‌ها π -دهنده است.



در گونه‌های π پذیر (π -Acceptor) مانند کربونیل، NO^+ ، CN^- ، PR_3 و لیگاندهای آروماتیک، اوربیتال‌های پر π سطح انرژی بسیار پایینی دارند و قادر به هم‌پوشانی با اوربیتال‌های t_{2g} فلز نیستند، اما اوربیتال‌های π^* خالی آن‌ها، سطح انرژی کمی بالاتر از اوربیتال‌های t_{2g} فلز دارند و می‌توانند با آن‌ها هم‌پوشانی کنند، در نتیجه این هم‌پوشانی اوربیتال‌های کم‌انرژی‌تر t_{2g} پایدار می‌شوند و مقدار Δ_0 افزایش می‌یابد. بر این اساس در حضور لیگاند π -پذیر، t_{2g} پیوندی و در حضور لیگاند π -دهنده، t_{2g} ضد پیوندی است.

نمودار اوربیتال مولکولی کمپلکس‌های چهاروجهی به صورت زیر است:



مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - نظریه‌های تشکیل پیوند در کمپلکس‌های فلزی

۱- با در نظر گرفتن کمپلکس‌های زیر و خاصیت مغناطیسی آن‌ها کدام یک از موارد ۱ تا ۴ بر اساس نظریه پیوند ظرفیت (والانس) صحیح است؟ (ورودی ۱۳۶۸)

- (a) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ دیامغناطیس
 (b) $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ پارامغناطیس
 (c) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ دیامغناطیس
 (d) $[\text{AuCl}_4]^-$ دیامغناطیس
- (۱) d, a مسطح مربع و b, c چهار وجهی
 (۲) c, b, a چهار وجهی، d مسطح مربعی
 (۳) d, c مسطح مربع، b, a چهار وجهی
 (۴) d, c, a مسطح مربعی و b چهار وجهی

۲- کدام یک از موارد ۱ تا ۴ در مورد کمپلکس‌های زیر صادق است؟ (ورودی ۱۳۶۸)

- (a) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (۱) کلیه آن‌ها پر اسپین می‌باشند
 (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (۲) کلیه آن‌ها کم اسپین می‌باشند
 (c) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (۳) c, a پر اسپین و d, b کم اسپین
 (d) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (۴) b, a پر اسپین، c, d کم اسپین

۳- برای کدام یک از کمپلکس‌های زیر انتظار می‌رود که شکافتگی میدان بلور ($\Delta_o = 10Dq$) بیشتر باشد؟ فاکتور f (قدرت نسبی میدان لیگاند در مقایسه با آب) به قرار زیر است؟ (ورودی ۱۳۶۸)

لیگاند	Cl^-	H_2O	NH_3	CN^-
فاکتور f	۰/۷۸	۱/۰۰	۱/۲۵	۱/۷

(۱) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (۲) $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ (۳) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (۴) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

۴- در کدام یک از نمونه‌های زیر انتظار می‌رود که فرکانس کششی گروه کربونیل ($\nu_{\text{C-O}}$) بر حسب cm^{-1} از همه کوچک‌تر باشد؟ (ورودی ۱۳۶۸)

- (۱) $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ (۲) $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (۳) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (۴) $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$

۵- برای یون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ انرژی جفت شدن (Pairing - Energy) برابر با $P = 23500$ ، $\Delta_o = 10Dq = 13900 \text{ cm}^{-1}$ است. انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) برای این کمپلکس بر حسب k cal/mol کدام است؟ (ورودی ۱۳۶۹)

- (۱) +۳/۶۰۵ (۲) +۷۰/۸۵ (۳) -۱۳۱/۰ (۴) -۲۳/۸۹

۶- لیگاند CN^- در ترکیبات $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ و $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ به کدام یک از صورت‌های زیر عمل می‌کنند؟ (ورودی ۱۳۶۹)

(۱) در ترکیب اول دهنده π و در دومی گیرنده π
 (۲) در ترکیب اول گیرنده π و در دومی دهنده π
 (۳) در هر دو ترکیب گیرنده π
 (۴) در هر دو ترکیب دهنده π

۷- شکافتگی ترازهای انرژی اوربیتال‌های d در میدان مکعبی عبارت است از: (ورودی ۱۳۶۹)

- (۱) دو اوربیتال e_g با انرژی پایین و سه اوربیتال t_{2g} با انرژی بالاتر
 (۲) دو اوربیتال e_g با انرژی بالا و سه اوربیتال t_{2g} با انرژی پایین
 (۳) دو اوربیتال e با انرژی پایین و سه اوربیتال t_2 با انرژی بالاتر
 (۴) تمام اوربیتال‌های d نسبت به تمام لیگاندها در میدان مکعبی وضعیت یکسانی دارند

۸ - اوربیتال‌های گروه لیگاند (LGO) مناسب جهت هم‌پوشانی با اوربیتال d_{z^2} در کمپلکس ML_6 کدام است؟ (ورودی ۱۳۶۹)

$$\begin{aligned} (۱) \quad & \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \\ (۲) \quad & \frac{1}{2\sqrt{3}}(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z}) \\ (۳) \quad & \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} + \sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y}) \\ (۴) \quad & \frac{1}{2\sqrt{3}}(\sigma_z + \sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \end{aligned}$$

۹ - از بین کمپلکس‌های (۱) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (۲) $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ (۳) $[MnCl_6]^{3-}$ (۴) $[CuF_6]^{3-}$ کدام واپیچش یان - تکر نشان می‌دهند؟ (ورودی ۱۳۶۹)

(۱) ۴ و ۳ (۲) ۱ و ۲ و ۳ (۳) ۲ و ۳ (۴) ۲ و ۴

۱۰ - کدام یک از یون‌های زیر دارای ماکزیمم انرژی پایداری میدان بلور در کمپلکس‌های کم اسپین شش کوئوردینانسی است؟

(۱) Cr (III) (۲) Fe (II) (۳) Fe (III) (۴) Ni (II)

۱۱ - در کدام یک از نمونه‌های زیر اتم مرکزی از اوربیتال‌های هیبریدی dsp^2 استفاده می‌کنند؟ (ورودی ۱۳۷۰)

(۱) $[FeCl_4]^-$ (۲) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (۳) $Ni(CO)_4$ (۴) $TiCl_4$

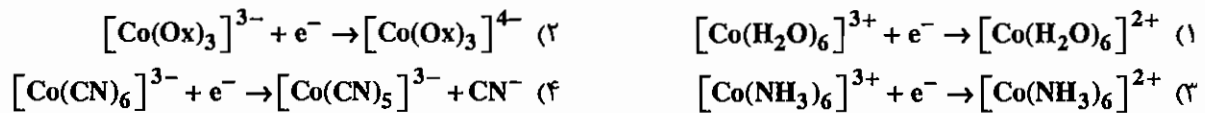
۱۲ - کدام یک از الگوهای شکافتگی اوربیتال‌های d با تقارن D_{4d} مطابقت دارد؟ (ورودی ۱۳۷۰)

$$\begin{aligned} (۱) \quad & \begin{array}{c} d_{x^2-y^2} \\ d_{xy} \\ d_{z^2} \\ d_{xz} \quad d_{yz} \end{array} \\ (۲) \quad & \begin{array}{c} d_{x^2-y^2} \\ d_{xy} \\ d_{z^2} \\ d_{xz} \quad d_{yz} \end{array} \\ (۳) \quad & \begin{array}{c} d_{xz} \quad d_{yz} \\ d_{x^2-y^2} \quad d_{xy} \\ d_{z^2} \end{array} \\ (۴) \quad & \begin{array}{c} d_{yz} \quad d_{xz} \quad d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} \quad d_{z^2} \end{array} \end{aligned}$$

۱۳ - در کدام یک از کمپلکس‌های زیر واپیچش یان - تکر مشاهده می‌شود؟ (ورودی ۱۳۷۰)

(۱) کمپلکس هشت وجهی کم اسپین d^6 (۲) کمپلکس هشت وجهی d^3
(۳) کمپلکس هشت وجهی پر اسپین d^4 (۴) کمپلکس هشت وجهی پر اسپین d^8

۱۴ - براساس انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) کدام یک از نیم واکنش‌های زیر پتانسیل کاهش استاندارد بیشتری دارد؟ (ورودی ۱۳۷۰)

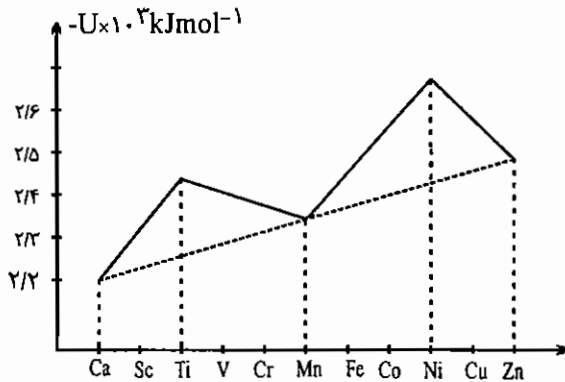


۱۵ - ترتیب صحیح افزایش قدرت لیگاند (سری اسپکتروشیمیایی) برای یون‌های فلزی واسطه سری اول کدام است؟ (ورودی ۱۳۷۰)

(۱) $Cl^- < Br^- < I^-$ (۲) $CN^- < H_2O < OH^-$ (۳) $CN^- < NH_2 < Cl^-$ (۴) $F^- < H_2O < CN^-$

۱۶ - نمودار انرژی شبکه دی کلریدهای فلزات واسطه سری اول در زیر داده شده است. مقدار CFSE برای Ni(II) با توجه به نمودار

(ورودی ۱۳۷۰)



زیر چیست؟ $(10 Dq = 102.8 \text{ kJ.mol}^{-1})$

- (۱) حدود ۱۰۰ کیلو ژول بر مول
- (۲) حدود ۲۶۰۰ کیلو ژول بر مول
- (۳) حدود ۹۵۰۰ کیلو ژول بر مول
- (۴) این نمودار ارتباطی با CFSE ندارد.

۱۷ - یون M^{+2} از فلزات واسطه سری اول در میدان مکعبی بالاترین رقم انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) را دارد و در یک

(ورودی ۱۳۷۱)

- میدان هشت وجهی قوی و ضعیف خواص مغناطیسی کاملاً متمایز از یکدیگر دارد. این یون کدام است؟
- Fe (۴) Mn (۳) Cr (۲) Co (۱)

(ورودی ۱۳۷۱)

۱۸ - الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d برای $[ReF_8]^{2-}$ کدام یک از موارد زیر است؟

- (۱) $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2}), (d_{xz}, d_{xy}, d_{yz})$
- (۲) $(d_{x^2-y^2})(d_{z^2}, d_{z^2})(d_{xy}, d_{yz})$
- (۳) $(d_{z^2})(d_{xy}, d_{x^2-y^2})(d_{xz}, d_{yz})$
- (۴) $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$

(ورودی ۱۳۷۲)

۱۹ - CFSE برای d^5 در میدان هشت وجهی قوی برابر است با:

- (۱) $0 Dq$ (۲) $-20 Dq$ (۳) $-16 Dq + 2P$ (۴) $-20 Dq + 2P$

(ورودی ۱۳۷۲)

۲۰ - ثابت پایداری کمپلکس Co^{2+} با کدام یک از لیگاندهای زیر بزرگ‌تر است؟

- (۱) Cl^- (۲) EDTA (۳) NH_3 (۴) $H_2NCH_2CH_2NH_2$

۲۱ - اوربیتال‌های d و p در میدان مسطح مربعی (با تقارن D_{4h}) به ترتیب از راست به چپ به چند تراز شکافتگی جاصل

(ورودی ۱۳۷۲)

می‌کنند؟

- (۱) هم‌تراز - ۳ (۲) ۳ - ۲ (۳) هم‌تراز - ۴ (۴) ۴ - ۲

(ورودی ۱۳۷۲)

۲۲ - تعداد الکترون‌های جفت نشده کدام کمپلکس بیشتر است؟

- (۱) $[IrCl_6]^{3-}$ (۲) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (۳) $[CoF_6]^{3-}$ (۴) $[IrCl_6]^{2-}$

(ورودی ۱۳۷۲)

۲۳ - تعداد جهش‌های الکترونی ممکن در $d^9, Cu(II)$ ، در میدان چهار گوشه‌ای (Tetragonal) چند است؟

- (۱) ۱ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴) ۵

(ورودی ۱۳۷۲)

۲۴ - در کدام نمونه اثر یان - تیلر انتظار نمی‌رود؟ (عدد کوئوردیناسیون کاتیون شش است)

- (۱) PdF_2 (۲) Cr_2F_5 (۳) MnF_3 (۴) CuF_2

۲۵ - کدام یک از ترکیبات (I) $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ ، (II) $[Cu(NO_2)_6]^{4-}$ ، (III) $[Cr(urea)_6]^{3+}$ ، (IV) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

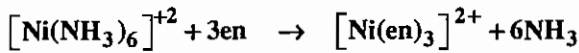
(ورودی ۱۳۷۳)

و پیچش شکل یان - تیلر از خود نشان می‌دهند؟

- (۱) (II)، (III) (۲) (I)، (II) (۳) (II)، (IV) (۴) (I)، (IV)

۲۶ - مقدار ثابت تشکیل $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ و $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ به ترتیب 10^8 و 10^{18} است. ثابت تعادل واکنش زیر برابر است با:

(ورودی ۱۳۷۳)



$$1.0^{26} \text{ (۴)} \quad 1.0^{10} \text{ (۳)} \quad 1.0^{\frac{4}{5}} \text{ (۲)} \quad 1.0^{-10} \text{ (۱)}$$

۲۷ - مقدار $\text{CFSE} = -16Dq + P$ مربوط به کدام آرایش الکترونی زیر در یک میدان هشت وجهی قوی است؟ (ورودی ۱۳۷۳)

$$d^8 \text{ (۴)} \quad d^7 \text{ (۳)} \quad d^4 \text{ (۲)} \quad d^2 \text{ (۱)}$$

۲۸ - کدام الگوی شکافتگی اوربیتال های d مربوط به کمپلکس ML_4 با گروه نقطه ای D_{4h} است؟ ترتیب افزایش انرژی از چپ به راست است. (ورودی ۱۳۷۴)



۲۹ - برای کدام کمپلکس اثر یان - تلر انتظار می رود؟ (L نماینده یک لیگاند خنثی با میدان متوسط است) (ورودی ۱۳۷۴)



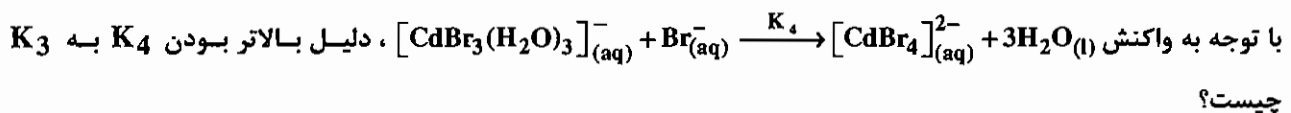
۳۰ - انرژی پایداری میدان بلور برای کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟ (ورودی ۱۳۷۵)



۳۱ - در کدام مورد تعداد شکافتگی های ترازهای انرژی d بیشتر است؟ (ورودی ۱۳۷۵)



۳۲ - ثابت های متوالی تشکیل کمپلکس های Cd^{2+} با Br^- به ترتیب $K_1 = 1.56$, $K_2 = 0.54$, $K_3 = 0.06$, $K_4 = 0.37$ است.



- (۱) جایگزین شدن لیگاند منفی سنگین به جای لیگاند خنثی سبک
- (۲) تغییر آنترروی
- (۳) تغییر CFSE
- (۴) جایگزینی یک لیگاند میدان ضعیف در سری اسپکترو شیمیایی با یک لیگاند میدان متوسط

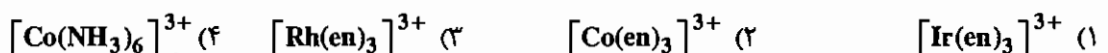
۳۳ - در مقابل هر کربونیل فلز ساختار آن داده شده است، کدام مورد نادرست است؟ (ورودی ۱۳۷۶)



۳۴ - فرکانس کششی (برحسب cm^{-1}) پیوند گروه کربونیل ، در کدام گونه شیمیایی بیشتر است؟ (ورودی ۱۳۷۶)



۳۵ - $10 Dq (\Delta_0)$ برای کدام یون کمپلکس بیشتر است؟ (ورودی ۱۳۷۶)



۳۶ - ترتیب نسبی انرژی اوربیتال‌های d یونی در میدان هشت وجهی به صورت زیر است. این یون کدام است؟ (ورودی ۱۳۷۶)

$$z^2 > x^2 - y^2 > xz = yz > xy$$



۳۷ - گونه‌های (۱) OsO₄، (۲) [VO₄]³⁻، (۳) [PdCl₄]²⁻ مفروض‌اند. تقارن چهاروجهی به احتمال زیاد در کدام‌ها وجود دارد؟ (ورودی ۱۳۷۶)



۳۸ - ترکیب خطی منطبق با تقارن (SALC) مناسب، مربوط به اوربیتال‌های لیگاند جهت هم‌پوشانی با اوربیتال d_{z²} در کمپلکس ML₄ با تقارن D_{4h} کدام است؟ (ورودی ۱۳۷۷)

(۱) در آرایش مسطح مربعی اوربیتال d_{z²} در تشکیل پیوند شرکت نمی‌کند.

$$\psi = \frac{c}{2} [\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4] \quad (۲)$$

$$\psi = +\frac{c}{2} [\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4] \quad (۳)$$

$$\psi = -\frac{c}{2} [\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4] \quad (۴)$$

۳۹ - انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) برای کدام کمپلکس از همه کمتر است؟ (انرژی زوج شدن را ۱۸۴۰۰ cm⁻¹ فرض کنید) مقدار 10Dq برای هر کمپلکس در داخل پرانتز داده شده است. (ورودی ۱۳۷۷)



۴۰ - در یک کمپلکس هشت وجهی واپیچش یان - تله وقتی قوی‌تر است که:

- (۱) اوربیتال‌های t_{2g}، به طور غیر یکنواخت اشغال شده باشند.
- (۲) اوربیتال‌های t_{2g}، کاملاً پر و اوربیتال‌های e_g نیمه پر باشد.
- (۳) اوربیتال‌های t_{2g} و e_g هر دو نیمه پر باشند.
- (۴) اوربیتال‌های e_g به طور غیر یکنواخت اشغال شده باشند.

۴۱ - تعداد ترازهای انرژی اوربیتال‌های d بر اثر شکافتگی در کدام میدان بیشتر است؟ (ورودی ۱۳۷۸)



۴۲ - در یون [Co(NO₂)₆]³⁻ رابطه انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) کدام است؟ (ورودی ۱۳۷۸)



۴۳ - در کدام نمونه فرکانس کششی گروه کربونیل (ν_{CO}) از همه بزرگ‌تر است؟ (ورودی ۱۳۷۸)



۴۴ - کدام لیگاند خصلت π پذیر بیشتری دارد؟ (ورودی ۱۳۷۸)



۴۵ - برای یون Mn^{3+} در میدان هشت وجهی در غیاب اثر یان - تلو و با در نظر گرفتن اثر یان - تلو به ترتیب چند جهش الکترونی پیش بینی می شود؟ (ورودی ۱۳۷۸)

- (۱) $3a_1$ (۲) $3e_2$ (۳) $1a_1$ (۴) $2a_1$

۴۶ - کدام الگوی شکافتگی مربوط به ترازهای انرژی اوربیتال های d در $Fe(CO)_5$ است؟ (ترتیب افزایش انرژی از چپ به راست است) (ورودی ۱۳۷۹)

- (۱) $(d_{xz}, d_{yz})(d_{xy}, d_{x^2-y^2})(d_{z^2})$ (۲) $(d_{xz}, d_{x^2-y^2}), (d_{xz}, d_{yz})(d_{z^2})$
 (۳) $(d_{xz}, d_{yz})(d_{xy})(d_{z^2})(d_{x^2-y^2})$ (۴) $(d_{x^2-y^2})(d_{xy})(d_{z^2})(d_{xz}, d_{yz})$

۴۷ - برای کدام نمونه اثر یان - تلو انتظار نمی رود؟ (در تمام این نمونه ها عدد کوئوردیناسیون کاتیون شش است) (ورودی ۱۳۷۹)

- (۱) CrF_2 (۲) FeF_2 (۳) MnF_2 (۴) $K_3[CoF_6]$

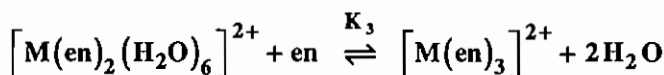
۴۸ - تقارن یک کمپلکس چهاروجهی منظم در نتیجه اثر یان - تلو به کدام تقارن کاهش می یابد؟ (ورودی ۱۳۷۹)

- (۱) C_2 (۲) C_{2v} (۳) D_2 (۴) D_{2d}

۴۹ - کدام یک از کمپلکس های زیر یک الکترون فرد دارد؟ (ورودی ۱۳۸۰)

- (۱) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ (۲) $[IrCl_6]^{2-}$ (۳) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ (۴) $[NiF_6]^{2-}$

۵۰ - کاهش ناگهانی ثابت تشکیل سوم، K_3 ، یون $[M(en)_3]^{2+}$ حاصل از واکنش:



برای کدام یک از یون ها رخ می دهد؟ (ورودی ۱۳۸۰)

- (۱) Cu^{2+} (۲) Fe^{2+} (۳) Co^{2+} (۴) Ni^{2+}

۵۱ - ممان مغناطیسی کدام کمپلکس بیشتر است؟ (ورودی ۱۳۸۰)

- (۱) $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ (۲) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (۳) $[IrCl_6]^{3-}$ (۴) $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$

۵۲ - در واکنش کاهش $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ به وسیله $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ پیش بینی تعداد K بر اساس CFSE چگونه است؟ (ورودی ۱۳۸۰)

- (۱) از ۱ کوچک تر است. (۲) برابر ۱ است.
 (۳) به مراتب بزرگ تر از یک است. (۴) قابل پیش بینی نیست.

۵۳ - در صورتی که تراز انرژی اوربیتال های d به صورت زیر باشد، میدان الکترواستاتیک مربوط به کدام آرایش هندسی است؟ (ورودی ۱۳۸۱)

$$d_{z^2} = 5.14, d_{xy} = -3.14, d_{xz} = 0.57, d_{yz} = 0.57, d_{x^2-y^2} = -3.14$$

- (۱) چهار وجهی (۲) هشت وجهی (۳) خطی (۴) دو هرمی مثلثی

۵۴ - اثر یان - تلو در کدام کمپلکس از نوع (z-in) است؟ (ورودی ۱۳۸۱)

- (۱) $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (۲) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (۳) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (۴) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

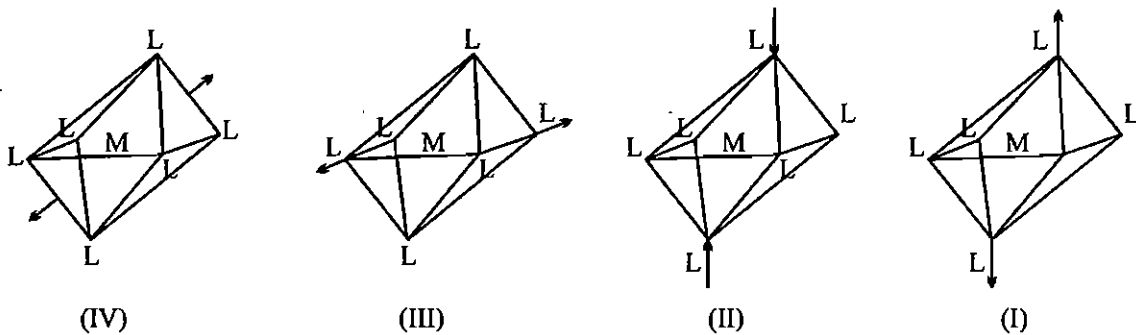
۵۵ - در کدام مورد تعادل بیشتر به سمت چپ (تشکیل کمپلکس هشت وجهی) تمایل دارد؟ (ورودی ۱۳۷۵)



۵۶ - در کمپلکس‌های ML_6 (هشت وجهی) در صورتی که لیگاندها فقط خصلت دهنده σ داشته باشند، ماهیت اوربیتال‌های t_{2g} فلز مرکزی کدام است؟ (ورودی ۱۳۷۶)

(۱) پیوندی π (۲) ناپیوندی (۳) σ^* (۴) π^*

۵۷ - در کدام نمودار واپیچش چهار گوشه‌ای بوجود می‌آید؟ (ورودی ۱۳۷۶)



(I) II, I (۱) (۲) I (۳) IV, III (۴) IV

۵۸ - مقدار CFSE در مورد یون کمپلکس $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ چند cm^{-1} است؟ (ورودی ۱۳۸۱)

($P = 19150 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_0 = 33800 \text{ cm}^{-1}$)

(۱) -۴۱۹۶۰ (۲) -۴۲۸۲۰ (۳) -۴۳۱۲۵ (۴) -۴۴۰۱۵

۵۹ - الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d اتم مرکزی در کمپلکس $\text{Fe}(\text{CO})_5$ با کدام مورد مطابقت می‌کند؟ (ورودی ۱۳۸۲)



۶۰ - اثر یان - تلر در کدام کمپلکس چهاروجهی با آرایش d^n مشاهده نمی‌شود؟ (ورودی ۱۳۸۲)

(۱) d^3 (۲) d^4 (۳) d^7 (۴) d^8

۶۱ - کدام الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d مربوط به تقارن D_{4h} است؟ (ترتیب افزایش انرژی از چپ به راست است).

(ورودی ۱۳۸۳)



۶۲ - با در نظر گرفتن الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان‌های الکترواستاتیک مختلف در کدام گروه نقطه‌ای اوربیتال d_{z^2}

(ورودی ۱۳۸۴)

در بالاترین سطح انرژی قرار می‌گیرد؟

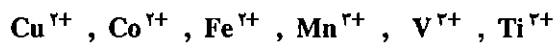
(۱) D_{4h} (۲) C_{4v} (۳) D_{4h} (۴) D_{3h} (دو هرمی مثلثی)

۶۳ - بر اساس نظریه میدان بلور یون‌های منفی نسبت به مولکول‌های خنثی میدان‌های لیگاند قوی‌تر ایجاد می‌کنند. ترتیب کاهش

میدان لیگاند‌های $\text{CO} > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^-$ را چگونه توجیه می‌کنید؟

- (۱) OH^- پذیرنده π قوی و CO دهنده π قوی است. (۲) H_2O و CO هر دو پذیرنده π قوی هستند.
 (۳) H_2O دهنده π قوی و CO پذیرنده π قوی است. (۴) OH^- دهنده π قوی و CO پذیرنده π قوی است.

۶۴ - جمله طیفی حالت پایه برای چه تعداد از یون‌های زیر D است؟



- (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴) ۴

۶۵ - اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های $\text{ML}_5(\text{C}_{4v})$ و $\text{ML}_6(\text{D}_{3h})$ به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ (ورودی ۱۳۸۵)

- (۱) دو - سه (۲) سه - دو (۳) سه - چهار (۴) چهار - سه

۶۶ - عبارت کدام گزینه برای محاسبه انرژی پایداری میدان بلور در کمپلکس $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ درست است؟ (ورودی ۱۳۸۵)

- (۱) $-24Dq + 2P$ (۲) $-24Dq + 3P$ (۳) $-4Dq$ (۴) $-4Dq$

۶۷ - مقدار Δ_0 برای کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟ (ورودی ۱۳۸۵)



۶۸ - کدام الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d مربوط به یک ضدمنشور مربعی است؟ (افزایش انرژی از چپ به راست است). (ورودی ۸۶)

- (۱) $(d_{xz}, d_{yz})(d_{xy}, d_{x^2-y^2})(d_{z^2})$
 (۲) $(d_{xz}, d_{yz})(d_{z^2})(d_{xy})(d_{x^2-y^2})$
 (۳) $(d_{xz}, d_{yz})(d_{xy})(d_{z^2})(d_{x^2-y^2})$
 (۴) $(d_{z^2})(d_{xy}, d_{x^2-y^2})(d_{xz}, d_{yz})$

۶۹ - تعداد الکترون‌های جفت نشده در کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟ (ورودی ۸۶)

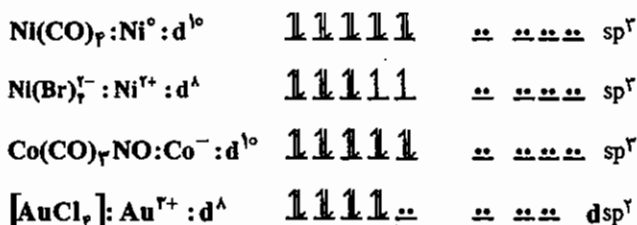


۷۰ - اثر - تلمر برای کدام ترکیب‌ها انتظار می‌رود؟ (ورودی ۸۶)

- الف) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ب) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (ج) Mn_3O_4 (د) $\text{K}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
 (۱) الف و ب (۲) الف و د (۳) ب و ج (۴) ج و د

پاسخنامه سوال‌های کنکور سراسری - نظریه‌های تشکیل پیوند در کمپلکس‌های فلزی

۱ - گزینه «۲» صحیح است.



۲ - گزینه «۳» صحیح است.

بیشتر کمپلکس‌های هشت وجهی Co^{3+} کم اسپین هستند به غیر از $[\text{CoF}_6]^{3-}$ و $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ که پراسپین هستند.

۳ - گزینه «۴» صحیح است.

بین Co^{3+} ، Rh^{3+} و Ir^{3+} ، بار موثر هسته Ir^{3+} بیش‌تر می‌باشد و لیگاند NH_3 دارای قدرت میدان لیگاند بیشتری نسبت به Cl^- است. در نتیجه $10 Dq$ ترکیب $[\text{Ir(NH}_3)_6]^{3+}$ بیش‌تر است.

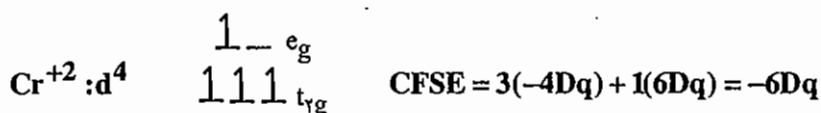
۴ - گزینه «۲» صحیح است.

بازرمانی روی فلز M باعث می‌شود که پیوند π برگشتی بهتر انجام شود و

$$\begin{array}{ccc}
 \text{M}-\text{C}\equiv\text{O} & \longleftrightarrow & \text{M}=\text{C}=\text{O} \\
 \text{I} & & \text{II}
 \end{array}$$

رزونانس (II) سهم بیشتری داشته باشد و فرکانس C-O کم شود (چون مرتبه آن کاهش یافته است).

۵ - گزینه (۴) صحیح است.



$$\text{CFSE} = -6 \times (1390 \text{ cm}^{-1}) \times \frac{1 \text{ kJ}}{83.6 \text{ cm}^{-1}} \times \frac{1 \text{ kcal}}{4.2 \text{ kJ}} = -23.87 \text{ kcal}$$

۶ - گزینه «۳» صحیح است.

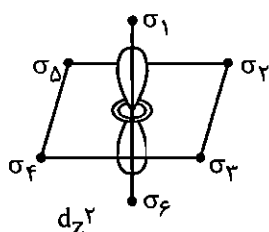
لیگاند CN^- دارای اوربیتال π^* خالی با سطح انرژی پایین است. بنابراین تمایل دارد با پیوند π برگشتی از فلز الکترون بگیرد.

۷ - گزینه «۱» صحیح است.

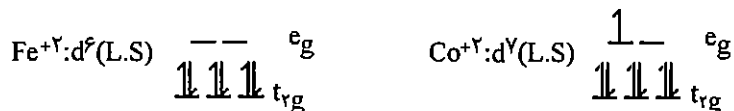
چون مکعب مرکز تقارن دارد اندیس g حذف نمی‌شود. شکافتگی اوربیتال‌های d میدان مکعبی شبیه شکافتگی در چهار وجهی‌هاست فقط میزان شکافتگی در میدان مکعبی بیشتر است.

۸ - گزینه «۱» صحیح است.

هم‌پوشانی اوربیتال d_{z^2} با لیگاندهای روی محور Z دو برابر هم‌پوشانی در صفحه xy است.

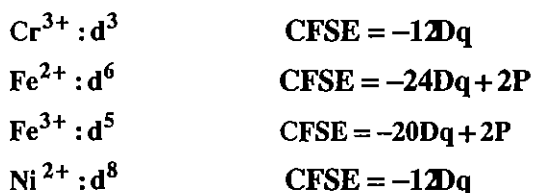


۹- گزینه «۳» صحیح است.



در کمپلکس Ni^{2+} ، تعداد الکترون منفرد کمتر از سطوح هم‌تراز است.

۱۰- گزینه «۲» صحیح است.



۱۱- گزینه «۲» صحیح است.

کمپلکس‌های Ni^{2+} با لیگاند قوی CN^- آرایش کم اسپین دارد و شکل یون کمپلکس به صورت سطح مربعی با هیبرید dsp^2 است.



۱۲- گزینه «۳» صحیح است.



۱۳- گزینه «۳» صحیح است.

زیرا تعداد الکترون‌های منفرد در سطح e_g از تعداد سطوح هم‌تراز، کم‌تر است.

۱۴- گزینه «۱» صحیح است.

گونه $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بسیار ناپایدار است و Co^{3+} سریعاً به Co^{2+} تبدیل می‌شود، چون Co^{3+} اکسندۀ قوی است H_2O نیز کاهنده خوبی است. اگر به جای آب از لیگاند قوی‌تری استفاده شود، Co^{3+} پایداری بیشتری می‌یابد و پتانسیل کاهش استاندارد آن کم‌تر می‌شود (هر چه پتانسیل کاهش استاندارد یک نیم واکنش بیشتر باشد، تمایل آن به انجام واکنش احیاء بیشتر است).

۱۵- گزینه «۴» صحیح است.

۱۶ - گزینه «۱» صحیح است.

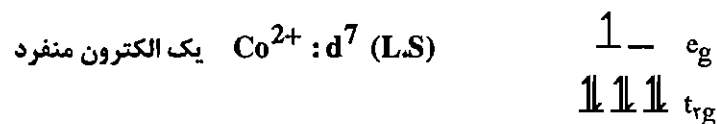
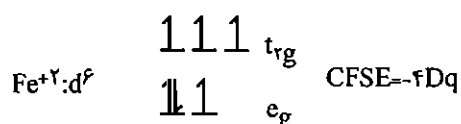
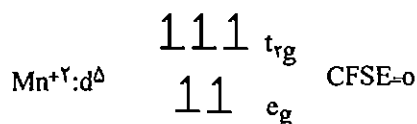
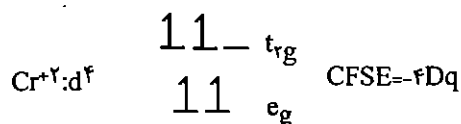
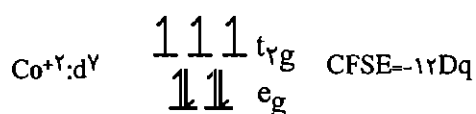
$$\text{Ni}^{2+} : d^8 \quad 10Dq = 102.8 \text{ kJ/mol}^{-1} \Rightarrow Dq = 10.28 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CFSE} = -12Dq = -12(10.28) = 123.36 \text{ kJ/mol}^{-1} \approx 100 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

داده تجربی (خط پر) برای Ni با داده تئوری که بدون در نظر گرفتن CFSE به دست آمده است (خط چین) به اندازه تقریباً 100 kJ/mol فاصله دارد که مربوط به CFSE این یون است.

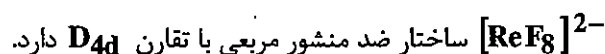
۱۷ - گزینه «۱» صحیح است.

شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان مکعبی با میدان چهاروجهی یکسان است.



Co^{2+} بالاترین مقدار CFSE را دارد و همان‌طور که ملاحظه می‌کنید خواص مغناطیسی آن در یک میدان هشت وجهی قوی و ضعیف، خواص مغناطیسی متفاوتی دارد.

۱۸ - گزینه «۳» صحیح است.



۱۹ - گزینه «۴» صحیح است.

۲۰ - گزینه «۲» صحیح است.

چون EDTA لیگاند شش دندانه است، به خاطر اثر کی‌لیت، باعث می‌شود کمپلکس Co^{2+} پایدارتر شود.

۲۱ - گزینه «۴» صحیح است.

۲۲ - گزینه «۳» صحیح است.

۲۳ - گزینه «۲» صحیح است.

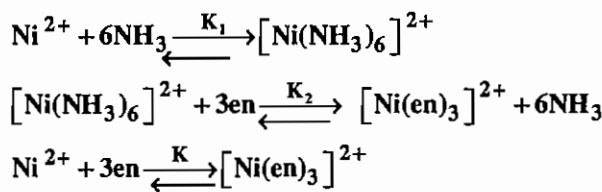
۲۴ - گزینه «۱» صحیح است.

این گونه d^8 است که در میدان هشت وجهی شرط واپیچش یان - تله، یعنی کمتر بودن تعداد الکترون‌های منفرد از تعداد سطوح هم‌تراز را ندارد.

۲۵ - گزینه «۲» صحیح است.

Mn^{3+} آرایش الکترونی d^4 و Cu^{2+} آرایش d^9 دارد که هر دو واپیچش یان - تله را نشان می‌دهند.

۲۶ - گزینه «۳» صحیح است.



$$K = K_1 K_2 \Rightarrow K_2 = \frac{K}{K_1} = \frac{10^{18}}{10^8} = 10^{10}$$

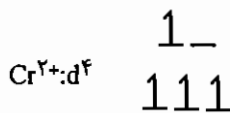
۲۷ - گزینه «۲» صحیح است.

۲۸ - گزینه «۱» صحیح است.

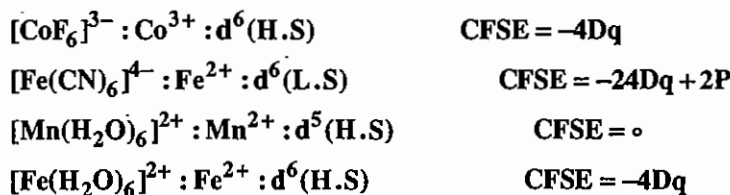
کمپلکس ML_4 با تقارن D_{4h} آرایش مسطح مربعی دارد.

۲۹ - گزینه «۳» صحیح است.

چون تعداد الکترون‌های منفرد در سطح t_{2g} از تعداد سطوح هم‌تراز (سه تا) کم‌تر است.



۳۰ - گزینه «۲» صحیح است.



۳۱ - گزینه «۳» صحیح است.

در بسیاری از موارد هر چه تعداد اعمال تقارنی گونه‌ای بیش‌تر باشد، تعداد سطوح ناشی از شکافتگی اوربیتال‌های d در آن گونه کم‌تر است. گروه نقطه‌ای C_{4v} دارای ۸ عمل تقارنی است و اوربیتال‌های d در آن به چهار سطح شکافته می‌شوند.

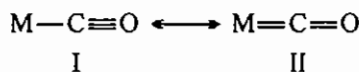
۳۲ - گزینه «۲» صحیح است.

چون در واکنش چهارم، آنتروپی با افزایش تعداد ذرات محصولات افزایش می‌یابد، پس ΔG کاهش یافته و ثابت تشکیل K_4 افزایش می‌یابد ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

۳۳ - گزینه «۱» صحیح است.

۳۴ - گزینه «۳» صحیح است.

هرچه پیوند π -برگشتی کم‌تر باشد، فرکانس پیوند $C-O$ بیش‌تر است، چون سهم هیبرید I در رزونانس بیش‌تر می‌شود. بر این اساس وقتی فلز بار مثبت دارد پیوند π -برگشتی به خوبی تشکیل نمی‌شود.

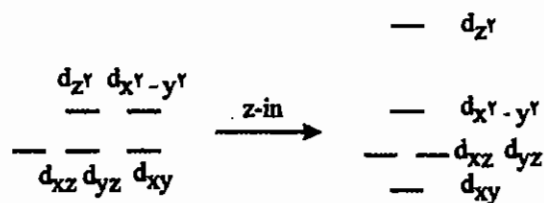


۳۵ - گزینه «۱» صحیح است.

بار مؤثر هسته کاتیون Ir^{3+} از کاتیون‌های گزینه‌های دیگر بیش‌تر بوده و در نتیجه $10 Dq$ در آن بیش‌تر می‌شود. (در همه‌ی گزینه‌ها $CFSE = -24Dq + 2P$ است، ولی مقدار Dq در هر مورد متفاوت است).

۳۶ - گزینه «۳» صحیح است.

$(d^1)Ti^{3+}$ انحراف یان-تلا (z-in) دارد.



۳۷ - گزینه «۴» صحیح است.

یون Pd^{2+} با عدد کوانتوم دیناسیون ۴، ساختار مسطح مربعی دارد.

۳۸ - گزینه «۱» صحیح است.

در آرایش مسطح مربعی اوربیتال d_{z^2} در هیبرید dsp^2 شرکت نمی‌کند (برای تعیین SALC با در نظر گرفتن پیوند سیگما فقط از اوربیتال‌های شرکت کننده در هیبرید استفاده می‌شود).

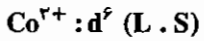
$$dsp^2 = d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$$

۳۹ - گزینه «۴» صحیح است.

$$\begin{aligned} Fe^{2+} : d^6 (L.S) \quad CFSE &= -2 \cdot Dq + 2P \\ CFSE &= -2 \cdot (25000) + 2(18400) = -32200 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Ir^{2+} : d^6 (L.S) \quad CFSE &= -24 Dq + 2P \\ CFSE &= -24(4100) + 2(18400) = -61600 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Rh^{2+} : d^6 (L.S) \quad CFSE &= -24 Dq + 2P \\ CFSE &= -24(2720) + 2(18400) = -28480 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



$\text{CFSE} = -24Dq + 2P$

$\text{CFSE} = -24(2076) + 2(18400) = -13042 \text{ cm}^{-1}$

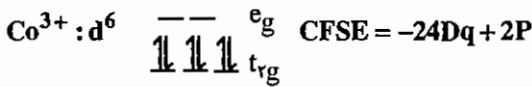
۴۰ - گزینه «۴» صحیح است.

انحراف یان - تدر در سطح e_g بیش تر از سطح t_{2g} است.

۴۱ - گزینه «۲» صحیح است.

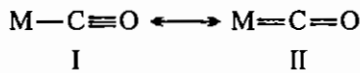
در میدان C_{4v} اوربیتال های d به چهار تراز شکافته می شوند.

۴۲ - گزینه «۴» صحیح است.



۴۳ - گزینه «۴» صحیح است.

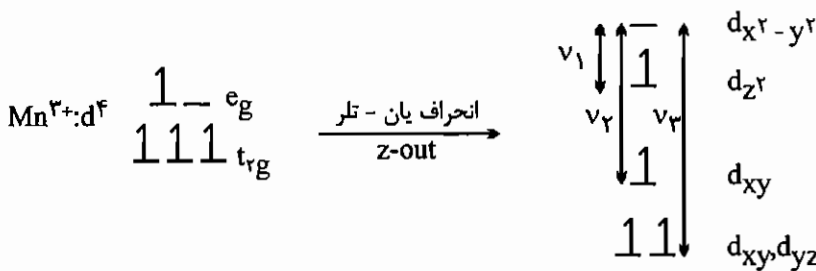
هر چه اتم مرکزی مثبت تر باشد سهم فرم I در رزونانس بیشتر است. بنابراین فرکانس کربونیل بزرگ تر است (چون عمل π - برگشتی کم تر انجام می شود) با توجه به این که F الکترون گاتیوی زیادی دارد، گروه F_3Si کشندگی الکترونی زیادی دارد و دانسیته الکترونی روی فلز را کاهش می دهد.



۴۴ - گزینه «۴» صحیح است.

چون گروه CO دارای اوربیتال π^* خالی است که پذیرنده الکترون است و از آن جایی که در صدر سری اسپکتروشیمیایی است، π - پذیرنده قوی تری است. (CN^- به دلیل داشتن بار منفی π پذیر ضعیف تری است.)

۴۵ - گزینه «۱» صحیح است.



۴۶ - گزینه «۱» صحیح است.

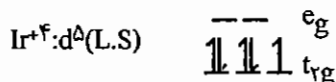
مولکول $\text{Fe}(\text{CO})_5$ دو هرمی مثلثی است و الگوی شکافتگی آن در گزینه «۱» آمده است.

- d_{z^2}
- — $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$
- — d_{xy}, d_{yz}

۴۷ - گزینه «۳» صحیح است.

۴۸ - گزینه «۴» صحیح است.

۴۹ - گزینه «۲» صحیح است.

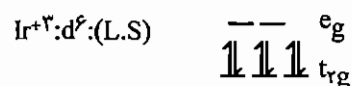
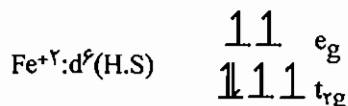


۵۰ - گزینه «۱» صحیح است.

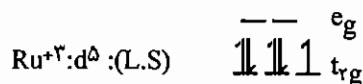
به خاطر وجود انحراف یان - تدر در یون کمپلکس Cu^{2+} می‌باشد.

۵۱ - گزینه «۱» صحیح است.

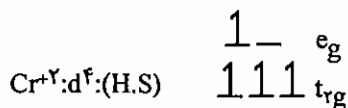
باتوجه به فرمول محاسبه ممان مغناطیسی اسپین تنها که $\sqrt{n(n+2)}$ می‌باشد، هر چه تعداد الکترون‌های فرد (n) در یک کمپلکس بیشتر تر باشد ممان مغناطیسی آن بیشتر تر است. پس گزینه (۱) صحیح است.



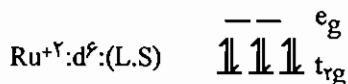
۵۲ - گزینه «۳» صحیح است.



$$\text{CFSE} = -2 \cdot Dq + 2P$$



$$\text{CFSE} = -6Dq$$



$$\text{CFSE} = 24Dq + 2P$$

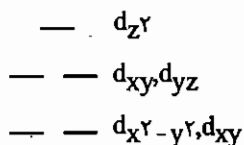


$$\text{CFSE} = -12Dq$$

با توجه به این که مقدار CFSE در طرف دوم (محصولات) واکنش افزایش یافته، پس تعادل K به مراتب از یک بزرگ‌تر است. یعنی تعادل به طرف تشکیل محصولات پیش می‌رود.

۵۳ - گزینه «۳» صحیح است.

شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان خطی بدین صورت است:



۵۴ - گزینه «۴» صحیح است.

$$\text{V}^{3+}:d^2 \quad \begin{cases} \text{CFSE} = -8Dq - \frac{2}{3}\delta_1 & z\text{-out} \\ \text{CFSE} = -8Dq - \frac{1}{3}\delta_2 & z\text{-in} \end{cases}$$

انحراف $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ به صورت (z-out) می‌باشد، چون انرژی پایداری آن کم‌تر است.

$\text{Cr}^{3+} : d^3$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ انحراف یان - تتر ندارد.

$$\text{Cu}^{2+} : d^9 \begin{cases} \text{CFSE} = -6Dq - \frac{1}{2}\delta_1 & z\text{-out} \\ \text{CFSE} = -6Dq - \frac{1}{2}\delta_1 & z\text{-in} \end{cases}$$

به دلیل اثرات فضایی به طول معمول واپیچش (z-out) دیده می‌شود.

$$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \begin{cases} \text{CFSE} = -4Dq - \frac{1}{3}\delta_2 & z\text{-out} \\ \text{CFSE} = -4Dq - \frac{2}{3}\delta_2 & z\text{-in} \end{cases}$$

در Ti^{3+} چون واپیچش (z-in) کم انرژی‌تر است انتخاب می‌شود.

۵۵ - گزینه «۳» صحیح است.

به دلیل این که اختلاف CFSE بین $[\text{VCl}_6]^{4-}$ و $[\text{VCl}_4]^{2-}$ از سایر گونه‌های داده شده بیشتر است.

۵۶ - گزینه «۲» صحیح است.

اوربیتال‌های محوری d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ در تشکیل پیوند σ شرکت می‌کنند و اوربیتال‌های بین محوری (t_{2g}) غیر پیوندی می‌مانند.

$$d^2sp^3 \equiv d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$$

۵۷ - گزینه «۱» صحیح است.

واپیچش چهار گوشه‌ای در نتیجه انحراف یان - تتر ایجاد می‌شود. در شکل (I) انحراف به صورت (z-out) و در شکل (II) به صورت (z-in) است.

۵۸ - گزینه «۲» صحیح است.

$$\Delta_o = 10Dq = 33800 \text{ cm}^{-1} \quad \text{CFSE} = -24Dq + 2P = (-24 \times 3380) + (2 \times 19150)$$

$$\text{CFSE} = -42820 \text{ cm}^{-1}$$

۵۹ - گزینه «۱» صحیح است.

۶۰ - گزینه «۳» صحیح است.

۶۱ - گزینه «۲» صحیح است.

۶۲ - گزینه «۴» صحیح است.

۶۳ - گزینه «۴» صحیح است.

۶۴ - گزینه «۴» صحیح است.

آرایش‌های d^1, d^4, d^6, d^9 ترم طیفی یون آزاد D دارند.

۶۵ - گزینه «۴» صحیح است.

به شکافتگی اوربیتال‌ها در متن مراجعه شود.

۶۶ - گزینه «۱» صحیح است.

۶۷ - گزینه «۴» صحیح است.

۶۸ - گزینه «۴» صحیح است.

۶۹ - گزینه «۳» صحیح است.

۷۰ - گزینه «۴» صحیح است.

در گزینه ۱؛ Fe^{2+} در حضور سیانید آرایش d^6 کم اسپین دارد و فاقد الکترون منفرد است. Cr^{3+} در گزینه ۲ آرایش $(t_{2g})^3$ دارد که واپیچش یان - تالر ندارد. در اسپینل (ج) Mn^{3+} در حفره‌های هشت‌وجهی به آرایش $(eg)^1(t_{2g})^3$ واپیچش یان - تالر ناشی از سطح e_g دارد. در گزینه (د) Co^{2+} با آرایش d^7 واپیچش یان - تالر دارد.

آزمون

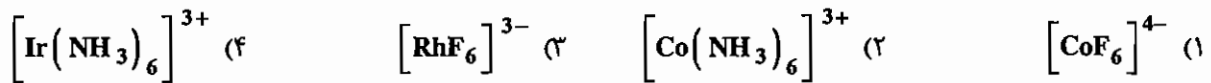
۱ - کدام آرایش الکترونی مستعد واپیچش یان - تلم است؟



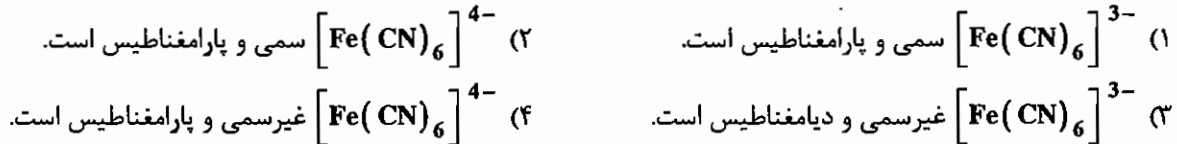
۲ - در کدام میدان اوربیتال d_{xz} ناپایدارتر از d_{z^2} است؟



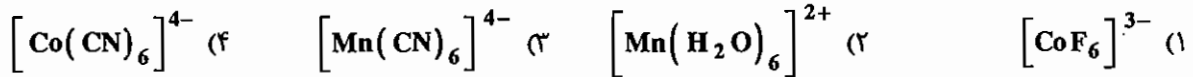
۳ - CFSE در کدام کمپلکس از همه منفی تر است؟



۴ - کدام گزینه درست است؟



۵ - کدام کمپلکس واپیچش یان - تلم شدیدتری نشان می دهد؟



۶ - در کمپلکسهای ML_6 هشت وجهی که لیگاندهای π - پذیر و یا π - دهنده دارند اوربیتالهای t_{2g} فلز مرکزی به ترتیب چه خصیلتی دارند؟



۷ - شعاع یونی در گونه های $[M(H_2O)_6]^{2+}$ در کدام گزینه درست است؟



۸ - در کدام میدان شکافتگی ترازهای انرژی d بیشتر است؟



۹ - کمپلکس $[Pt(Py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$ با تقارن O_h چند ایزومر فضایی دارد؟



۱۰ - کدام یک از یون کمپلکسهای زیر پارامغناطیس است؟



۱۱ - در کدام مورد تعداد شکافتگی‌های اوربیتال‌های d بیشتر است؟



۱۲ - انرژی پایداری میدان بلور $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ کدام است؟



۱۳ - مقدار Δ در کدام گونه شیمیایی بیشتر است؟



۱۴ - در کمپلکس دو هرمی مثلثی با تقارن D_{3h} کدام اوربیتال‌ها هم ترازند؟



۱۵ - شعاع یونی کدام یون هگزاآکوا در میدان هشت وجهی کمتر است؟



فصل دوازدهم

طیف‌های الکترونی

۱-۱۲ مقدمه

در تفسیر طیف‌های الکترونی دانستن ترم‌های طیفی یون آزاد الزامی است. معمولاً در بررسی طیف‌های الکترونی، ترم‌های طیفی یون آزاد که بالاترین چندگانگی را دارند در نظر می‌گیرند. برای آرایش‌های الکترونی d^1 تا d^{10} این ترم‌ها به صورت زیر است:

$$\begin{array}{cccccccccccc} \text{آرایش الکترونی} & d^1 & d^2 & d^3 & d^4 & d^5 & d^6 & d^7 & d^8 & d^9 & d^{10} \\ \text{ترم طیفی یون آزاد} & {}^2D & {}^3F+{}^3P & {}^4F+{}^4P & {}^5D & {}^6S & {}^5D & {}^4F+{}^4P & {}^3F+{}^3P & {}^2D & {}^1S \end{array}$$

انرژی جمله‌های طیفی که به دلیل دافعه‌های بین الکترونی با یکدیگر متفاوت‌اند، با سه پارامتر تجربی A ، B و C که به پارامترهای راکاه موسوم هستند بیان می‌کنند. برای مثال در آرایش الکترونی d^2 انرژی ترم‌های طیفی یون آزاد به صورت زیر است:

$$d^2 \text{ انرژی ترم‌های آزاد } \begin{cases} E({}^1S) = A + 14B + 7C \\ E({}^1D) = A + 4B + 2C \\ E({}^3P) = A - 3B + 2C \\ E({}^3F) = A + 7B \\ E({}^3D) = A - 8B \end{cases}$$

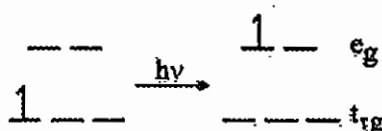
دافعه‌های بین الکترونی در کمپلکس‌ها را با نماد B' نشان می‌دهند. مقدار B' همواره از B کوچک‌تر است ($B' < B$). دافعه‌های بین الکترونی در کمپلکس‌ها کم‌ترند، چون در کمپلکس‌ها الکترون‌ها، اوربیتال‌های گسترده‌تری در اختیار دارند. اختلاف ترم‌های F و P که چندگانگی یکسان دارند $15B'$ است (کاهش دافعه‌های بین الکترونی در کمپلکس‌ها نسبت به یون آزاد را اثر نفلوگزتیک (اثر انبساط بار) می‌گویند). به طور کلی در یک کمپلکس امکان انتقالات الکترونی زیر وجود دارد.

(۱) انتقالات مربوط به لیگاند

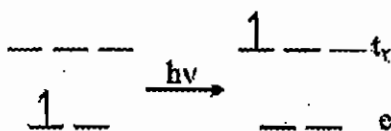
این انتقالات شامل انتقال‌های $n \rightarrow \pi^*$ ، $\pi \rightarrow \pi^*$ و $\sigma \rightarrow \sigma^*$ است.

(۲) انتقالات میدان لیگاند (d - d)

این دسته از انتقالات به دلیل شکافتگی اوربیتال‌های d انجام می‌شود. در انتقالات **d-d**، الکترون از اوربیتال d با سطح انرژی پایین‌تر به اوربیتال d با سطح انرژی بالاتر منتقل می‌شود. در مورد انتقالات **d-d** قاعده‌ی لاپورت صادق است. طبق این قاعده در کمپلکس‌هایی که مرکز تقارن دارند انتقالات $g \rightarrow g$ و $u \rightarrow u$ غیر مجاز هستند، ولی انتقالات $g \leftrightarrow u$ مجاز هستند. برای مثال انتقال زیر در میدان هشت وجهی طبق قاعده لاپورت غیرمجاز است و شدت کمی دارد چون $e_g \leftarrow t_{2g}$ است. ($\epsilon = 20-100$)



اما در کمپلکس‌های چهار وجهی قاعده لاپورت صدق نمی‌کند. زیرا کمپلکس‌های چهار وجهی مرکز تقارن ندارند.



(۳) انتقالات بار (Charge Transfer) CT

انتقالات CT ناشی از جهش الکترون از اوربیتال‌های لیگاند به اوربیتال‌های فلز و یا برعکس می‌باشند. انتقالات بار مجاز هستند و شدت جذب بسیار بالایی دارند. ($\epsilon = 10000 - 50000$)

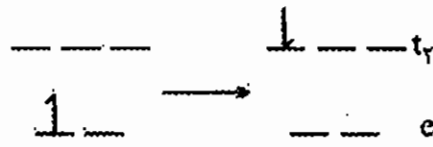
- انتقالات بار به دو دسته تقسیم می‌شوند

الف) انتقال بار از لیگاند به فلز (LMCT): که ناشی از انتقال الکترون از لیگاند به یکی از اوربیتال‌های فلز می‌باشد. انتقالات LMCT برای کمپلکس‌هایی دیده می‌شود که لیگاندهای آن‌ها π دهنده هستند و اوربیتال فلزی با انرژی پایین دارند. به طور معمول کمپلکس‌هایی که لیگاندهای O^{2-} ، S^{2-} ، OH^- ، I^- ، Br^- ، F^- ، Cl^- دارند، این نوع انتقال را انجام می‌دهند.

ب) انتقال بار فلز به لیگاند (MLCT): در این نوع انتقال، الکترون از اوربیتال‌های فلزی به اوربیتال‌های لیگاند منتقل می‌شود. انتقالات MLCT برای کمپلکس‌هایی مشاهده می‌شوند که اوربیتال‌های فلزی شامل الکترون می‌باشند و لیگاندها π^* خالی با انرژی پایین دارند. از این دسته لیگاندها می‌توان $phen$ ، $bipy$ ، NO^+ ، CN^- ، CO ، اولفین‌ها و به ویژه لیگاندهای آروماتیک را نام برد.

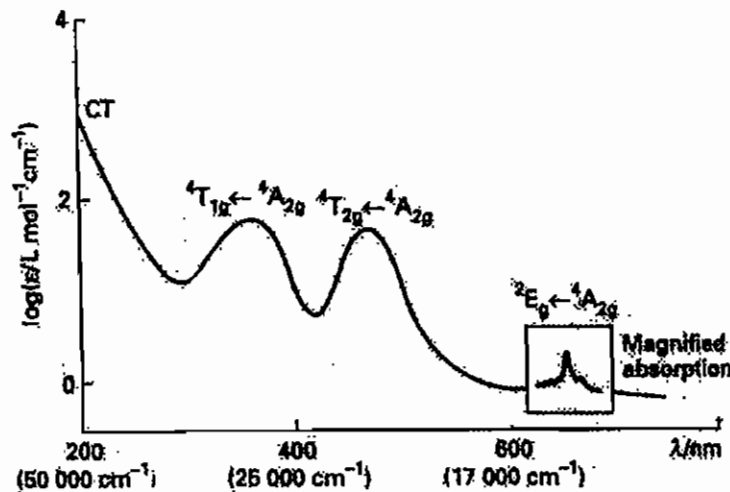
(۴) انتقالات اسپین غیر مجاز

این انتقالات با تغییر چند گانگی اسپین همراه هستند ($\Delta S \neq 0$). این انتقالات شدت بسیار کمی دارند و ضریب جذب آن‌ها کم‌تر از یک است ($\epsilon < 1$). مثال:

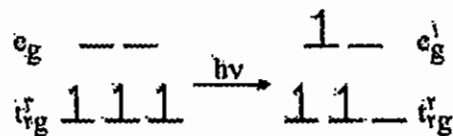


۲-۱۲ انتقال‌های میدان لیگاند

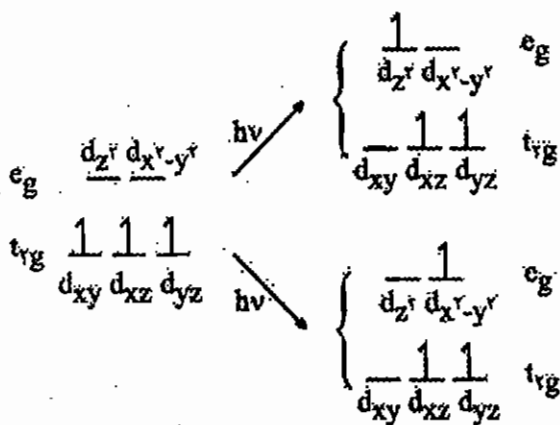
- طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ به صورت زیر ثبت شده است:



باتوجه به ضریب جذب انتظار می‌رود دو انتقال وسط مربوط به انتقالات میدان لیگاند باشند که ناشی از جهش الکترونی زیر است:



- انتقال $t_{2g}^3 \leftarrow t_{2g}^2 e_g^1$ دو پیک در این طیف نشان می‌دهد. چون سه اوربیتال t_{2g} و دو اوربیتال e_g داریم، شش انتقال الکترونی امکان‌پذیر است. این شش انتقال الکترونی ممکن، به دو دسته سه تایی با انرژی یکسان تقسیم می‌شوند. علت دو دسته شدن انرژی، دافعه‌های بین الکترونی است. برای مثال اگر انتقال الکترونی از اوربیتال d_{xy} انجام شود دو امکان زیر وجود دارد:

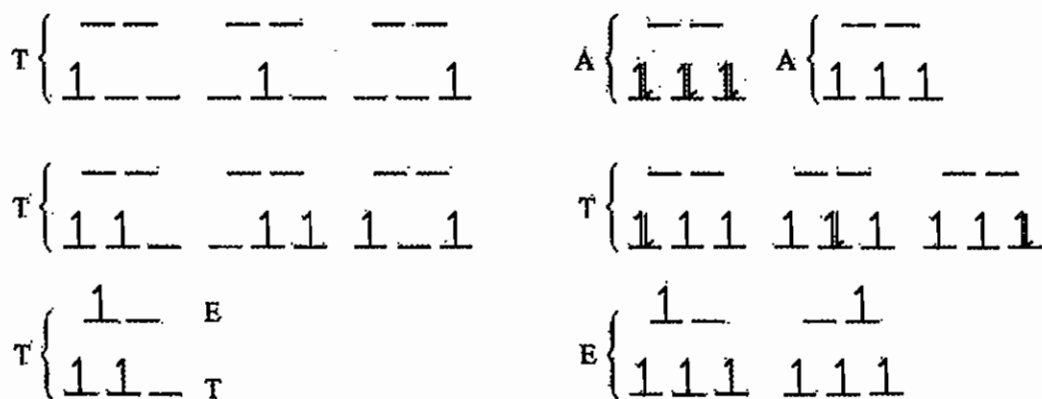


انرژی این دو انتقال به دلیل دافعه‌های بین الکترونی متفاوت است. انتقال الکترون از $d_{xy} \leftarrow d_{z^2}$ دافعه‌ی بین الکترونی را به شدت افزایش می‌دهد، چون الکترون از صفحه xy به اوربیتالی روی محور z منتقل شده است که در نزدیکی آن دو الکترون دیگر موجود است.

ولی انتقال الکترون از d_{xy} به $d_{x^2-y^2}$ هیچ دافعه‌ی جدیدی ایجاد نکرده است و فقط به جهت‌گیری الکترون در اوربیتالی دیگر واقع در صفحه‌ی xy منتهی شده است.

نمادهای طیفی این دو انتقال به صورت‌های $4A_{2g} \leftarrow 4T_{2g}$ و $4A_{2g} \leftarrow 4T_{1g}$ مشخص می‌شوند. این جمله‌ها در واقع ترم‌های طیفی مولکولی هستند چون انتقالات الکترونی همیشه از سطح پایه شروع می‌شوند. حالت پایه در آرایش الکترونی d^3 ، $4A_{2g}$ است.

در این نمادها، بالوند سمت چپ چندگانگی است و حروف لاتین بزرگ مشخص‌کننده‌ی تقارن کلی اوربیتال‌ها می‌باشند. چنان‌چه برای یک آرایش الکترونی فقط یک حالت هم‌ارز وجود داشته باشد، نماد تقارنی A می‌باشد. چنان‌چه دو حالت هم‌ارز وجود داشته باشد، نماد تقارنی را با E و چنان‌چه سه حالت هم‌ارز وجود داشته باشد، نماد تقارنی را با T مشخص می‌کنند. برای مثال حالت‌های تقارنی آرایش‌های زیر مشخص شده‌اند:



ترم‌های طیفی یون آزاد در میدان هشت‌وجهی به صورت زیر شکافته می‌شوند:

جمله‌ی طیفی در تقارن O_h	ترم طیفی یون آزاد
A_{1g}	S
T_{1g}	P
$T_{2g} + E_g$	D
$A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$	F
$A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1g}$	G

در بررسی طیف‌های الکترونی در ناحیه‌ی میدان لیگاند برای کمپلکس‌های پر اسپین موارد زیر را در نظر می‌گیریم:

(۱) ترم‌های طیفی یون آزاد که بالاترین چندگانگی را دارند مشخص می‌کنیم.

(۲) بر اساس انتقال الکترونی در ناحیه‌ی میدان لیگاند نماد حالت‌های پایه و برانگیخته را تعیین می‌کنیم.

(۳) شکافتگی ترم‌های طیفی یون آزاد در میدان هشت‌وجهی را مشخص می‌کنیم و انرژی هر انتقال را با توجه به قاعده‌ی مرکز ثقل تعیین می‌کنیم. طبق این قاعده اختلاف انرژی حالت‌ها را بر اساس پارامتر Dq تعیین می‌کنیم به طریقی که مجموع انرژی حالت‌ها برابر صفر شود.

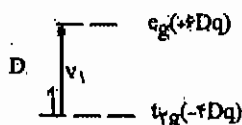
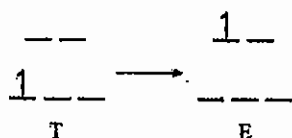
(۴) چنان‌چه حالت پایه یون آزاد F باشد و حالت پایه در میدان هشت‌وجهی T باشد، این ترم T_{1g} است، اولین حالت برانگیخته ناشی از ترم F ، T_{2g} است.

۵) اختلاف انرژی ترم‌های یون آزاد F و P معادل $15B'$ است. ترم P در میدان هشت‌وجهی به T_{1g} تبدیل می‌شود. طبق قاعده‌ای به نام عدم تقاطع، چنان‌چه دو ترم طیفی هم علامت مجاور هم قرار گیرند یکدیگر را قطع نمی‌کنند در واقع انرژی جمله‌ی طیفی پایین‌تر تا حدی کم‌تر شده و انرژی جمله‌ی طیفی بالاتر مقداری بیش‌تر می‌شود. این انحراف را با نماد c مشخص می‌کنند. (B و c پارامترهای راکاه هستند که در ادامه، مورد بحث قرار می‌گیرند).

مثال: طیف الکترونی $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ را بررسی کنید.

۱) $d^1 \Rightarrow {}^2D$

۲) ${}^2D \longrightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g$



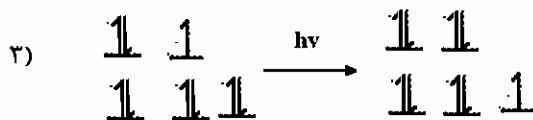
۳)

بنابراین در طیف الکترونی d^1 در میدان هشت‌وجهی فقط یک انتقال الکترونی با انرژی $v = 10D_q = \Delta_0$ مشاهده می‌شود.

مثال: طیف الکترونی آرایش الکترونی d^9 در میدان هشت‌وجهی را بررسی کنید.

۱) $d^9 \Rightarrow {}^2D$

۲) ${}^2D \rightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g$

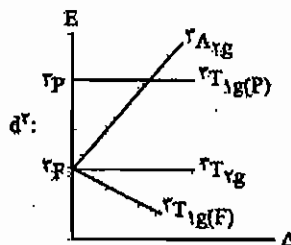
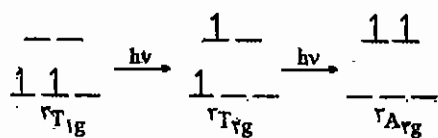


بر این اساس فقط یک انتقال الکترونی با انرژی $v = 10D_q = \Delta_0$ در طیف مشاهده می‌شود که نماد آن ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ است.

مثال: در کمپلکس $[V(H_2O)_6]^{3+}$ تعداد انتقالات و انرژی آن‌ها را مشخص کنید و مقدار Δ_0 را به دست آورید.

۱) $d^2 \Rightarrow {}^3F + {}^3P$

۲) $\begin{cases} {}^3F \rightarrow {}^3A_{2g} + {}^3T_{2g} + {}^3T_{1g} \\ {}^3P \rightarrow {}^3T_{1g} \end{cases}$

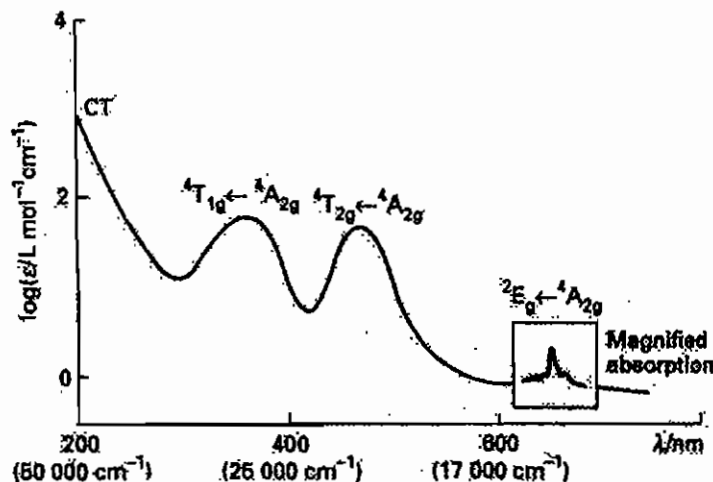


$$\left. \begin{aligned} v_1 &= 8Dq \\ v_2 &= 6Dq + 15B' \\ v_3 &= 18Dq \end{aligned} \right\} \rightarrow v_3 - v_1 = \Delta_o = 10Dq$$

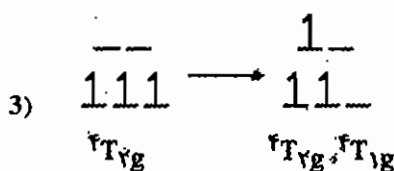
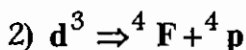
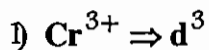
شکافتگی‌های میدان لیگاند فقط به حالت پایه یون آزاد (یعنی 3F) مربوط است و بر اساس قاعده گرانیگاه مقادیر انرژی حالت‌های $^3A_{2g}$ ، $^3T_{2g}$ ، $^3T_{1g}$ به ترتیب $-6Dq$ ، $+2Dq$ و $+12Dq$ است. توجه داشته باشید که انتقالات دو الکترونی بسیار پر انرژی هستند و انرژی آن‌ها خیلی بیشتر از $15B'$ است به عبارت دیگر انتقال دو الکترونی به حدی پرانرژی است که در بسیاری از موارد ترم $^3T_{1g}$ ناشی از P پایین‌تر از $^3A_{2g}$ ناشی از انتقال دو الکترونی قرار می‌گیرد.

۳-۱۲ بررسی طیف الکترونی d^3 در میدان هشت وجهی

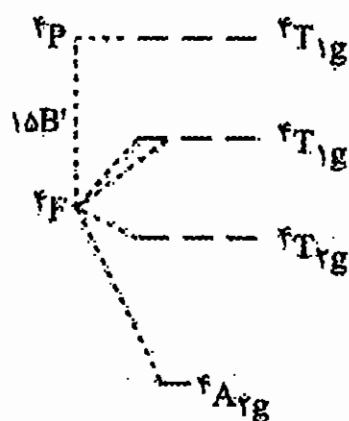
طیف الکترونی $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ به صورت زیر است:



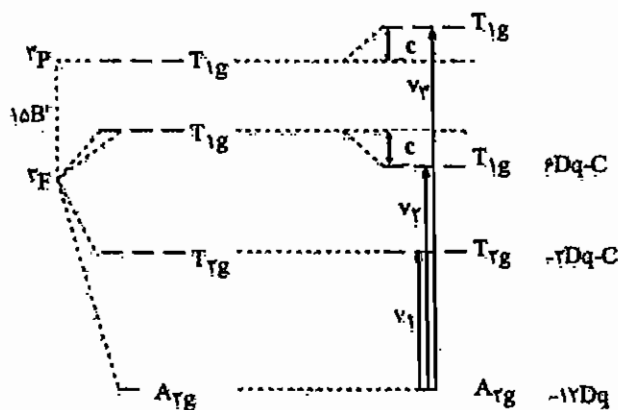
با توجه به ضرایب جذب، دو انتقال میانی انتقال‌های ناحیه میدان لیگاند هستند. پر انرژی‌ترین انتقال (در کوتاه‌ترین طول موج) که جذب ماکزیمم آن زیر 200 nm بوده است انتقال CT و کم انرژی‌ترین انتقال (در بالاترین طول موج) که فقط با بزرگ‌نمایی دیده شده است با توجه به ضریب جذب مولی مربوط به انتقال اسپین غیر مجاز است. روش بررسی انتقال‌های میدان لیگاند مشابه سایر آرایش‌های الکترونی است، با این تفاوت که با توجه به دافعه‌های بین الکترونی انتقال یک الکترون از t_{2g} به e_g دو انرژی متفاوت دارد.



بر این اساس دو انتقال ناشی از شکافتگی ترم F، انتقال‌های دو الکترونی نیستند. به همین دلیل انرژی آن‌ها خیلی زیاد نیست. به عبارت دیگر ترم ${}^4T_{1g}$ ناشی از ترم F پایین‌تر از ${}^4T_{1g}(p)$ قرار می‌گیرد (چون $15B'$ در مقایسه با انرژی انتقال یک الکترونی بسیار بیشتر است) و نمودار کلی انتقال‌های میدان لیگاند به صورت زیر است.



بر اساس قاعده گرانیگاه انرژی ترازیهای A_{2g} ، T_{2g} و T_{1g} باید به ترتیب $-12Dq$ ، $-2Dq$ و $+6Dq$ باشد. ولی انرژی تراز ${}^4T_{1g}$ به دلیل قاعده عدم تقاطع به اندازه c پایین آمده است (طبق قاعده عدم تقاطع چنانچه دو ترم طیفی هم علامت کنار هم قرار گیرند یکدیگر را دفع می‌کنند، یعنی ترم کم انرژی‌تر به اندازه c پایدار و ترم پر انرژی‌تر به اندازه c ناپایدار می‌شود):



بر این اساس انرژی انتقال‌های میدان لیگاند به صورت زیر است:

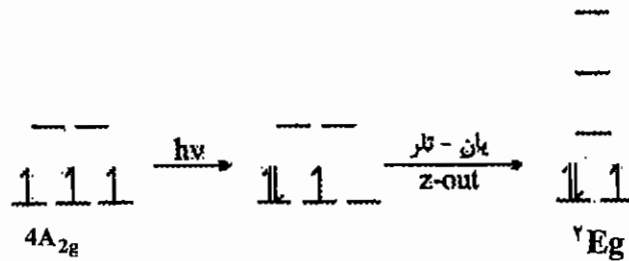
$$\begin{aligned} {}^4A_{2g} &\rightarrow {}^4T_{2g} & v_1 &= 10Dq \\ {}^4A_{2g} &\rightarrow {}^4T_{1g} & v_1 &= 18Dq - c \\ {}^4A_{2g} &\rightarrow {}^4T_{1g}(p) & v_3 &= 12Dq + 15B' + c \end{aligned}$$

در طیف $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ انتقال پر انرژی v_3 زیر پیک قوی مربوط به CT مدفون شده است و دیده نمی‌شود.

۴-۱۲ بررسی انتقال الکترونی اسپین غیر مجاز

با توجه به شکل طیف، انتقالی که در بالاترین طول موج مشخص شده است اسپین غیر مجاز است. چون انرژی این انتقال از انرژی انتقالات میدان لیگاند کمتر است، انتظار نمی‌رود الکترون از سطح t_{2g} به e_g منتقل شده باشد. در واقع الکترون در سطح t_{2g} جفت

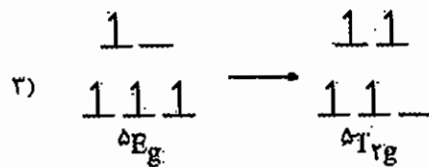
شده است. حالت برانگیخته نتیجه شده، یک الکترون منفرد و سه سطح هم‌تراز دارد و واپیچش یان تله به صورت z-out نشان می‌دهد و نماد طیفی مولکولی به صورت 2E_g و نماد انتقال الکترونی به صورت ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$ مشخص می‌شود.



بررسی انتقالات الکترونی d^6 و d^4 پر اسپین در میدان هشت وجهی

۱) $d^4 \rightarrow {}^5D$

۲) ${}^5D \rightarrow {}^5T_{2g} + {}^5E_g$

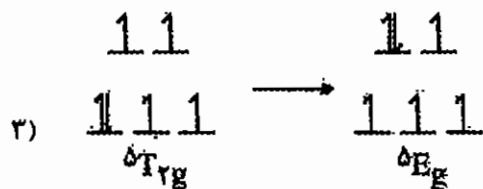


بر این اساس در آرایش الکترونی d^4 یک انتقال الکترونی با انرژی $\nu = 10Dq$ مشاهده می‌شود. نماد طیفی مولکولی انتقال‌های آرایش‌های d^4 و d^9 به صورت ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ است.

انتقال‌های الکترونی d^6 در میدان هشت وجهی به صورت زیر بررسی می‌شود:

۱) $d^6 \rightarrow {}^5D$

۲) ${}^5D \rightarrow {}^5T_{2g} + {}^5E_g$



انرژی انتقال: $\nu = 10Dq$ لذا: $d^1 \equiv d^6$

آرایش الکترونی d^6 نیز یک انتقال الکترونی نشان می‌دهد که نماد آن ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ است و انرژی آن $\nu = 10Dq$ است. انتقال‌های الکترونی d^1 و d^6 در میدان هشت وجهی صرفنظر از چندگانگی‌ها یکسان است.

* کلیه ترم‌های طیفی مولکولی و انتقالات الکترونی در میدان هشت وجهی برای آرایش‌های d^n و d^{5+n} هم‌ارز هستند (البته چندگانگی‌های آن‌ها فرق می‌کنند). بنابراین انتقالات الکترونی d^3 شبیه d^8 و d^2 شبیه d^7 است.

برای کلیه آرایش‌های الکترونی پر اسپین در میدان هشت وجهی $\nu_1 = \Delta_0$ است، به جز آرایش‌های d^2 و d^7 که برای آن‌ها $\nu_3 - \nu_1 = \Delta_0$ است.

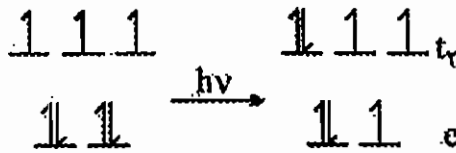
انتقالات الکترونی در میدان چهاروجهی

در این میدان روند بررسی با میدان هشت وجهی یکسان است. تنها اختلاف آن‌ها این است که در میدان چهاروجهی به دلیل این که مرکز تقارن وجود ندارد، اندیس g حذف شده است و شکافتگی میدان چهاروجهی با هشت وجهی متفاوت است.

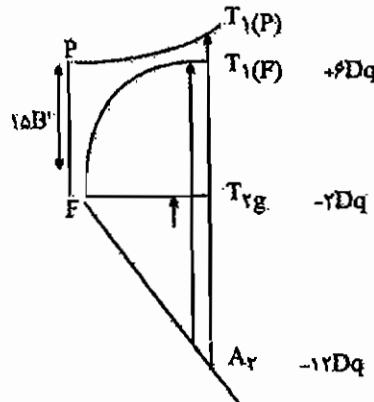
مثال: طیف الکترونی $[CoCl_4]^{2-}$ در میدان چهاروجهی چند انتقال نشان می‌دهد انرژی هر انتقال و مقدار Δ_o را محاسبه کنید.

1) $d^7 \rightarrow ^4F + ^4P$

2) $\begin{cases} ^4F \Rightarrow ^4T_2 + ^4T_1 + ^4A_2 \\ ^4P \Rightarrow T_1 \end{cases}$



$v_1 = 10Dq$
 $v_2 = 18Dq - c$
 $v_3 = 12Dq + 15B' + c$



* کلیه ترم‌های طیفی مولکولی و انتقالات الکترونی برای آرایش‌های d^n در میدان هشت وجهی با d^{10-n} در میدان چهاروجهی یکسان هستند (فقط ترم‌های مربوط به چهاروجهی زیروند g ندارند).

۱۲-۵ پارامترهای راکاه

پارامترهای راکاه مشخص کننده دافعه‌های بین الکترونی هستند و با سه حرف A و B و C مشخص می‌شوند. این پارامترها به طور تجربی از طیف به دست می‌آیند. چون در کمپلکس‌ها دافعه‌های بین الکترونی کمتر از یون آزاد هستند (به علت این که کمپلکس‌ها اوربیتال‌های متعددی در اختیار دارند که استقرار الکترون‌ها در این اوربیتال‌های گسترده، دافعه‌های الکترونی را کاهش می‌دهند) مقدار B در کمپلکس کمتر از یون آزاد است. معمولاً مقدار B را در کمپلکس با B' مشخص می‌کنند. کاهش دافعه‌های بین الکترونی در کمپلکس‌ها را اصطلاحاً اثر نفلوگزتیک یا اثر انبساط بار می‌نامند. دافعه‌ی بین الکترونی در یون آزاد و کمپلکس‌ها را با پارامتری به نام β نشان می‌دهند ($\beta = \frac{B'}{B}$) که همواره $\beta < 1$ است. هر چه π پذیری لیگاندها بیشتر باشد، تراکم بار روی فلزات کمتر است و B' کوچک‌تر است.

مثال: کمپلکس $[Ni(en)_3]^{2+}$ سه نوار جذبی در 11200 cm^{-1} ، 18350 cm^{-1} و 29000 cm^{-1} دارد. مقدار Δ_o و B' برای این کمپلکس به ترتیب برابر است با:

- (۱) 11200 و 917 (۲) 18350 و 960 (۳) 2750 و 56000 (۴) 29000 و 13750
 $Ni^{2+} \rightarrow d^8 \rightarrow ^3F + ^3P$

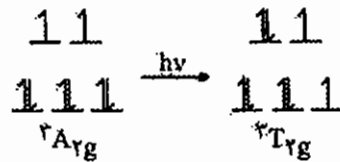
$$v_1 = \Delta_o = 11200 \quad B' = \frac{v_3 + v_2 - 3v_1}{15} = \frac{29000 + 18350 - 3(11200)}{15} = 917 \text{ cm}^{-1}$$

بنابراین گزینه‌ی «۱» صحیح است.

$$\begin{cases} 3F \rightarrow A_{2g} + T_{2g} + T_{1g} \\ 3P \rightarrow 3T_{1g} \end{cases}$$

$$v_3 = 12Dq + 15B' + c$$

$$v_2 = 18Dq - c$$



مثال: مقدار CFSE در مورد یون کمپلکس $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ چند cm^{-1} است؟ ($\Delta_o = 33800 \text{ cm}^{-1}$ و $P = 19150 \text{ cm}^{-1}$)

$$\text{CFSE} = -24(3380) + 2(19150) = -42820 \text{ Cm}^{-1}$$

مثال: طیف الکترونی کدام یک یون کمپلکس شدت بیش‌تری دارد؟



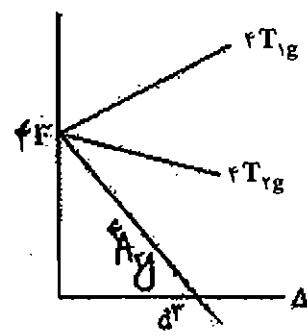
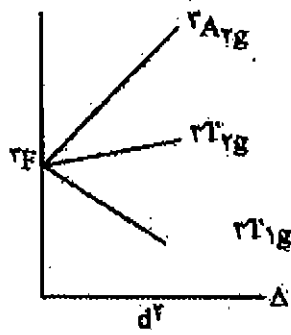
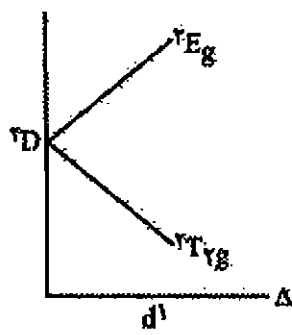
گروه نقطه‌ای کمپلکس‌های داده شده به ترتیب D_3 ، O_h ، O_h و C_{4v} است.

توجه داشته باشید که هرچه تقارن یک گونه کمتر باشد، شدت انتقال الکترونی میدان لیگاند در آن بیشتر است. بنابراین در بین گونه‌های بالا، گونه‌ی شماره‌ی «۱»، شدت انتقال الکترونی بیشتری از گزینه‌های «۲» و «۳» دارد. ولی توجه داشته باشید که گزینه شماره «۴» لیگاند π -پذیر Cl^- را دارد که انتقال بسیار قوی LMCT نشان می‌دهد، بنابراین گزینه «۴» درست است.

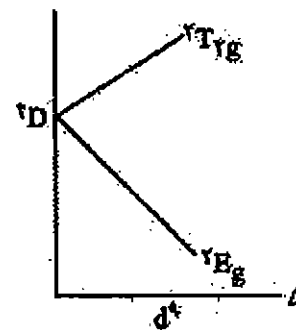
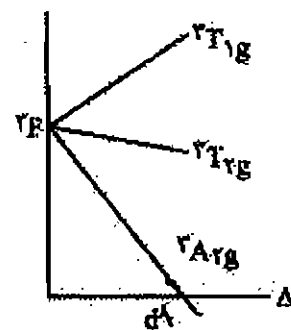
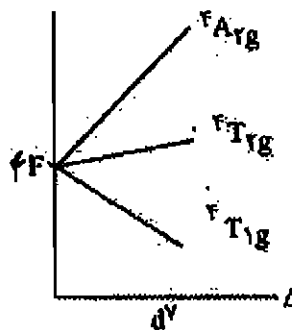
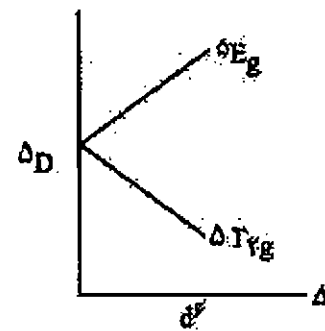
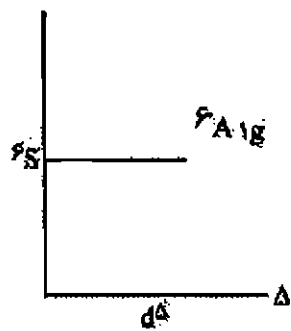
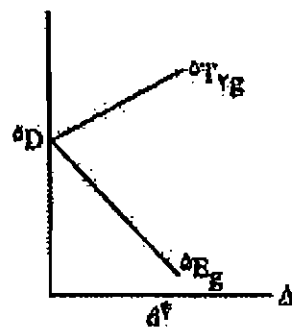
۱۶- نمودارهای اورگل و تانابه - سوگانو

- نمودارهای اورگل انتقال‌های الکترونی در میدان ضعیف را مشخص می‌کنند.

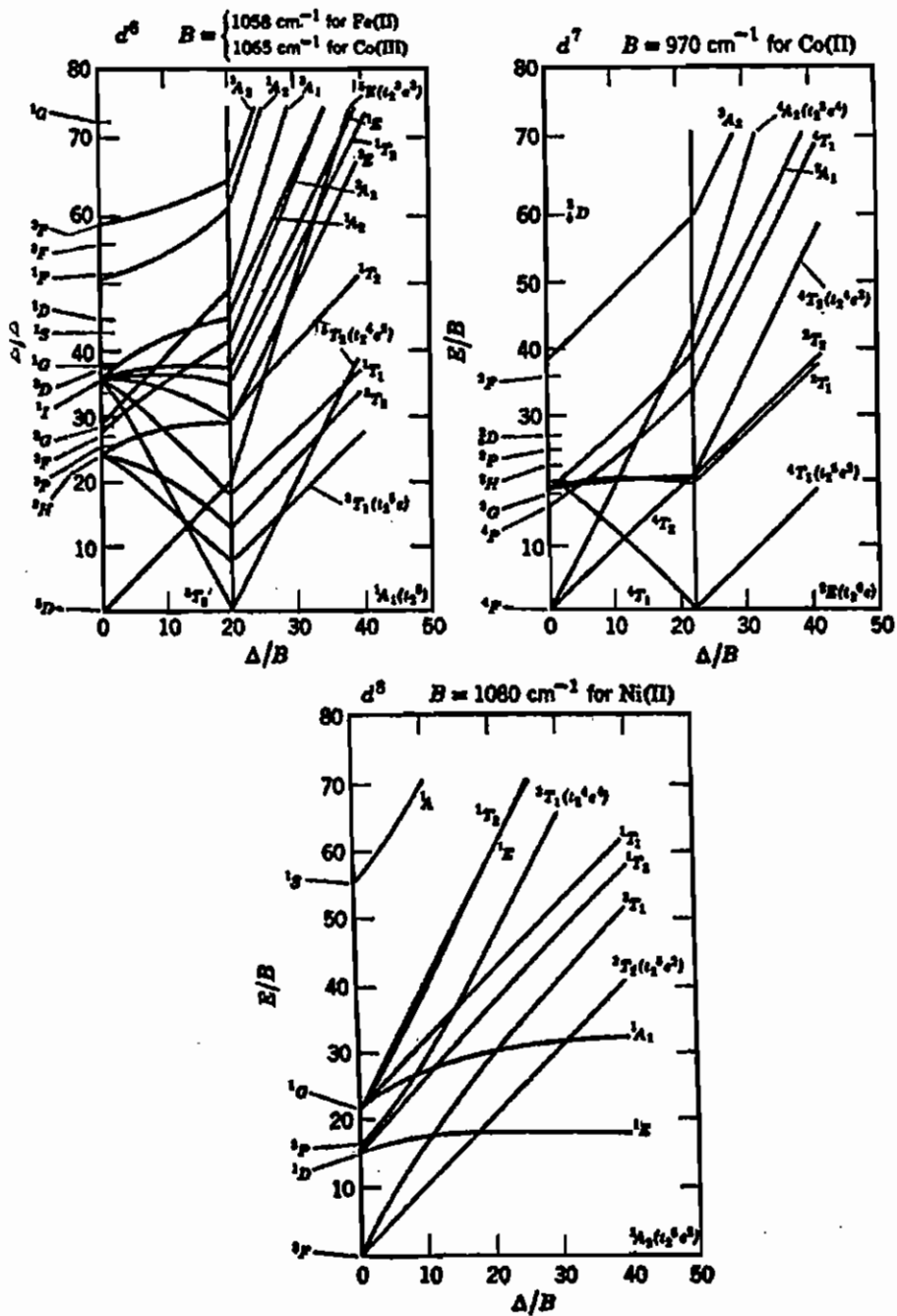
در این نمودارها انرژی بر حسب Δ_o داده شده است و در مورد کمپلکس‌های هشت وجهی پر اسپین و کمپلکس‌های چهار وجهی صادق است.



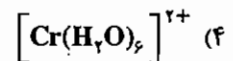
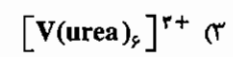
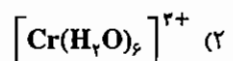
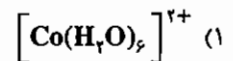
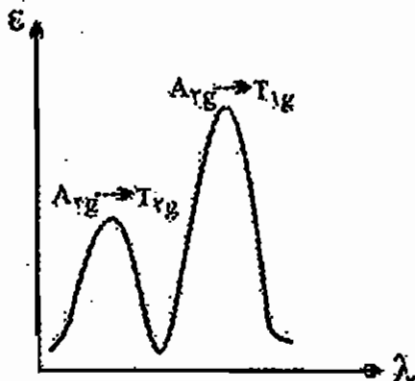
B



در نمودارهای تانابه - سوگانو هر دو حالت $L.S$ و $H.S$ هشت وجهی در نظر گرفته شده‌اند. در این نمودارها مرز بین حالت‌های $L.S$ و $H.S$ با یک خط عمودی مجزا شده است. علاوه بر این، در این نمودارها شکافتگی همه‌ی ترم‌های طیفی یون آزاد در نظر گرفته شده‌اند. حالت پایه در این نمودارها روی محور افقی مشخص می‌شود. نمودارهای تانابه - سوگانو آرایش‌های الکترونی مختلف در زیر داده شده است:



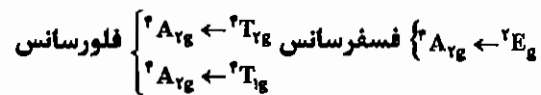
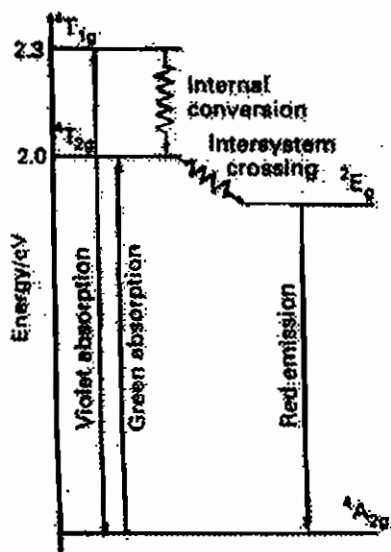
مثال: طیف الکترونی زیر برای کدام کمپلکس است؟ (چندگانگی‌ها عمداً حذف شده‌اند).



حل: گزینه‌ی «۲» صحیح است، با توجه به نمودار که انتقال از A به T است. مشخص می‌شود که A_{2g} حالت پایه است. یعنی اتم مرکزی دارای آرایش d^3 یا d^8 است که d^3 در گزینه‌ها موجود است.

۷.۱۲ لومینسانس

لومینسانس بررسی طیف‌های نشری است که در آن‌ها انتقال الکترونی از یک حالت برانگیخته به حالت پایه اتفاق می‌افتد. لومینسانس‌هایی را که اسپین مجاز هستند فلورسانس می‌گویند و لومینسانس‌های اسپین غیر مجاز را فسفرسانس می‌گویند. شدت نشر فلورسانس قوی‌تر و مدت زمان نشر، کوتاه‌تر است. معروف‌ترین نوع لومینسانس در یاقوت دیده می‌شود که در آن Cr^{3+} در حفره‌های هشت‌وجهی گروه‌های اکسیژن آلومینا (Al_2O_3) قرار گرفته است. انتقالات الکترونی در این گونه به صورت زیر است:



- تبدیل حالت برانگیخته با انرژی بالاتر به حالت برانگیخته‌ای با انرژی پایین‌تر که چندگانگی یکسانی با آن دارد و به صورت غیر نوری انجام می‌شود را اصطلاحاً تبدیل درونی (Interconversion) می‌گویند.
- تبدیل غیرنوری یک حالت برانگیخته به حالت برانگیخته‌ای که چندگانگی متفاوتی با آن دارد، اصطلاحاً عبور بین سیستمی (Intersystem Crossing) نامیده می‌شود.

مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - فصل طیف‌های الکترونی

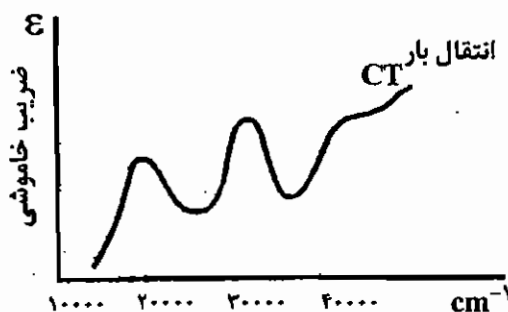
۱ - رنگ بنفش یون پرمنگنات، مربوط به کدام یک از موارد زیر است؟
 (۱) انتقال بار از لیگاند به فلز (۲) انتقال بار از فلز به لیگاند (۳) جهش الکترونی $d \rightarrow d$ (۴) انتقال بار درون لیگاند

۲ - در کدام یک از نمونه‌های زیر، علاوه بر جهش الکترونی $d \rightarrow d$ ، نوار انتقال بار نیز مشاهده می‌شود؟
 (۱) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (۲) $[\text{MnO}_4]^-$ (۳) $\text{TiCl}_3(\text{py})_3$ (۴) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

۳ - کمپلکس $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ دارای یک نوار جذبی در 14000 cm^{-1} است. انرژی پایداری میدان بلور برای این کمپلکس چقدر است؟
 (۱) 14000 cm^{-1} (۲) 8400 cm^{-1} (۳) 22400 cm^{-1} (۴) 11200 cm^{-1}

۴ - تعداد جهش‌های الکترونی ممکن در Cu^{2+} ، در یک میدان تتراگونالی کدام است؟
 (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴) ۴

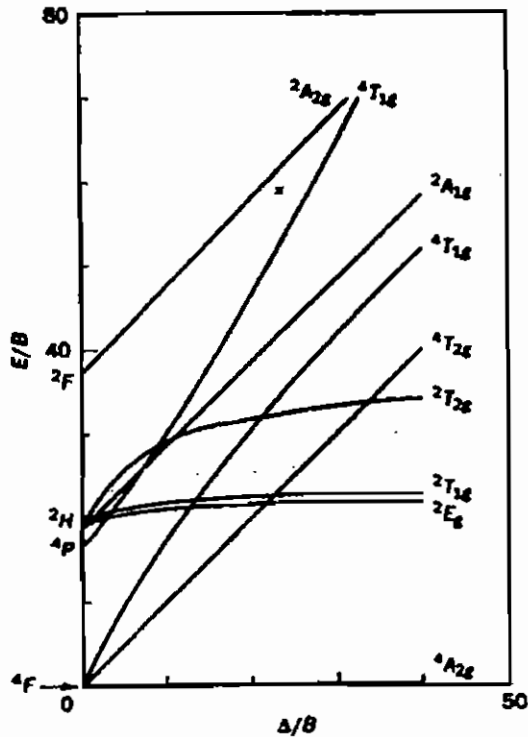
۵ - با توجه به شکل و با استفاده از طیف جذبی الکترونی یون $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ، انرژی پایداری میدان بلور (CFSE) چند kcal/mol است؟ ($1 \text{ kcal/mol} = 83.6 \text{ cm}^{-1}$)
 (۱) $57/20$ (۲) $68/70$ (۳) $103/0$ (۴) $171/7$



۶ - ماکزیمم‌های جذب (بر حسب cm^{-1}) مربوط به یون‌های کمپلکس‌های $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ، $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ و $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ در گزینه‌های زیر آمده است. کدام یک مربوط به $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ است؟ (بخشی از سری اسپکتروشیمیایی: $\text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ (ض: ضعیف، ق: قوی))
 (۱) 16600 ض، 24900 ض
 (۲) 23900 ض، 30100 ض
 (۳) 19300 ض، 24300 ض، 39200 ق
 (۴) 22400 ض، 25900 ض، 36800 ض، 41700 ق

۷ - شدت نوارهای جذبی در طیف الکترونی کدام نمونه بیش تر است؟
 (۱) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (۲) $[\text{CrO}_4]^{2-}$ (۳) $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ (۴) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

۸ - برای کمپلکس $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ مقدار $10Dq = 17600 \text{ cm}^{-1}$ و $B = 918 \text{ cm}^{-1}$ است. مقدار مربوط به جهش مجاز $\bar{\nu}_2$ کدام است؟ (ورودی ۷۶)



- (۱) 18400 cm^{-1}
- (۲) 27500 cm^{-1}
- (۳) 31000 cm^{-1}
- (۴) 67000 cm^{-1}

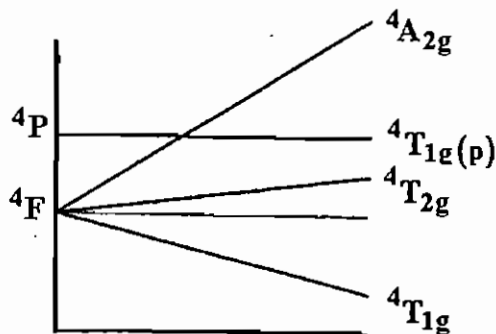
۹ - جمله طیفی حالت پایه برای یون پر اسپین d^4 در میدان الکتروستاتیک هشت‌وجهی کدام است؟ (ورودی ۷۶)

- (۱) $5T_{1g}$
- (۲) $5A_{1g}$
- (۳) $5E_g$
- (۴) $5T_{2g}$

۱۰ - نماد جمله‌ی طیفی حالت پایه کدام یون در میدان هشت‌وجهی به صورت $5E_g$ است؟ (ورودی ۷۸)

- (۱) Cr^{2+}
- (۲) Ni^{2+}
- (۳) V^{3+}
- (۴) Cu^{2+}

۱۱ - نمودار مقابل به تغییر حالت‌های انرژی در کمپلکس‌های هشت‌وجهی کدام کاتیون مربوط است؟ (ورودی ۷۸)



- (۱) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- (۲) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- (۳) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- (۴) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

۱۲ - مقدار ثابت راکاه B' برای کمپلکس $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ کدام است؟ (ورودی ۷۸)

$\nu_1 = 11200 \text{ Cm}^{-1}$, $\nu_2 = 18300 \text{ Cm}^{-1}$, $\nu_3 = 29000 \text{ Cm}^{-1}$

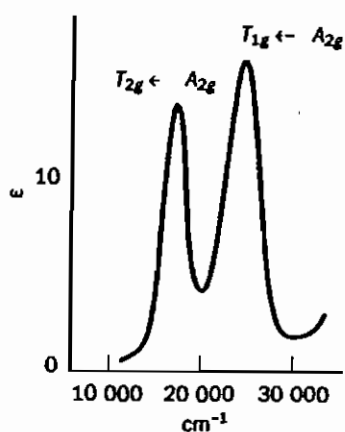
- ۱۴۰۰ (۴) ۹۱۳ (۳) ۹۸۰ (۲) ۵۰۰ (۱)

۱۳ - برای یون Mn^{3+} در میدان هشت وجهی درغیاب اثر یان - تلو و با در نظر گرفتن اثر یان - تلو به ترتیب چند جهش الکترونی پیش بینی می شود؟ (ورودی ۷۸)

- ۲ و ۳ (۴) ۴ و ۳ (۳) ۳ و ۲ (۲) ۳ و ۱ (۱)

۱۴ - طیف الکترونی زیر برای کدام کمپلکس انتظار می رود؟ (چندگانگی اسپین در نماد جمله طیفی عمداً حذف شده است)

(ورودی ۸۰)



- (۱) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 (۲) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 (۳) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 (۴) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

۱۵ - جمله طیفی 4F شامل چند ریز حالت است و در میدان هشت وجهی، به کدام حالت های انرژی شکافته می شود؟ (ورودی ۸۰)

- (۱) $^4A_{2g}, ^4T_{2g}, ^4T_{1g}$ ، ۲۸
 (۲) $^4A_{1g}, ^4T_{2g}, ^4T_{1g}$ ، ۲۱
 (۳) $^4A_{1g}, ^4E_g, ^4T_{2g}$ ، ۲۸
 (۴) $^4A_{2g}, ^4T_{2g}, ^4T_{1g}$ ، ۲۱

۱۶ - نمونه مجهولی، یک جهش الکترونی در ناحیه قرمز نشان می دهد. کدام یک از ترکیب های زیر در این نمونه وجود دارد؟

(ورودی ۶۹)

- (۱) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (۲) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (۳) $[\text{CrO}_4]^{2-}$ (۴) $[\text{WO}_4]^{2-}$

۱۷ - رنگ هالوژن ها مربوط به کدام یک از جهش های زیر است؟ (ورودی ۷۱)

- (۱) $\pi_p^* \rightarrow \sigma_p^*$ (۲) $\pi_p \rightarrow \pi_p^*$ (۳) $\sigma_p \rightarrow \pi_p$ (۴) $\sigma_s \rightarrow \sigma_p^*$

۱۸ - طیف جذبی $[\text{VCl}_4]^-$ یک پیک در ۱۱۰۰ nm دارد. طیف جذبی $[\text{VCl}_6]^{2-}$ نیز یک پیک دارد. طول موج این پیک بر حسب

(ورودی ۷۳)

nm کدام است؟

- ۴۸۹ (۱) ۵۵۰ (۲) ۲۲۰ (۳) ۲۴۷۵ (۴)

۱۹ - برای کدام یک از گونه های زیر، نماد جمله طیفی حالت پایه به صورت 6A است؟ (ورودی ۷۵)

- (۱) $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ (۲) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (۳) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (۴) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

۲۰ - کدام دو آرایش الکترونی در میدان ضعیف هشت‌وجهی، جهش‌های الکترونی مشابه دارند؟ (ورودی ۷۵)



۲۱ - برای تشخیص محلول Cr^{3+} به وسیله طیف جذبی الکترونی مری - فرابنفش، کدام لیگاند مناسب‌تر است؟ (ورودی ۷۵)



۲۲ - حالت پایه الکترونی و مقدار (CFSE) برای ترکیب $[Fe(Phen)_3](BPh_4)_3$ با فرض تقارن کلی O_h برای یون

کمپلکس آهن، به ترتیب کدام است؟ (ورودی ۷۷)



۲۳ - برعکس $[MnO_4]^-$ و $[CrO_4]^{2-}$ که رنگی هستند $[VO_4]^{3-}$ بی‌رنگ است. علت چیست؟ (ورودی ۷۷)

(۱) جهش‌های $d-d$ بر اثر جهش‌های انتقال بار پوشیده می‌شوند.

(۲) جهش‌های $d-d$ در ناحیه فرابنفش قرار دارند.

(۳) جهش‌های $d-d$ ندارد و جهش انتقال بار آن در ناحیه فرابنفش است.

(۴) جهش‌های $d-d$ و جهش انتقال بار ندارد.

۲۴ - برای آرایش الکترونی d^3 حالت‌های حاصل از جمله طیفی F در میدان ضعیف بر حسب افزایش انرژی کدام است؟

(ورودی ۷۷)



۲۵ - در تشخیص دو‌گونه cis و $trans$ ترکیب $[Co(en)_2F_2]^+$ به کمک طیف‌سنجی $UV-vis$ ، کدام عبارت درست است؟

(ورودی ۷۷)

(۱) به کمک طیف‌سنجی $UV-vis$ نمی‌توان این دو ایزومر را از هم تمیز داد.

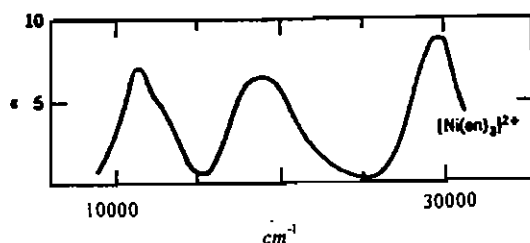
(۲) نوارهای جذبی ایزومر ترانس قوی‌تر از ایزومر سیس است.

(۳) شدت نوارهای جذبی ایزومرهای سیس و ترانس با یکدیگر برابر است.

(۴) نوارهای جذبی ایزومر سیس قوی‌تر از ایزومر ترانس است.

۲۶ - طیف مقابل مربوط به یون کمپلکس $[Ni(en)_3]^{2+}$ است. پیک راست در این طیف مربوط به کدام جهش الکترونی است؟

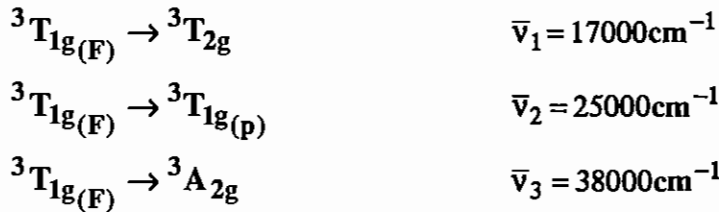
(ورودی ۷۷)



۲۷ - کدام مورد علت کاهش شدت جذب الکترونی در کمپلکس‌های فلزات واسطه است؟ (ورودی ۷۹)

- (۱) حذف مرکز تقارن در گونه جذب کننده
 (۲) جفت شدن اسپین - اوربیت
 (۳) متفاوت بودن چندگانگی اسپین حالت‌های پایه و برانگیخته
 (۴) جفت شدن الکترونی - ارتعاشی

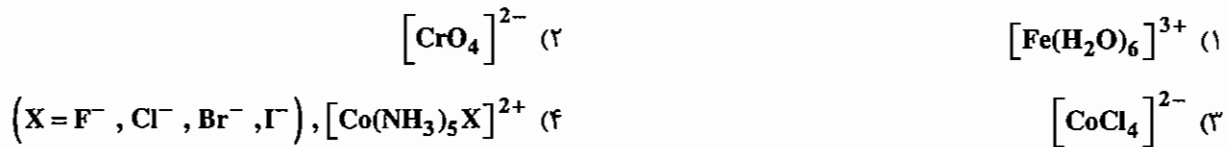
۲۸ - جهش‌های الکترونی مجاز و فرکانس‌های جذبی در طیف جذبی یون $[_{23}\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ عبارتند از:



(ورودی ۷۹) مقدار Dq برای این کمپلکس چند cm^{-1} است؟

- (۱) ۱۳۰۰ (۲) ۱۷۰۰ (۳) ۲۱۰۰ (۴) ۲۵۰۰

۲۹ - رنگ محلول کدام یون کمپلکس، تنها به جهش انتقال بار مربوط است؟ (ورودی ۷۹)



۳۰ - جمله طیفی مربوط به حالت پایه در کمپلکس هشت‌وجهی $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ کدام است؟ (ورودی ۸۱)



۳۱ - کمپلکس‌های $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ، $(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ نوارهای انتقال بار دارند. کدام یک از این کمپلکس‌ها با تغییر X به صورت زیر کم‌ترین انرژی را برای انتقال بار لازم دارند؟ (ورودی ۸۱)



۳۲ - طیف الکترونی کدام یون کمپلکس دارای شدت بیش‌تری است؟ (ورودی ۸۱)



۳۳ - کمپلکس $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ سه نوار جذبی در ۱۱۲۰۰ و ۱۸۳۵۰ و 29000cm^{-1} دارد. مقدار Δ_o و B' برای این کمپلکس (بر حسب cm^{-1}) به ترتیب برابر است با: (ورودی ۸۱)

- (۱) ۹۱۷ و ۱۱۲۰۰ (۲) ۱۸۳۵۰ و ۹۶۰ (۳) ۵۶۰۰ و ۲۷۵۰ (۴) ۲۹۰۰۰ و ۱۳۷۵۰

۳۴ - تقارن حالت پایه الکترونی یون فلز واسطه در $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ کدام است؟ (ورودی ۸۲)



۳۵ - رنگ کدام ترکیب ناشی از جهش الکترونی اسپین مجاز $d-d$ می‌باشد؟ (ورودی ۸۲)



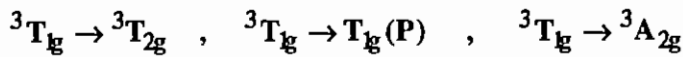
۳۶ - جمله طیفی حالت پایه کدام یون که با آرایش d^n مشخص شده، A_{1g} است؟ (چندگانگی اسپین عمداً نوشته نشده است).

(ورودی ۸۲)

- (۱) d^9 (تقارن هشت‌وجهی) (۲) d^8 (تقارن هشت‌وجهی)
 (۳) d^6 کم اسپین (تقارن هشت‌وجهی) (۴) d^4 (تقارن چهاروجهی)

۳۷ - سه جهش الکترونی مجاز از نظر اسپین مربوط به کدام یون کمپلکس است؟

(ورودی ۸۲)



- (۱) $[{}_{24}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (۲) $[{}_{28}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (۳) $[{}_{22}\text{Ti}(\text{urea})_6]^{3+}$ (۴) $[{}_{23}\text{V}(\text{urea})_6]^{3+}$

(ورودی ۸۳)

۳۸ - جمله طیفی 6S مربوط به کدام گونه شیمیایی است؟

- (۱) یون گازی ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ (۲) $[{}_{26}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 (۳) $[{}_{25}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (۴) یون گازی ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$

۳۹ - جمله طیفی حالت پایه چند آرایش الکترونی مختلف در کمپلکس‌های هشت وجهی ML_6 داده شده است. در چند مورد

وایچش یان-تلر انتظار می‌رود؟ 5E_g (پراسپین)، ${}^6A_{1g}$ (پر اسپین)، ${}^1A_{1g}$ (کم اسپین)، 2E_g (کم اسپین) (ورودی ۸۳)

- (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴) ۴

۴۰ - برای ترکیب $\text{K}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$ چند نوار مربوط به جهش الکترونی $d-d$ انتظار می‌رود؟

(ورودی ۸۳)

- (۱) یک نوار (۲) سه نوار
 (۳) در غیاب یان-تلر یک نوار، با وجود یان-تلر دو یا سه نوار (۴) در غیاب یان-تلر دو یا سه نوار، با وجود یان-تلر یک نوار

۴۱ - ترکیب آبی پروس $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ نوارهای جذبی شدید در 15000cm^{-1} و 25000cm^{-1} دارد. این جذب‌ها به چه

(ورودی ۸۳)

انتقالی مربوط هستند؟

- (۱) انتقال بار درون لیگاندی (۲) انتقال بار لیگاند به فلز (۳) انتقال بار فلز به لیگاند (۴) انتقال بار فلز به فلز

۴۲ - کمپلکس $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ در 510nm جذب دارد. این جذب بر حسب cm^{-1} کدام است؟

(ورودی ۸۴)

- (۱) 5100 (۲) 19608 (۳) 25500 (۴) 51000

۴۳ - محلول آبی $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در غیاب اثر یان - تلر و در حضور اثر یان - تلر به ترتیب از راست به چپ

(ورودی ۸۴)

چند جهش الکترونی $d-d$ مجاز از نظر اسپین دارد؟

- (۱) 2, 1 (۲) 1, 2 (۳) 3, 1 (۴) 1, 3

۴۴ - جمله‌های طیفی مولکولی آرایش‌های (پراسپین) d^7 و (کم اسپین) d^7 به ترتیب از راست به چپ است.

(ورودی ۸۵)

- (۱) ${}^4E_g, {}^4T_{1g}$ (۲) ${}^2T_{1g}, {}^4E_g$ (۳) ${}^2E_g, {}^4T_{1g}$ (۴) ${}^2T_{1g}, {}^4E_g$

(ورودی ۸۵)

۴۵ - شدت نوارهای جذبی در کدام گونه شیمیایی در محلول‌های آبی کمتر است؟

- (۱) ${}_{25}\text{MnCl}_2$ (۲) ${}_{26}\text{FeCl}_2$ (۳) KMnO_4 (۴) $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

۴۶ - جمله طیفی حالت پایه یون $^{2+}_{25}\text{Mn}$ در دو حالت پراسپین و کم اسپین در میدان الکتروستاتیک هشت وجهی از راست به چپ کدام است؟ (ورودی ۸۶)



۴۷ - شدت نوارهای جذبی کدام گونه شیمیایی از همه کمتر است؟ (ورودی ۸۶)



۴۸ - در تشخیص دو گونه $^{+}_{27}\text{Co(en)}_2\text{F}_2$ و $^{+}_{27}\text{Co(en)}_2\text{F}_2$ به کمک طیف بینی، عبارت کدام گزینه درست است؟ (ورودی ۸۶)

- (۱) شدت نوارهای جذبی سیس و ترانس در طیف بینی مری - فرابنفش با یکدیگر برابر است.
- (۲) به کمک طیف بینی مری - فرابنفش تشخیص این دو ایزومر از یکدیگر امکان پذیر است.
- (۳) تعداد نوارهای جذبی سیس و ترانس در طیف مری - فرابنفش با هم برابر است.
- (۴) نوارهای جذبی ایزومر سیس ضعیف تر از ایزومر ترانس است.

۴۹ - کدام گزینه درست است؟ (ورودی ۸۶)

- (۱) الکترون های f در عمق اتم قرار دارند و با اوربیتال های لیگاند برهم کنش مؤثری ندارند.
- (۲) جهش های f - f در گستره فرابنفش تابش الکترومغناطیسی قرار می گیرند.
- (۳) برهم کنش اوربیتال های d با لیگاندها پیرامون هسته مرکزی ناچیز است.
- (۴) برهم کنش اوربیتال های f با لیگاندهای پیرامون هسته، مرکزی قوی است.

پاسخنامه سوال‌های کنکور سراسری - طیف‌های الکترونی

۱- گزینه «۱» صحیح است.

در $[\text{MnO}_4]^-$ لیگاند σ, O^{2-} -دهنده و π -دهنده است و Mn^{+7} آرایش d^0 دارد در نتیجه انتقال از نوع LMCT است. (به طور کلی تتراکسوآنیون‌ها انتقال LMCT نشان می‌دهند).

۲- گزینه «۳» صحیح است.

در گزینه‌ی ۱ و ۴ اوربیتال d در اتم مرکزی الکترون دارد و انتقال $d-d$ دیده می‌شود، ولی چون لیگاندهای آن‌ها ماهیت σ -دهنده دارند، در نتیجه امکان انتقال بار در آن‌ها کم است. در گزینه‌ی ۲، MnO_4^- به دلیل این‌که آرایش d^0 دارد فقط انتقال LMCT دارد. در گزینه‌ی ۳، Ti^{3+} با آرایش d^1 و عبارت طیفی پایه 2D یک جهش $d \rightarrow d$ دارد و با داشتن لیگاند Cl^- که ماهیت σ -دهنده و π -دهنده دارد، می‌تواند انتقال LMCT نیز داشته باشد.

۳- گزینه «۲» صحیح است.

Cr^{2+} در میدان ضعیف دارای آرایش $d_{h.s}^4$ است.

عبارت طیفی حالت پایه آن 5D می‌باشد و ترم حالت پایه در آن 5E_g است. لذا انرژی لازم جهت انجام جهش v_1 معادل $10 Dq$ است. با توجه به اینکه CFSE برای آرایش $t_{2g}^2 e_g^2$ برابر $-6Dq$ است، مقدار CFSE برابر -8400cm^{-1} می‌شود:

$$10 Dq = 14000 \text{cm}^{-1} \rightarrow Dq = 1400 \text{cm}^{-1}$$

$$\text{CFSE}(\text{Cr}^{2+}) = -6 Dq = -6 \times 1400 = -8400 \text{cm}^{-1} = 68.7 \text{kJ/mole}$$

۴- گزینه «۳» صحیح است.

در این میدان تتراگونالی واپیچش یان-تزر دیده می‌شود و سه جهش الکترونی امکانپذیر است.

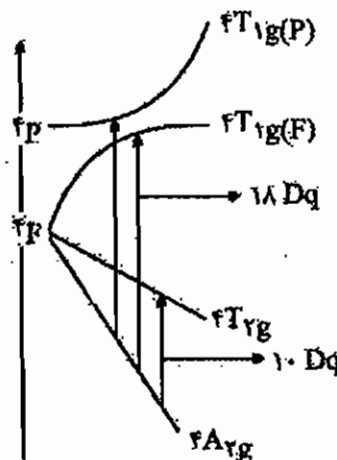
۵- گزینه «۲» صحیح است.

$(d^3)\text{Cr}^{3+}$ با عبارت طیفی 4F همان‌گونه که مشخص است، می‌تواند سه جهش انجام دهد که v_1 معادل $10 Dq$ است.

$$10 Dq = 24000 \text{cm}^{-1} \rightarrow Dq = 2400 \text{cm}^{-1}$$

$$\text{CFSE}(\text{Cr}^{3+}) = -12 Dq = -24000 \text{cm}^{-1}$$

$$(-24000 \text{cm}^{-1}) \left(\frac{1 \text{kJ}}{83.6 \text{cm}^{-1}} \right) \left(\frac{1 \text{kcal}}{4.2 \text{kJ}} \right) = -68.7 \text{cal}$$



۶- گزینه «۴» صحیح است.

از آن جایی که Co^{3+} ، Rh^{3+} و Ir^{3+} هر سه در یک گروه (آرایش d^6) قرار دارند، نوع انتقالات $d \rightarrow d$ آن‌ها یکسان است. دو عدد موجی اول در هر گزینه مربوط به انتقالات $d \rightarrow d$ می‌باشند. در Rh^{3+} به علت بار مؤثر هسته‌ی بالاتر نسبت به Co^{3+} ، Dq ۱۰ بیش‌تر است. گزینه ۱ مربوط به $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ و اعداد موجی گزینه‌ی ۲ مربوط به $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ می‌باشد و $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ و $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ لیگاندهای π -دهنده دارند و می‌توانند انتقال‌های LMCT نشان دهند که چون بار مؤثر هسته‌ی ایریدیم بیش‌تر از رودیم است، بنابراین انتقال‌های $d-d$ $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ در بالاترین مقدار انرژی مشاهده می‌شوند (انتقال‌های $d-d$ چون از نظر قانون لاپورت غیر مجاز هستند ضعیف می‌باشند).

۷- گزینه «۲» صحیح است.

لیگاند O^{2-} در $[\text{CrO}_4]^{2-}$ و Cl^- در $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ لیگاندهای σ -دهنده و π -دهنده هستند و انتقال LMCT نشان می‌دهند و چون Cr^{6+} (d^0) نسبت به Mn^{2+} (d^5) تمایل بیش‌تری برای دریافت الکترون دارد، نوار جذبی $[\text{CrO}_4]^{2-}$ شدیدتر می‌باشد.

۸- گزینه «۳» صحیح است.

$$v_1 = 10 \quad Dq = 17600 \rightarrow Dq = 1760 \text{ cm}^{-1}$$

انتقال v_2 مربوط به ${}^4T_1g(F)$ به ${}^4A_{2g}$ می‌باشد.

$$\frac{\Delta_o}{B} = \frac{17600}{918} = 19.2$$

اگر از $\frac{E}{B} = 19.2$ به طور عمود به 4T_1 متصل کنیم و سپس به محور عمودی متصل کنیم، $\frac{E}{B} = 30$ به دست می‌آید و با توجه به این که $B = 918 \text{ cm}^{-1}$ است مقدار انرژی v_2 برابر 27500 cm^{-1} به دست می‌آید.

۹- گزینه «۳» صحیح است.

$$\begin{cases} 1 - e_g \\ 1 \quad 1 \quad 1 - t_{2g} \end{cases}$$

عبارت طیفی پایه، 5D می‌باشد که به ${}^5T_{2g}$ و 5E_g شکافته می‌شود و از آن جایی که این آرایش در حالت پایه دو حالت هم ارز دارد، 5E_g ترم حالت پایه می‌باشد.

۱۰- گزینه «۱» صحیح است.

۱۱- گزینه «۴» صحیح است.

نمودار اورگل مزبور مربوط به ترکیبی با دو الکترون منفرد است و ترم طیفی یون آزاد 3F می‌باشد و تراز حالت پایه سه بعدی است که هر سه شرط در مورد d^2 یعنی V^{3+} صادق است.

۱۲- گزینه «۳» صحیح است.

$$B' = \frac{v_3 + v_2 - 3v_1}{15} = \frac{18300 + 29000 - 3 \times 11200}{15} = 913.3 \text{ cm}^{-1}$$

۱۳ - گزینه «۱» صحیح است.

d^4 پر اسپین در غیاب اثر یان-تلر فقط یک انتقال ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ را نشان می‌دهد و در غیاب اثر یان-تلر سه انتقال مشاهده می‌شود.

۱۴ - گزینه «۲» صحیح است.

حالت پایه A_{2g} است که فقط $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ حالت پایه A_{2g} دارد.

۱۵ - گزینه «۱» صحیح است.

ترم F در میدان هشت وجهی به ترم‌های $A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$ شکافته می‌شود.

$(2S + 1)(2L + 1) = 4 \times 7 = 28$ چندگانگی یک ترم طیفی که J آن مشخص نشده است.

۱۶ - گزینه «۲» صحیح است.

آرایش الکترونی d^9 واپیچش یان-تلر دارد و دارای یک جهش $d \rightarrow d$ با شدت انرژی بسیار پایین به دلیل انتقال از یک اوربیتال e_g به اوربیتال e_g دیگر می‌باشد. (در نتیجه واپیچش یان - تلر دو اوربیتال هم‌تراز e_g شکافته می‌شوند).

۱۷ - گزینه «۱» صحیح است.

نمودار اوربیتال مولکولی هالوژن‌ها را ببینید.

۱۸ - گزینه «۱» صحیح است.

$$E_{Oh} = \frac{9}{4} E_{Td} \xrightarrow{E\alpha \frac{1}{\lambda}} \lambda_{Oh} = \frac{4}{9} \lambda_{Td} = \frac{4}{9} \times 1100 = 488.8$$

۱۹ - گزینه «۱» صحیح است.

$(d_{HS}^5)Mn^{2+}$ دارای ۵ الکترون منفرد بوده و عبارت طیفی پایه در آن 6S می‌باشد و از آن جایی که S شکافته نمی‌شود، ترم حالت پایه آن 6A_1 می‌باشد. در حالی که $(d_{LS}^5)Mn^{2+}$ و $(d_{HS}^7)Co^{2+}$ و $(d_{LS}^5)Fe^{3+}$ هیچ‌کدام چندگانگی اسپین ۶ ندارند.

۲۰ - گزینه «۳» صحیح است.

آرایش‌های d^n هشت وجهی با d^{5+n} هشت وجهی، جهش‌های الکترونی مشابه دارند.

۲۱ - گزینه «۴» صحیح است.

لیگاندهای F^- ، CN^- و SCN^- تأثیرات پیوند π را نشان می‌دهند و انتقال‌های CT دارند که می‌تواند با انتقال‌های $d-d$ هم‌پوشانی داشته باشد، ولی NH_3 لیگاند σ -دهنده است و انتقال‌های CT آن در ناحیه میدان لیگاند نیست.

۲۲ - گزینه «۲» صحیح است.

۲۳ - گزینه «۳» صحیح است.

$V^{5+}(d^0)$ ، $Cr^{6+}(d^0)$ و $Mn^{7+}(d^0)$ نمی‌توانند انتقال $d \rightarrow d$ داشته باشند و با توجه به این که لیگاند O^{2-} ، σ - دهنده، π - دهنده است، انتقال بار LMCT در هر سه قابل تصور است که جهش انتقال بار $[VO_4]^{3-}$ در ناحیه فرابنفش است.

۲۴ - گزینه «۲» صحیح است.

در آرایش t_{2g}^3 حالت پایه A_{2g} است و در شکافتگی ترم F همواره اولین حالت برانگیخته T_{2g} است.

۲۵ - گزینه «۴» صحیح است.

بر اساس پدیده حذف مرکز تقارن، انتقالات الکترونی در ایزومر سیس که فاقد مرکز تقارن است، مجاز و دارای نوارهای جذبی با شدت بالاتر است.

۲۶ - گزینه «۳» صحیح است.

$Ni^{2+} : d^8, ^3F$

3F به حالت‌های انرژی $^3A_{2g}$ ، $^3T_{2g}$ و $^3T_{1g}$ شکافته می‌شود که جمله حالت پایه $^3A_{2g}$ است و پیک سمت راست که انرژی بیشتری دارد مربوط به جهش $^3A_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}(P)$ می‌باشد.

۲۷ - گزینه «۳» صحیح است.

۲۸ - گزینه «۳» صحیح است.

$$V^{3+} : d^2, 10 Dq = \nu_3 - \nu_1 = 28000 - 17000 = 11000 \rightarrow Dq = \frac{11000}{10} = 1100 \text{ cm}^{-1}$$

۲۹ - گزینه «۲» صحیح است.

در کمپلکس $[CrO_4]^{2-}$ ، کاتیون مرکزی $Cr^{6+}(d^0)$ بوده و به لیگاند σ - دهنده، π - دهنده متصل است. در نتیجه انتقال $d \rightarrow d$ نداشته، ولی انتقال LMCT دارد.

۳۰ - گزینه «۲» صحیح است.

آرایش $t_{2g}^6 e_g^2$ هم‌ترازی یکتایی دارد و به نماد طیفی مولکولی $^3A_{2g}$ تعلق دارد.

۳۱ - گزینه «۱» صحیح است.

با کاهش الکترون‌گاتیوی لیگانددهنده‌ی سیگما و دهنده‌ی π متصل به فلز، انرژی انتقال بار از لیگاند به فلز (LMCT) کاهش می‌یابد.

$$E_{LMCT} : I^- < Br^- < Cl^- < F^-$$

$$\lambda_{LMCT} : I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

آزمون

۱- شدت رنگ در کدام کمپلکس بیشتر است؟



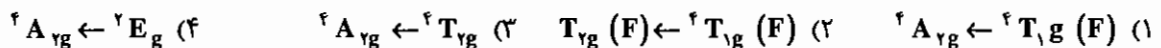
۲- کدام یک از جهش‌های زیر به طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ تعلق دارد؟



۳- ترم طیفی حالت پایه کمپلکس $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ کدام است؟



۴- نشر فسفرسانس یون‌های Cr^{2+} در میدان هشت‌وجهی در یا قوت به کدام انتقال مربوط است؟



۵- در کمپلکس $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ چند جهش MLCT دیده می‌شود؟



۶- جهش‌های LMCT در کدام کمپلکس در انرژی پایین‌تری ظاهر می‌شود؟



۷- جمله حالت پایه $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ کدام است؟



۸- کدام انتقال در یا قوت فلورسانس را نشان می‌دهد؟ (در یا قوت Cr^{2+} ، روی سطح Al_2O_3 قرار گرفته است).



۹- رنگ تند $[\text{CrO}_4]^{2-}$ مربوط به کدام یک از موارد زیر است؟



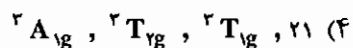
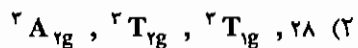
۱۰- ترم طیفی مولکولی حالت پایه Mn^{2+} در میدان چهار وجهی قوی کدام است؟



۱۱- برای تشخیص ایزومرهای Λ و Δ کمپلکس $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ کدام روش مناسب است؟



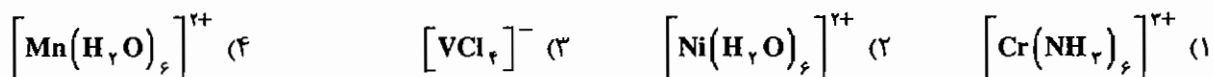
۱۲- جمله طیفی 2F شامل چند ریزحالت است و در میدان هشت وجهی به کدام حالت های انرژی شکافته می شود؟



۱۳- در کدام آرایش الکترونی در میدان هشت وجهی Δ_0 را می توان از عبارت $v_1 - v_2$ به دست آورد؟



۱۴- در کدام کمپلکس نماد ترم طیفی مولکولی در حالت پایه A_1 است؟



فصل سیزدهم

سینتیک و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌های معدنی

۱۳ - ۱ مقدمه

مبحث سینتیک مکمل مبحث ترمودینامیک است. ترمودینامیک می‌تواند انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش را پیش‌بینی کند. روش‌های سینتیکی به مکانیسم و فرآیند مسیر بستگی دارند (در سینتیک سرعت واکنش‌ها بررسی می‌شود). در حالی که ترمودینامیک به مسیر انجام فرآیند بستگی ندارد. برای پی بردن به مکانیسم واکنش، باید رابطه‌ی سرعت واکنش با غلظت مواد اولیه و محصول را به دست آورد.

اگر واکنش کلی $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ را در نظر بگیرید، سرعت واکنش را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد:

$$\text{Rate} = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

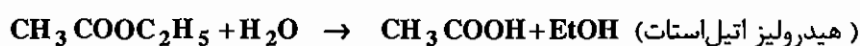
به عبارت دیگر سرعت یک واکنش با سرعت مصرف مواد اولیه و یا سرعت تولید محصول (علامت منفی نشان‌دهنده مصرف ماده اولیه است) برابر است.

معمولاً سرعت هر واکنش با حاصل ضرب غلظت مواد اولیه آن متناسب است. در واکنش فوق معادله سرعت بدین صورت است:

$$R = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

نمادهای α و β به مکانیسم واکنش بستگی دارد و باید به‌طور تجربی تعیین شود. ضریب k را ثابت سرعت می‌نامند و تابع دماست. مجموع توان‌های جملات غلظتی را درجه واکنش گویند. دیمانسیون ثابت سرعت از رابطه‌ی $\text{mol}^{-1} \text{Lit}^{n-1} \text{S}^{-1}$ به دست می‌آید. (n مرتبه کلی واکنش است).

واکنش زیر را در نظر بگیرید:



$$\text{Rate} = k[\text{CH}_3 \text{COOEt}][\text{H}_2\text{O}]$$

این واکنش نسبت به آب و متیل استات مرتبه اول است اما مرتبه کلی واکنش دومی باشد. از آنجایی که آب در این واکنش حلال است و تغییرات غلظت آن ناچیز است پس می‌توان نوشت:

$$k' = k [H_2O], \text{ Rate} = k' [CH_3COOEt]$$

بنابراین طبق معادله سرعت روبرو، واکنش فوق شبه مرتبه اول است. در مکانیسم یک واکنش مراحل مختلفی وجود دارد و یکی از آن‌ها از بقیه کندتر است، که مرحله تعیین‌کننده سرعت^۱ (RDS) نامیده می‌شود و معادله سرعت واکنش از روی غلظت واکنش‌گرها در این مرحله نوشته می‌شود. در این فصل، سینتیک انواع مختلفی از واکنش‌های کمپلکس‌های معدنی مثل جانشینی، آبکافت، اکسایش و کاهش مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱۳-۲ واکنش‌های جانشینی

کمپلکس‌ها را بر اساس سرعت واکنش‌های جانشینی به دو دسته تقسیم می‌کنند:

(۱) بی‌اثر (Inert) (۲) تغییرپذیر (Labile)

اگر زمان نیمه‌عمر کمپلکسی کم‌تر از یک دقیقه باشد، کمپلکس را تغییرپذیر می‌گویند. در میدان هشت وجهی آرایش‌های الکترونی d^1 و d^2 و آرایش‌هایی که در سطح e_g الکترون دارند، تغییرپذیر هستند. یون Ni^{2+} در میدان هشت وجهی با وجود این که دو الکترون در سطح e_g دارد، در مرز بین کمپلکس‌های تغییرپذیر و بی‌اثر قرار می‌گیرد، چون انرژی پایداری میدان بلور آن زیاد است.

کمپلکس‌های Cu^{2+} در میدان هشت وجهی مثل $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ به دلیل انحراف یان - تله به شدت تغییرپذیر هستند. زیرا در نتیجه انحراف z-out لیگاند‌های روی محور z از فلز مرکزی فاصله زیادی می‌گیرند و جدا شدن آن‌ها و یا به عبارتی جانشین شدن آن‌ها توسط یک لیگاند دیگر به سرعت صورت می‌گیرد. افزون بر این هر قدر پایداری میدان لیگاند بیش‌تر باشد کمپلکس پایدارتر و سرعت واکنش‌های جانشینی پائین‌تر است.

کمپلکس‌هایی که تغییرپذیر نیستند بی‌اثر هستند. زمان نیمه‌عمر این کمپلکس‌ها بیش از یک دقیقه است.

۱۳-۲-۱ مکانیسم واکنش‌های جانشینی

در بررسی سینتیک واکنش‌ها دو نوع مکانیسم استوکیومتری و مکانیسم دقیق^۲ مورد بررسی قرار می‌گیرد. در مکانیسم استوکیومتری ترتیب مراحل انجام واکنش موردنظر است و در مکانیسم دقیق، فرآیندهای فعال‌سازی و انرژی تشکیل کمپلکس فعال شده در مرحله RDS مورد بررسی قرار می‌گیرد. واکنش‌های جانشینی کمپلکس‌های معدنی از سه نوع مکانیسم استوکیومتری تبعیت می‌کنند که شامل گسستگی (D)، تبادلی (I) و پیوستنی (A) هستند.

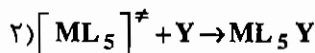
۱- مکانیسم گسستگی^۳ (D)

این مکانیسم به طور عمده در کمپلکس‌های هشت وجهی دیده می‌شود. در این مکانیسم ابتدا در مرحله‌ی تعیین‌کننده سرعت (RDS) یک لیگاند جدا می‌شود و کمپلکس حد واسط با عدد کوئوردیناسیون یک واحد کم‌تر تشکیل می‌شود. در مرحله بعد، مکان خالی ایجاد شده به سرعت با لیگاند وارد شونده پر می‌شود.

¹ - Rate Determining Step

² - Intimate mechanism

³ - Dissociative



$$Rate = k [ML_5 X]$$

در واکنش‌های نوع D وابستگی‌های زیر مشاهده می‌شود:

(الف) ممانعت فضایی: هر چه ممانعت فضایی روی کمپلکس بیش‌تر باشد، از دست دادن یک لیگاند و رسیدن به حد واسطی با عدد کوئوردیناسیون کم‌تر راحت‌تر است (به عبارت دیگر سرعت بیش‌تر است).

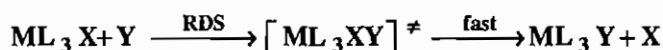
(ب) بار کلی کمپلکس: هر چقدر بار مثبت روی کمپلکس بیش‌تر باشد، جدا کردن لیگاند (که بار منفی دارد) سخت‌تر است و رسیدن به حد واسط مشکل‌تر می‌باشد، پس سرعت کم‌تر است.

(ج) وابستگی به لیگاند ترک‌کننده و واردشونده: چون لیگاند ترک‌کننده در مرحله RDS جدا می‌شود، نوع آن در سرعت واکنش‌های جانشینی D اهمیت دارد و چون لیگاند وارد شونده در مرحله RDS دخالتی ندارد، نوع و غلظت آن تاثیر چندانی در سرعت واکنش ندارد.

(د) پارامترهای فعال‌سازی: در واکنش‌های نوع D، تغییرات حجم فعال‌سازی (ΔV^{\ddagger}) و تغییرات آنتروپی فعال‌سازی (ΔS^{\ddagger}) مقادیری مثبت دارند.

۲ - مکانیسم پیوستنی (A) ^۴:

در این مکانیسم که عمدتاً در کمپلکس‌های مسطح مربعی دیده می‌شود، ابتدا در مرحله کند واکنش، لیگاند وارد شونده به کمپلکس افزوده می‌شود و حد واسطی با عدد کوئوردیناسیون یک واحد بیش‌تر تشکیل می‌شود. این حد واسط، به سرعت لیگاند ترک‌کننده را از دست می‌دهد و به محصول تبدیل می‌شود.



$$Rate = k [Y] [ML_3 X]$$

واکنش‌های نوع A وابستگی‌های زیر را نشان می‌دهند:

(الف) ممانعت فضایی: هر قدر ممانعت فضایی بیش‌تر باشد، افزایش لیگاند وارد شونده و تشکیل کمپلکسی با عدد کوئوردیناسیون بیش‌تر، (در مرحله‌ی RDS) مشکل‌تر می‌شود. پس سرعت واکنش جانشینی کم‌تر است.

(ب) بار کلی کمپلکس: هر قدر بار مثبت روی کمپلکس بیش‌تر باشد، جذب لیگاند وارد شونده آسان‌تر است و سرعت واکنش جانشینی بیش‌تر است.

(ج) وابستگی به لیگاند ترک‌کننده و واردشونده: چون در مرحله RDS، لیگاند وارد شونده دخالت دارد سرعت واکنش‌های نوع A به نوع و غلظت لیگاند وارد شونده وابستگی زیادی دارد، ولی وابستگی چندانی به ماهیت لیگاند ترک‌کننده ندارد.

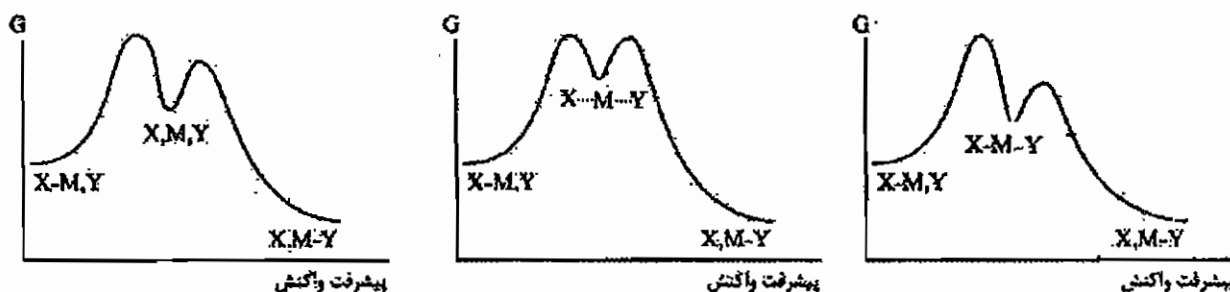
(د) پارامترهای فعال‌سازی: در واکنش‌های نوع A مقادیر ΔV^{\ddagger} و ΔS^{\ddagger} (تغییرات حجم فعال‌سازی و تغییرات آنتروپی فعال‌سازی در مرحله کند واکنش) منفی هستند.

۳- مکانیسم تبادلی (I)^۵

در مکانیسم‌های نوع I حد واسطی با عدد کوئوردیناسیون کمتر یا بیش‌تر وجود ندارد. واکنش در یک مرحله انجام می‌شود و گروه‌های ترک‌کننده و وارد شونده در یک مرحله جابه‌جا می‌شوند. در واقع سرعت افزایش لیگاند وارد شونده با سرعت جدا شدن لیگاند ترک‌کننده برابر است.

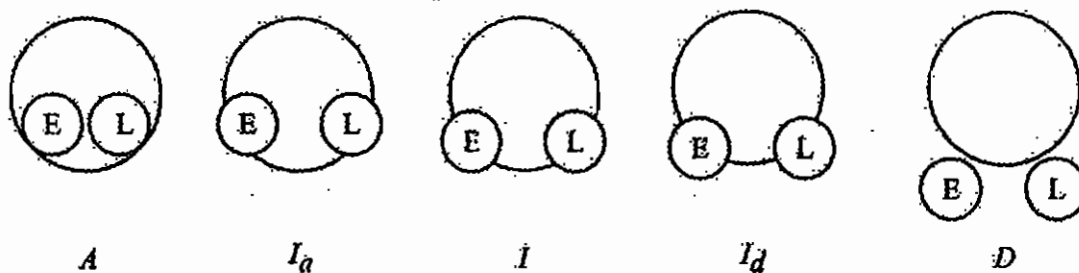
مکانیسم I خالص کمتر دیده می‌شود، معمولاً واکنش‌های تبادلی به یکی از واکنش‌های گسستگی یا پیوستنی نزدیک هستند. بر این اساس آن‌ها را به صورت I_a یا I_d نمایش می‌دهند. در واقع واکنش‌های I_d وابستگی‌های مکانیسم D و واکنش‌های I_a وابستگی‌های مکانیسم A را با شدتی کمتر نشان می‌دهند.

شمای کلی نمودار تراز انرژی بر حسب پیشرفت واکنش در (الف) واکنش‌های گسستگی (ب) واکنش‌های تبادلی و (ج) واکنش‌های پیوستنی در شکل زیر نشان داده شده است:



(الف) واکنش‌های گسستگی (دارای حد واسط حقیقی) (ب) واکنش‌های تبادلی (حد واسط وجود ندارد) (ج) واکنش‌های پیوستنی (دارای حد واسط حقیقی)

نمایی کلی از واکنش‌های I_a و I_d ، I ، D ، A را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:

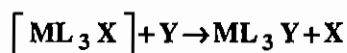


مکانیسم واکنش‌های جانشینی

در این شکل دایره بزرگ فضای کوئوردیناسیون یون فلز و دایره‌های کوچک E و L، لیگاندهای وارد شونده و خارج شونده را نشان می‌دهند.

۱۳-۲-۲- بررسی واکنش‌های جانشینی کمپلکس‌های مسطح مربعی

در واکنش‌های جانشینی کمپلکس‌های مسطح مربعی رابطه‌ی سرعت به صورت زیر به دست آمده است:



⁵ - Associative

$$\text{Rate} = (k_s + k_1 [Y]) [\text{Complex}]$$

$$\text{Rate} = k_s [\text{complex}] + k_1 [Y] [\text{Complex}]$$

رابطه‌ی سرعت دو جمله‌ای فوق نشان دهنده این است که واکنش‌گر از دو مسیر متفاوت به محصول تبدیل می‌شود. با توجه به این که واکنش‌های نوع A درجه دوم و نوع D درجه اول می‌باشند، انتظار می‌رود این دو مسیر مجزا یکی گسستگی (D) و دیگری پیوستنی (A) باشد. اما در اصل هر دو مسیر پیوستنی هستند.

الف) مسیر حلال

در حلال‌هایی که قدرت کوئوردینه شونگی زیادی دارند، این مسیر اهمیت زیادی دارد. در این مسیر ابتدا حلال به کمپلکس مسطح مربعی کوئوردینه می‌شود و حد واسط 5 کوئوردینه به دست می‌آید که این حد واسط با از دست دادن لیگاند ترک کننده و جانشینی سریع لیگاند وارد شونده، با حلال کوئوردینه شده به محصول تبدیل می‌شود.

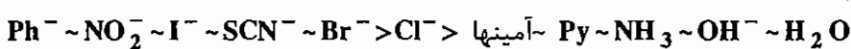
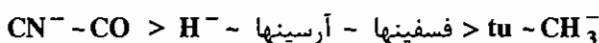
با توجه به تغییرات ناچیز غلظت حلال می‌توان $k_s = k'[S]$ را جایگزین کرده، بر این اساس $\text{Rate} = k_s [ML_3 X]$ است.

ب) مسیر نوکلئوفیل

در این مسیر لیگاند وارد شونده به کمپلکس مسطح مربعی کوئوردینه می‌شود و حد واسط پنج کوئوردینه به دست می‌آید که این حد واسط پنج کوئوردینه به سرعت لیگاند ترک کننده را از دست داده و به محصول تبدیل می‌شود.

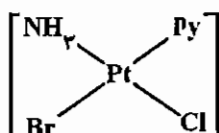
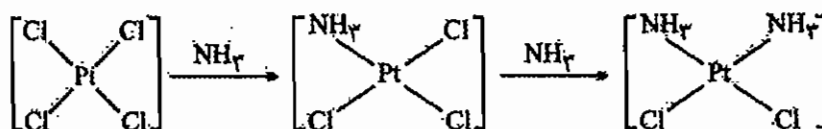
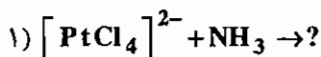
توجه کنید در ساختار دو هرمی مثلثی حد واسط، لیگاند وارد شونده، لیگاند ترک کننده و لیگاند ترانس نسبت به گروه ترک کننده در صفحه مثلثی قرار می‌گیرند. (حد واسط پنج کوئوردینه می‌تواند ساختار دو هرمی مثلثی یا هرم مربعی داشته باشد که این دو ساختار با شبه چرخش بری به یکدیگر تبدیل می‌شوند).

در بسیاری از واکنش‌های جانشینی کمپلکس‌های مسطح مربعی لیگاند ترانس نسبت به لیگاند ترک کننده تاثیر زیادی در سرعت واکنش دارد. دز واقع اگر لیگاند ترانس σ -دهنده قوی یا π -پذیر قوی باشد، سرعت جدا شدن لیگاند ترک کننده را افزایش می‌دهد. ترتیب اثر ترانس تعدادی از لیگاندها به صورت زیر است:



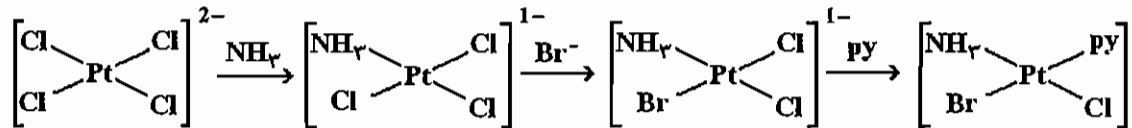
ترتیب اثر ترانس در سنتز بسیار مهم است.

توجه کنید پیوند فلز - نیتروژن قوی‌تر از پیوند فلز - هالوژن است. این قدرت پیوند در بعضی موارد تاثیر بیشتری از اثر ترانس دارد. واکنش‌های زیر را کامل کنید.



۲) روش تهیه کمپلکس مقابل را بنویسید

حل:



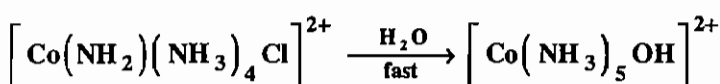
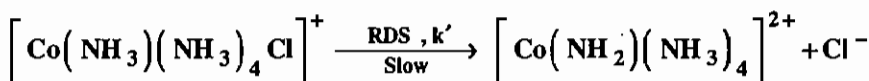
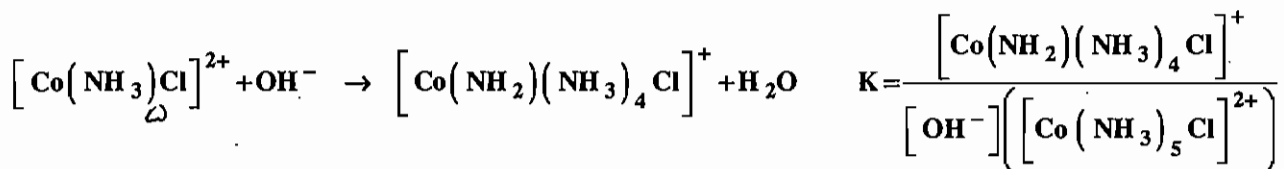
۱۳-۲-۳- بررسی واکنش‌های جانشینی در کمپلکس‌های هشت وجهی

در کمپلکس‌های هشت وجهی، مکانیسم واکنش‌های جانشینی عمدتاً I_d است (بعضی از کمپلکس‌های هشت وجهی نیمه اول عناصر واسطه با عدد اکسایش بالا مانند یون Cr^{3+} واکنش جانشینی را با مکانیسم I_a انجام می‌دهند). یکی از واکنش‌های D خالص که در کمپلکس‌های هشت‌وجهی، دیده می‌شود، واکنش گسستنی باز مزدوج (DCB یا SN_1CB) است. این واکنش زمانی دیده می‌شود که در کمپلکس هشت وجهی لیگاندهایی با پروتون اسیدی وجود داشته باشند و واکنش در محیط بازی انجام شود.

واکنش هیدرولیز $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ در محیط بازی رابطه سرعت زیر را دارد:

$$\text{Rate} = k [\text{OH}^-] \left[[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} \right]$$

مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



$$\text{Rate} = k' [\text{Co}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

$$K = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{OH}^-][[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}]} \Rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_4]^{2+} = k [\text{OH}^-][[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}]$$

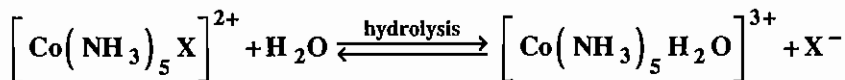
بر این اساس:

$$\text{Rate} = k' K [\text{OH}^-][[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}] = k [\text{OH}^-][[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}] \quad (k = k'K)$$

نقش یون هیدروکسید این است که از جزء مورد عمل یک پروتون جذب می‌کند و کمپلکس باز مزدوج که بار کمتری دارد را تشکیل می‌دهد و چون این کمپلکس (باز مزدوج) بار کمتری نسبت به کمپلکس اولیه دارد، سریع‌تر از کمپلکس اولیه، یون کلرید را از دست می‌دهد. در واکنش فوق، مرحله‌ی دوم، مرحله تعیین‌کننده سرعت است. چون این مکانیسم شامل واکنش گسستنی مربوط به باز مزدوج حاصل از کمپلکس اولیه است آن را DCB یا SN_1CB است.

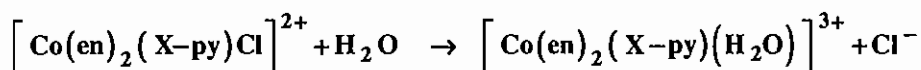
۱۳-۳ آبکافت یا هیدرولیز کمپلکس‌های فلزی در شرایط اسیدی

واکنش آبکافت، معکوس واکنش‌های جانشینی آنیون‌دار شدن است. مثل:



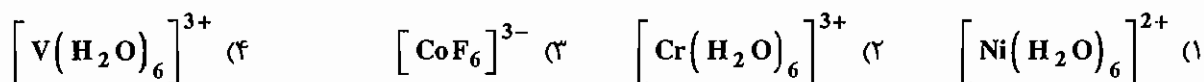
مکانیسم واکنش‌های آبکافت تحت شرایط اسیدی از نوع I_d است.

سرعت آبکافت به نوع X^- وابسته است و وابستگی آبکافت به نوع و غلظت گروه ترک کننده، نشان‌دهنده مکانیسم گسستنی است و چون هیچ حد واسطی در این واکنش شناسایی نشده است، مکانیسم از نوع I_d است.



در این واکنش با افزایش قدرت بازی پیریدین، سرعت واکنش جانشینی زیاد می‌شود. این مکانیسم باید از نوع I_d باشد. چون با افزایش چگالی الکترونی روی فلز مرکزی سرعت زیادتر شده است و این نشان می‌دهد که شکسته شدن پیوند $\text{Co}^{3+}-\text{Cl}$ در مرحله RDS نقش مهمی دارد.

مثال: واکنش‌های جانشینی لیگاند در کدام کمپلکس سرعت کمتری دارد؟

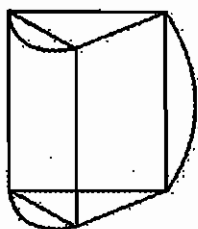


حل: گزینه‌ی « ۲ » صحیح است. کمپلکس $\left[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{3+}$ آرایش d^3 دارد و در سطح e_g هم الکترون ندارد، پس بی‌اثر است.

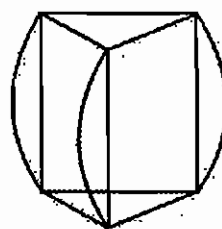
کمپلکس $\left[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$ به‌خاطر پایداری زیاد ($\text{CFSE} = -12Dq$) حد واسط کمپلکس‌های تغییرپذیر و بی‌اثر است.

۱۳-۴ پیچش‌های ری دات و بیلار

در ترکیبات تریس کی‌لیت هشت وجهی امکان تبدیل ایزومری Λ و Δ بدون شکستن پیوند و از دست دادن لیگاند، از طریق پیچش درون مولکولی وجود دارد. دو مسیر برای این نوع ایزومری شدن که از تبدیل آرایش هشت وجهی به منشور مثلثی انجام می‌شود را پیچش ری دات و پیچش بیلار می‌گویند. پیچش بیلار سبب راسمیزه شدن درون مولکولی با پیچش مثلثی در تریس کی‌لیت‌ها می‌شود اما پیچش ری دات سبب راسمیزه شدن درون مولکولی با پیچش رومبیک در تریس کی‌لیت‌ها می‌شود.



ب) حدواسط پیچش ری دات



الف) حدواسط پیچش بیلار

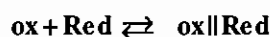
۱۳-۵ واکنش‌های اکسایش - کاهش (ردوکس)

واکنش‌های ردوکس شامل انتقال الکترون از گونه اکسنده به گونه‌ی کاهنده است. این واکنش‌ها با دو مکانیسم فضای داخلی و فضای خارجی انجام می‌شوند:

۱۳-۵-۱ مکانیسم فضای خارجی

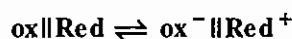
در واکنش‌های انتقال الکترونی فضای خارجی دو کمپلکس با یکدیگر برخورد می‌کنند و انتقال الکترون انجام می‌شود. مکانیسم فضای خارجی به صورت زیر است:

(۱) تشکیل کمپلکس پیشتاز:

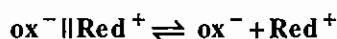


در این مرحله به دلیل نامناسب بودن ساختار داخلی و جهت‌یابی کمپلکس‌های شرکت‌کننده، انتقال الکترون صورت نمی‌گیرد.

(۲) انتقال الکترون:



(۳) تجزیه کمپلکس پسایند:



در این مرحله دو کمپلکس از یکدیگر جدا می‌شوند.

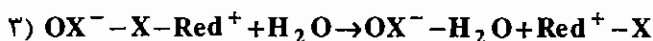
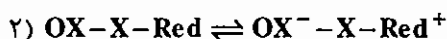
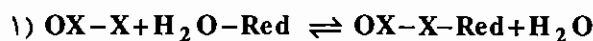
در واکنش‌های فضای خارجی، چنان‌چه انتقال الکترونی از اوربیتال t_{2g} عامل کاهنده به اوربیتال t_{2g} اکسنده انجام شود، تغییر چندانی در اندازه کمپلکس‌ها ایجاد نمی‌شود و چون اوربیتال‌های آن‌ها به طور کامل پوشیده نشده‌اند، هم‌پوشانی اوربیتال‌های دهنده و گیرنده الکترون در آن‌ها بیش‌تر است و سرعت زیاد است.

اما انتقال‌های الکترونی $e_g \rightarrow e_g$ تغییر زیادی در اندازه کمپلکس ایجاد می‌کنند و کندتر از واکنش‌هایی است که انتقال الکترونی $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ دارند.

افزون بر این حضور لیگاندهای آروماتیک سرعت انتقال الکترون را افزایش می‌دهد. چون سیستم π می‌تواند در فرآیند انتقال الکترون دخالت کند.

۱۳-۵-۲ مکانیسم فضای داخلی

در مکانیسم فضای داخلی گونه اکسنده که لیگاند پلساز دارد به گونه تغییرپذیر که یک لیگاند را به آسانی از دست می‌دهد متصل می‌شود و سپس انتقال الکترونی انجام می‌شود. مکانیسم‌های فضای داخلی به صورت زیر است:



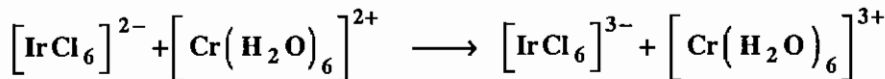
به طور معمول در واکنش‌های فضای داخلی، انتقال لیگاند پلساز از عامل اکسنده به عامل کاهنده انجام می‌شود، اما توجه داشته باشید این انتقال همیشه دیده نمی‌شود. به عبارت دیگر اگر انتقال لیگاند از عامل اکسنده به کاهنده دیده شود، واکنش حتماً از نوع فضای داخلی است و چنان‌چه این انتقال وجود نداشته نباشد، دو شرط زیر را بررسی می‌کنیم:

۱- در مکانیسم فضای داخلی وجود لیگاند پلساز روی اکسنده الزامی است. لیگاندهای پلساز، لیگاندهایی هستند که می‌توانند هم‌زمان به دو فلز مرکزی متصل شوند. از این دسته می‌توان لیگاندهای مانند SCN^- ، NO_2^- ، SeCN^- ، N_3^- ، CN^- ، OH^- ، Cl^- ،

Br^- ، I^- ، F^- و ... را می‌توان نام برد.

۲- در واکنش‌های فضای داخلی گونه کاهنده باید تغییرپذیر باشد تا بتواند یک لیگاند را به آسانی از دست بدهد و فضای خالی برای اتصال لیگاند پل‌ساز فراهم آورد.

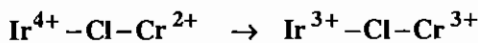
مثال: نوع واکنش انتقال الکترونی زیر را مشخص کنید؟



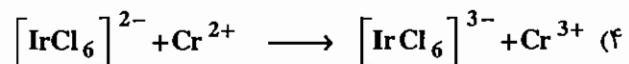
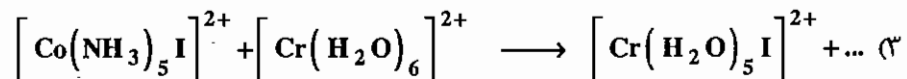
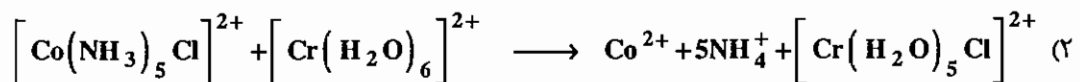
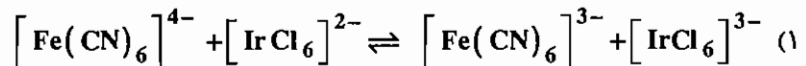
حل: $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ گونه اکسنده است و دارای لیگاند پل‌ساز Cl^- است. گونه $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ در سطح e_g الکترون دارد، پس تغییرپذیر است و عامل کاهنده می‌باشد، پس مکانیسم از نوع فضای داخلی است.

مثال: چرا انتقال لیگاند پل صورت نگرفته است؟

حل: زیرا پیوند از مکانی شکسته می‌شود که ضعیف‌تر است. پیوند Ir^{2+} با Cl قوی‌تر از پیوند Cr^{2+} با Cl است، بنابراین $\text{Cr}^{2+} - \text{Cl}$ راحت‌تر می‌شکند.



مثال: کدام یک از واکنش‌های زیر از طریق مکانیسم فضای خارجی پیش می‌روند؟



حل:

دو شرط لازم برای انجام واکنش با مکانیسم فضای داخلی وجود لیگاند پل‌ساز روی عامل اکسنده و تغییرپذیر بودن عامل کاهنده است.

در گزینه‌ی «۱» گونه‌ی کاهنده، یعنی $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ آرایش t_{2g}^6 دارد و تغییرپذیر نیست. پس گزینه «۱» جواب صحیح است.

در واکنش‌های انتقال الکترونی (فضای داخلی و خارجی) وجود لیگاند آروماتیک سبب افزایش سرعت واکنش می‌شود، زیرا این لیگاندها از طریق سیستم غیرمستقر π به انتقال الکترونی کمک می‌کنند. در واکنش‌های انتقال الکترونی فضای خارجی (و در واکنش‌های انتقال الکترونی فضای داخلی که مرحله تعیین کننده سرعت در آن‌ها مرحله انتقال الکترونی است) رابطه مارکوس صادق است.

این رابطه به صورت $\frac{1}{2} (k = k_1 k_2 Kf)$ است.

مجموعه سؤالات کنکور کارشناسی ارشد - سینتیک و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌های معدنی

۱- در صورت جایگزین کردن لیگاندهای سیانید (CN^-) در کمپلکس $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ به وسیله لیگاند آب کدام یک از موارد « ۱ » تا « ۴ » صحیح است؟ (ورودی ۱۳۶۸)

(۱) تغییرپذیری (Lability) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ نسبت به $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ افزایش شدید نشان می‌دهد. در حالی که در مورد کمپلکس کروم تغییر محسوسی ندارد.

(۲) تغییرپذیری $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ نسبت به $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ افزایش شدید نشان می‌دهد، در حالی که در مورد کمپلکس آهن تغییر محسوسی ندارد.

(۳) این جایگزینی در تغییرپذیری هیچ یک از این دو کمپلکس تاثیر محسوسی ندارد.

(۴) این جایگزینی در تغییرپذیری هر دو کمپلکس به یک نسبت تاثیر دارد.

۲- ثابت سرعت مبادله مولکول‌های آب برای کمپلکس‌های $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ و $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ به چه ترتیب است؟ (ورودی ۱۳۶۹)

$$k_{\text{Cr}^{2+}} > k_{\text{Ni}^{2+}} > k_{\text{Cr}^{3+}} \quad (۴) \quad k_{\text{Cr}^{3+}} \approx k_{\text{Cr}^{2+}} > k_{\text{Ni}^{2+}} \quad (۳) \quad k_{\text{Ni}^{2+}} > k_{\text{Cr}^{2+}} > k_{\text{Cr}^{3+}} \quad (۲) \quad k_{\text{Cr}^{3+}} > k_{\text{Cr}^{2+}} > k_{\text{Ni}^{2+}} \quad (۱)$$

۳- مکانیسم عمل و محصول واکنش بین $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{SCN}]^{2+}$ و یون $\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}$ در محیط اسیدی چه می‌باشد؟

(ورودی ۱۳۷۰)

(۱) مکانیسم فضای خارجی (outer sphere) و محصول واکنش $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ و $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OH}_2)]^{2+}$ می‌باشد.

(۲) مکانیسم فضای داخلی (Inner sphere) و محصول واکنش $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ و $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 29% و $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 71% می‌باشد.

(۳) مکانیسم‌های فضای داخلی و محصول واکنش $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^+$ می‌باشد.

(۴) مکانیسم فضای خارجی و محصول واکنش $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ و $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 50% و $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 50% می‌باشد.

۴- کاتالیزور بازی هیدرولیز کمپلکس‌های $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ نتیجه‌ی:

(۱) مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}1(\text{CB})$ است. (توجه: CB به معنی باز مزدوج است)

(۲) مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}2$ به وسیله OH^- است.

(۳) اثر غیرعادی نمک است.

(۴) قطبش گروه ترک کننده است.

(ورودی ۱۳۷۰)

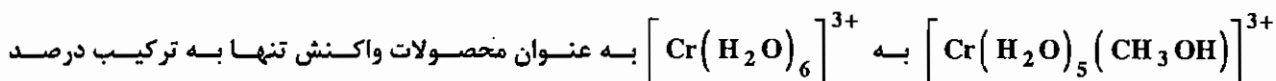
۵- در کدام یک از واکنش‌های زیر محصول اصلی ایزومر سیس (cis) است؟ (ورودی ۱۳۷۰)



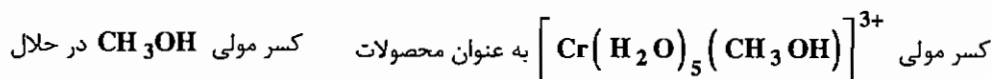
۶- واکنش جانشینی لیگاند در کدام یک از کمپلکس‌های هشت وجهی با آرایش الکترونی زیر از همه کندتر است؟ (ورودی ۱۳۷۰)



۷- آبکافت (hydrolysis) $\left[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{X} \right]^{2+}$ در مخلوط آب و متانول نشان می‌دهد که نسبت



"Composition" حلال بستگی دارد و مستقل از گروه X^- است. ضمناً نسبت متانول به عنوان حلال به متانول به صورت محصول ثابت است.

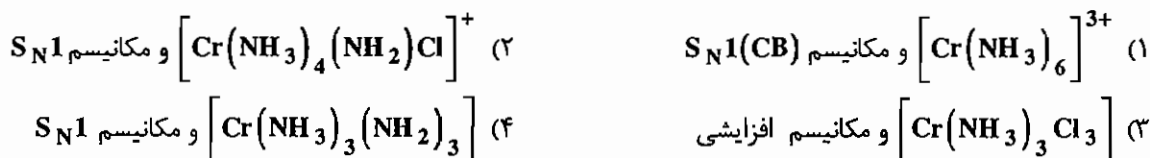


	$\text{X}^- = \text{I}^-$	$\text{X}^- = \text{Cl}^-$
	0.20	0.21
	0.33	0.34
	0.47	0.47
	0.28	
	0.46	
	0.64	

کدام یک از موارد زیر در مورد مکانیسم واکنش آبکافت (هیدرولیز) صحیح است؟ (ورودی ۱۳۷۰)

- (۱) واکنش آبکافت از قانون سرعت درجه دوم تبعیت می‌کند. (۲) مکانیسم واکنش از نوع تجمعی (Associative) است.
 (۳) مکانیسم واکنش از نوع تفکیکی (Dissociative) است. (۴) مکانیسم واکنش از نوع تفکیکی " $\text{S}_{\text{N}}1(\text{CB})$ " است.

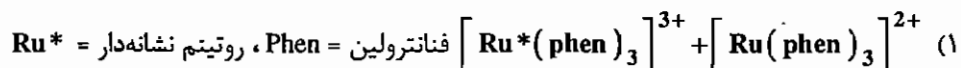
۸- محصول اثر آمونیاک مایع بر CrCl_3 در مجاورت KNH_2 و مکانیسم واکنش چیست؟ (ورودی ۱۳۷۱)



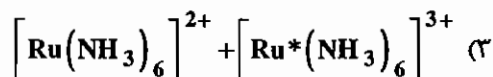
۹- کدام ترکیب تغییرپذیر است؟ (ورودی ۱۳۷۲)

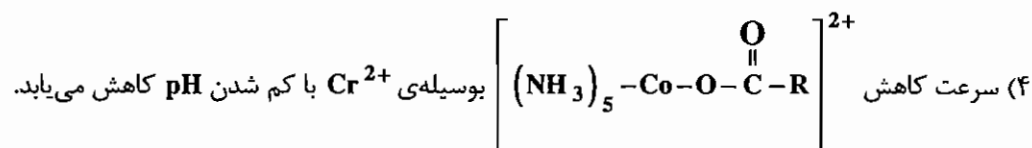


۱۰- کدام یک از واکنش‌های زیر دارای مکانیسم فضای خارجی می‌باشد و کندتر صورت می‌گیرد؟ (ورودی ۱۳۷۲)



(۲) کاهش $\left[\text{Cr}(\text{NCS})\text{F} \right]^+$ به وسیله Cr^{2+} به طور عمده $\left[\text{CrF} \right]^{2+}$ می‌دهد.





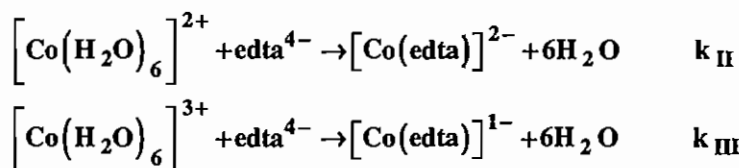
۱۱- آبکافت محلول نارنجی رنگ $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{N}_3 \right]^{2+}$ در آب بسیار به کندی صورت می‌گیرد. با افزودن مقدار کمی $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ به این محلول تغییر رنگ سریعی از نارنجی به صورتی مشاهده می‌شود. کدام گزینه زیر علت این تغییر رنگ را صحیح نشان می‌دهد؟ (ورودی ۱۳۷۳)

- ۱) آبکافت کاتالیزوری کمپلکس و تشکیل $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{N}_3 \right]^{2+}$
- ۲) انجام واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای خارجی و تشکیل $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{N}_3 \right]^+$
- ۳) انجام واکنش جانیشینی لیگاند و تشکیل $\left[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5 \text{N}_3 \right]^+$
- ۴) انجام واکنش انتقال الکترون با مکانیسم فضای داخلی و تشکیل $\left[\text{Co}(\text{OH}_2)_6 \right]^{2+}$

۱۲- واکنش آبکافت لیگاند $\text{trans}-\left[\text{Co}(\text{en})_2 \text{pyCl} \right]^{2+}$ در pH اسیدی و pH قلیایی (ورودی ۱۳۷۳)

- ۱) متفاوت و واکنش آبکافت در pH قلیایی بسیار سریع‌تر است.
- ۲) متفاوت و واکنش آبکافت در pH اسیدی بسیار سریع‌تر است.
- ۳) قابل مقایسه نیست چون مکانیسم واکنش آبکافت در این دو pH متفاوت است.
- ۴) تقریباً یکسان است.

۱۳- با توجه به تشکیل کمپلکس‌های :



و با استفاده از اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری نسبت $\frac{k_{\text{III}}}{k_{\text{II}}} = 10^{22}$ تعیین شده است. در یک فرآیند کاهش تک الکترونی

قوی‌ترین عامل کاهنده کدام است؟ (ورودی ۱۳۷۴)



۱۴- قوی‌ترین عامل کاهنده در یک فرآیند تک الکترونی کدام کمپلکس است؟ (ورودی ۱۳۷۴)



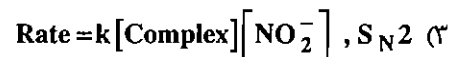
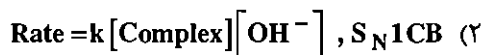
۱۵- کدام کمپلکس تغییرپذیر است؟ (ورودی ۱۳۷۴)



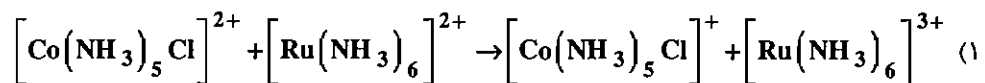
۱۶ - وقتی کمپلکس $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ را با OH^- در مجاورت NO_2^- واکنش دهیم یکی از محصولات واکنش

$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]^{2+}$ است. سرعت تشکیل این محصول مستقل از غلظت NO_2^- است، اما به غلظت OH^-

بستگی دارد. مکانیسم واکنش کدام است؟ (ورودی ۱۳۷۴)

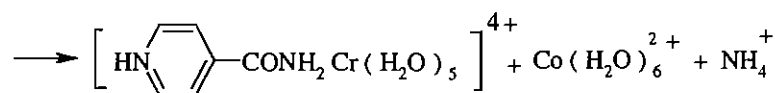
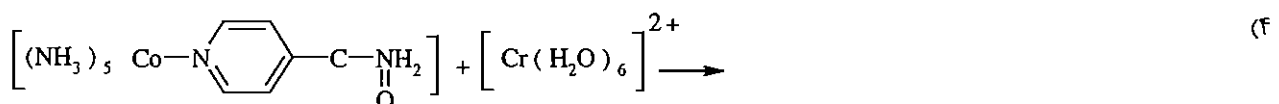


۱۷ - کدام یک از واکنش‌های زیر شامل انتقال الکترون با مکانیسم فضای خارجی است؟ (ورودی ۱۳۷۵)

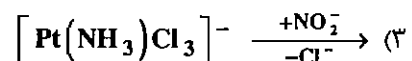
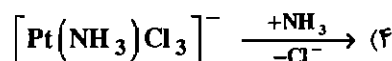
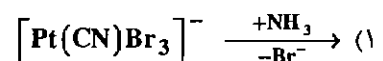
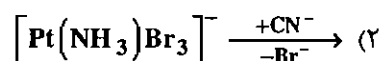


(۲) سرعت کاهش $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$ بوسیله Ti^{3+} 36000 بار کوچک‌تر از سرعت کاهش $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ است.

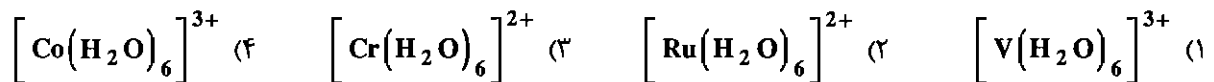
(۳) سرعت کاهش $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{OOCR}]^{2+}$ به وسیله Eu^{2+} با کاهش pH کاهش می‌یابد.



۱۸ - در کدام واکنش محصول تراس به دست می‌آید؟ (ورودی ۱۳۷۲)



۱۹ - سرعت واکنش آنیون دار کردن در کدام یون کمپلکس بیش تر است؟ (ورودی ۱۳۷۷)



۲۰ - کدام عبارت برای یون - کمپلکس $[\text{Co}(\text{en})_2\text{pyCl}]^{2+}$ trans درست است؟ (ورودی ۱۳۷۷)

(۱) بی‌اثر است و سرعت آبکافت Cl در pH اسیدی و قلیایی تقریباً یکسان است.

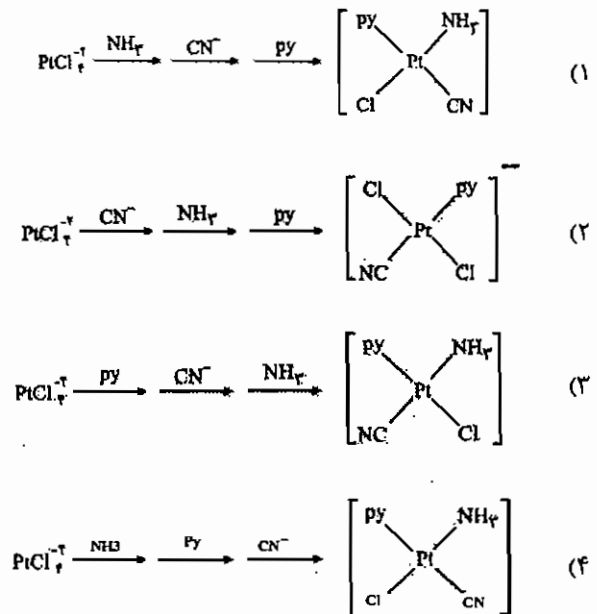
(۲) بی‌اثر است و سرعت آبکافت Cl در pH اسیدی بسیار سریع‌تر است.

(۳) بی‌اثر است و سرعت آبکافت Cl در pH قلیایی بسیار سریع‌تر است.

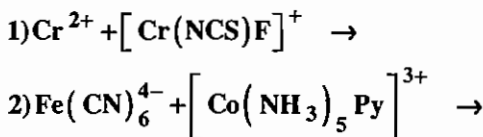
(۴) تغییرپذیر است و سرعت آبکافت Cl در pH قلیایی بسیار سریع‌تر است.

(ورودی ۱۳۷۷)

۲۱- با توجه به اثر ترانس محصول نهایی در کدام واکنش درست نیست؟



۲۲- مکانیسم واکنش‌های ۱ و ۲ به ترتیب از نوع فضای و است؟



(ورودی ۱۳۷۸)

(۱) داخلی و داخلی (۲) داخلی و خارجی (۳) خارجی و داخلی (۴) خارجی و خارجی

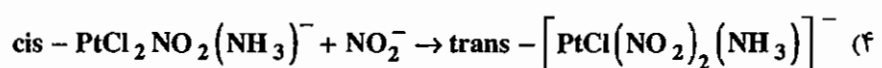
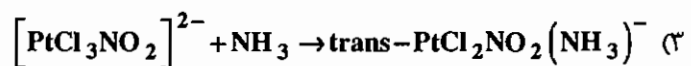
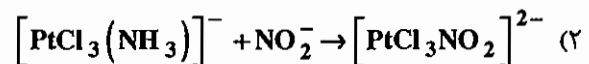
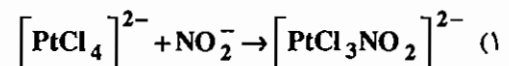
۲۳- چنانچه سرعت هیدرولیز اسیدی یون $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$ با ایجاد ازدحام فضایی لیگاند اتیلن

دی آمین افزایش یابد و حد واسطی برای این واکنش شناسایی نشده باشد، مکانیسم این واکنش کدام است؟ (ورودی ۱۳۷۸)

(۱) A (تجمعی) (۲) $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ (۳) I_{d} (۴) $\text{S}_{\text{N}}2$

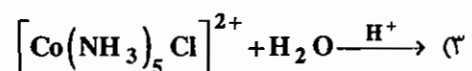
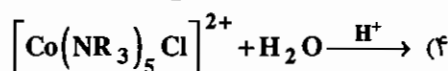
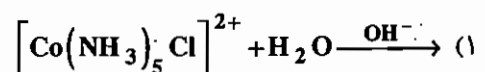
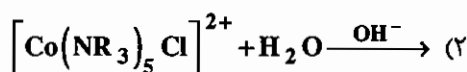
(و. ا. ی. دی ۱۳۷۹)

۲۴- با توجه به اثر ترانس، محصول به دست آمده در کدام واکنش نادرست است؟



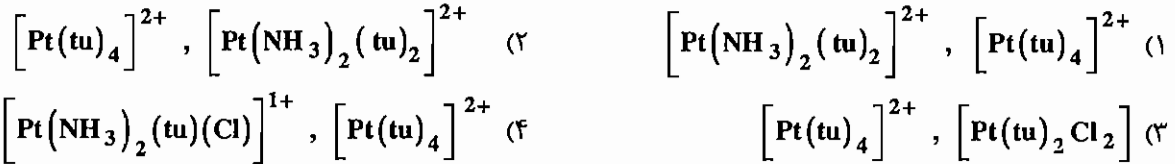
(ورودی ۱۳۷۹)

۲۵- کدام واکنش هیدرولیز سریع تر انجام می‌گیرد؟

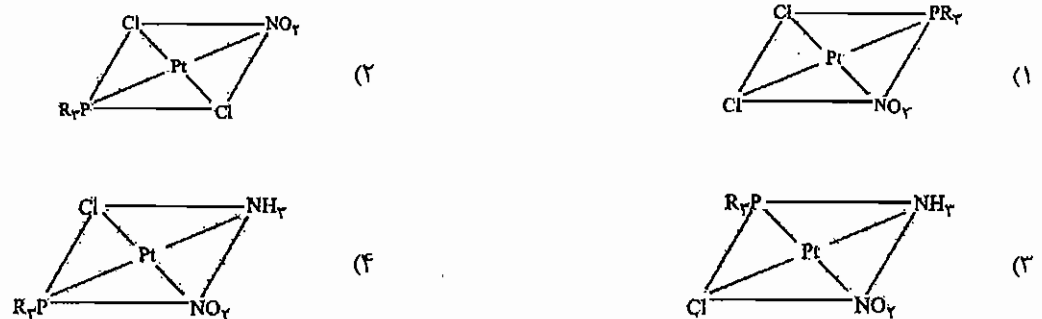
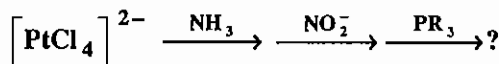


۲۶ - محصول واکنش دو ایزومر سیس و ترانس کمپلکس $Pt(NH_3)_2Cl_2$ با تیواوره (tu) به ترتیب کدام است؟ (ورودی ۱۳۸۰)

(ترتیب اثر ترانس) $tu > Cl^- > NH_3$



۲۷ - با توجه به روند اثر ترانس $NO_2^- > Cl^- > NH_3$ محصول واکنش زیر کدام است؟ (ورودی ۱۳۸۲)



۲۸ - واکنش زیر با فسفین یا فسفیت = L، با سرعت تقریباً یکسانی انجام می‌گیرد. با توجه به این که هیچ حد و اسطی شناخته نشده است نوع مکانیسم کدام است؟ $Ni(CO)_4 + L \rightarrow Ni(CO)_3L + CO$ (ورودی ۱۳۸۲)

(۱) I_a (۲) A (۳) I_d (۴) D

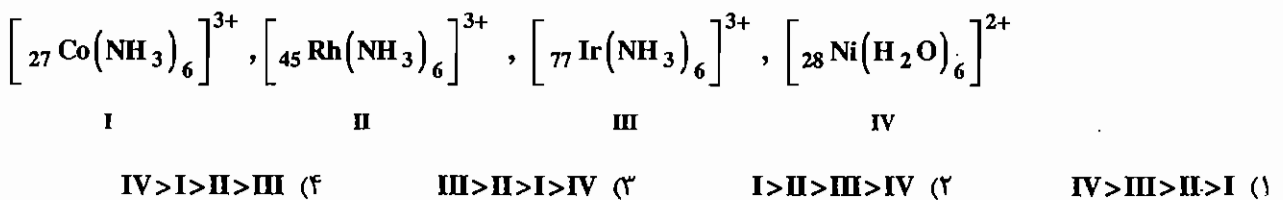
۲۹ - کدام کمپلکس از نظر سینتیکی بی‌اثر است؟ (ورودی ۱۳۸۳)



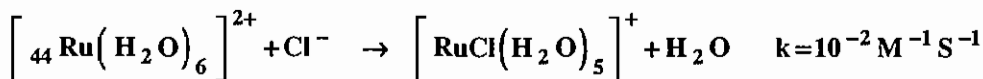
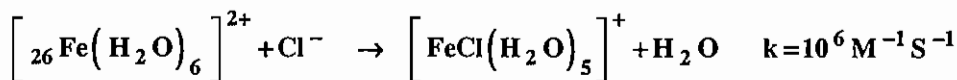
۳۰ - برای رسیدن از $K_2[PtCl_4]$ به $C_2O_4Pt(NH_3)_2$ به کدام ماده شیمیایی نیاز نیست؟ (ورودی ۱۳۸۴)

(۱) HCl (۲) H_2O/Ag_2O (۳) NH_3 (۴) $H_2C_2O_4$

۳۱ - کدام گزینه ترتیب درست سرعت واکنش جانشینی H_2O را در یون کمپلکس‌های زیر نشان می‌دهد؟ (ورودی ۱۳۸۴)



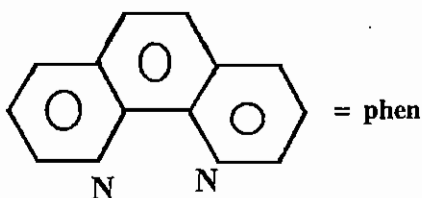
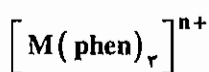
۳۲ - با توجه به ثابت سرعت واکنش‌های زیر عبارت کدام گزینه درست است؟ (ورودی ۱۳۸۴)



(۱) $\left[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$ پایدار است. (۲) $\left[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$ تغییرپذیر است.

(۳) $\left[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$ تغییرپذیر است. (۴) OH^- دهنده π قوی و CO پذیرنده π قوی است.

۳۳ - ایزومرهای نوری کدام کمپلکس‌های زیر را می‌توان به آسانی جدا نمود؟ (ورودی ۱۳۸۵)



- (۱) ${}_{27}\text{Co}^{\text{III}}$, ${}_{22}\text{Ti}^{\text{II}}$
 (۲) ${}_{24}\text{Cr}^{\text{III}}$, ${}_{22}\text{Ti}^{\text{II}}$
 (۳) ${}_{27}\text{Co}^{\text{II}}$, ${}_{22}\text{Ti}^{\text{II}}$
 (۴) ${}_{24}\text{Cr}^{\text{III}}$, ${}_{27}\text{Co}^{\text{III}}$

۳۴ - ترتیب سرعت واکنش PPh_3 با ترکیب‌های (۱) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ ، (۲) $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{L}_3$ و (۳) $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{L}_3$ کدام است؟

(ورودی ۱۳۸۵)

- (۱) $3 > 2 > 1$ (۲) $1 > 2 > 3$ (۳) $2 > 1 > 3$ (۴) $2 > 3 > 1$

۳۵ - از یون‌های پراسپین زیر در میدان الکتروستاتیک هشت وجهی، آنتالپی آبپوشی کدام یون بیشتر است؟ (ورودی ۱۳۸۵)

- (۱) ${}_{23}\text{V}^{3+}$ (۲) ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$ (۳) ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ (۴) ${}_{27}\text{Co}^{3+}$

۳۶ - کدام یک از ترکیبات زیر از نظر تبادل یک یا چند مولکول آب در محلول آبی H_2O^{18} پایدار است؟ (ورودی ۱۳۸۶)

- (۱) $\left[{}_{28}\text{Ni}(\text{OH}_2)_6 \right]^{2+}$ (۲) $\left[{}_{45}\text{Rh}(\text{OH}_2)_6 \right]^{3+}$ (۳) $\left[{}_{27}\text{Co}(\text{OH}_2)_6 \right]^{2+}$ (۴) $\left[{}_{21}\text{Sc}(\text{OH}_2)_6 \right]^{3+}$

پاسخنامه سوال‌های کنکور سراسری - سینتیک و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌های معدنی

۱ - گزینه‌ی « ۱ » صحیح است.

آرایش‌های الکترونی d^1 و d^2 و آرایش‌هایی که در سطح e_g الکترون دارند (در میدان هشت وجهی) تغییرپذیر هستند. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ آرایش $t_{2g}^3 e_g^2$ دارد و تغییرپذیر است، ولی $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ آرایش t_{2g}^6 دارد و بی‌اثر است، اما هر دو کمپلکس $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ و $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ آرایش t_{2g}^3 دارند و بی‌اثرند.

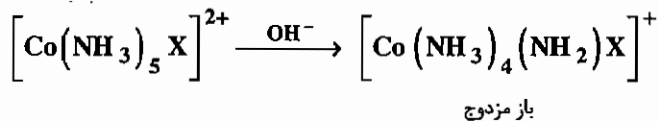
۲ - گزینه‌ی « ۴ » صحیح است.

کمپلکس $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ آرایش $t_{2g}^3 e_g^1$ دارد و تغییرپذیر است و چون انحراف یان - تله هم دارد، ثابت سرعت مبادله مولکول‌های آب در آن از همه بیشتر است. کمپلکس $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ با آرایش $t_{2g}^6 e_g^2$ حد واسط کمپلکس‌های تغییرپذیر و بی‌اثر است و $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بی‌اثر است.

۳ - گزینه‌ی « ۲ » صحیح است.

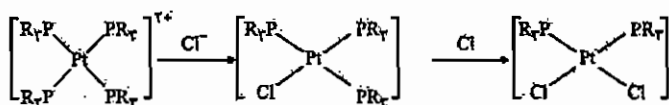
کمپلکس $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{SCN}]^{2+}$ اکسند است و لیگاند پل‌ساز SCN^- دارد و یون Cr^{2+} به عنوان عامل کاهش‌دهنده تغییرپذیر است. در تشکیل حد واسط پل‌دار با توجه به این که Cr^{2+} هم می‌تواند به سر N وهم به سر S لیگاند SCN^- متصل شود، دو ایزومر اتصال ممکن است تشکیل شود، ولی به دلیل اثرات فضایی، اتصال به سر N آسان‌تر است و احتمال بیشتری دارد.

۴ - گزینه‌ی « ۱ » صحیح است.



۵ - گزینه‌ی « ۳ » صحیح است.

ترتیب اثر ترانس: $\text{PR}_3 > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 \approx \text{Py}$



۶ - گزینه‌ی « ۴ » صحیح است.

کمپلکس‌هایی که آرایش الکترونی d^3 در میدان هشت وجهی دارند بی‌اثر هستند.

۷- گزینهی « ۲ » صحیح است.

واکنش آبکافت مستقل از گروه ترک کننده (X^-) است و با افزایش کسر مولی متانول (گروه وارد شونده) محصول افزایش می‌یابد، که این‌ها از ویژگی‌های واکنش‌های پیوستنی است.

۸- گزینهی « ۱ » صحیح است.

محصول اصلی واکنش $CrCl_3$ با آمونیاک NH_3 $[Cr(NH_3)_5Cl]NH_3$ است، ولی در محیط بازی قوی با مکانیسم DCB یا SN_1CB می‌توان Cl^- کوئوردینه شده را جابه‌جا کرد و $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ را به دست آورد.

۹- گزینهی « ۲ » صحیح است.

آرایش الکترونی d^9 در سطح e_g ، الکترون دارد، پس تغییرپذیر است.

۱۰- گزینهی « ۳ » صحیح است.

در گزینه‌های ۱ و ۳، Ru^{2+} با آرایش $d_{L.S}^6$ به عنوان کاهنده بی‌اثر است. در نتیجه با مکانیسم فضای خارجی پیش می‌رود، ولی در گزینهی ۱ وجود پیوندهای π مزدوج و همچنین حجم بالای لیگاند امکان برخورد دو کره‌ی کوئوردیناسیون و انتقال الکترون را بالا برده و سرعت افزایش می‌یابد. در گزینه‌های ۲ و ۴ Cr^{2+} کاهنده است که با آرایش $d_{H.S}^4$ تغییرپذیر است و در هر دو گزینه اکسند لیگاند پل ساز دارد و در نتیجه برای این واکنش‌ها، مکانیسم فضای داخلی قابل تصور است. در نتیجه گزینهی « ۳ » صحیح است.

۱۱- گزینهی « ۴ » صحیح است.

$[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$ عامل اکسند است که لیگاند پل‌ساز N_3^- را دارد و یون Fe^{2+} به عنوان عامل کاهنده تغییرپذیر است. پس مکانیسم انتقال الکترون فضای داخلی است.

۱۲- گزینهی « ۱ » صحیح است.

در pH قلبایی واکنش از طریق مکانیسم DCB پیش می‌رود و سرعت بیشتری دارد.

۱۳- گزینهی « ۳ » صحیح است.

Co^{2+} نمی‌تواند کاهنده باشد بنابراین گزینه‌های ۲ و ۴ صحیح نیستند. چون تبدیل d^7 کم‌اسپین به d^6 کم‌اسپین آسان‌تر و سریع‌تر از تبدیل d^7 پراسپین به d^6 کم‌اسپین است گزینه ۳ درست است. $-d^7Co(edta)$ کم‌اسپین، $d^6[Co(edta)]^-$ کم‌اسپین، $d^7Co(H_2O)_6^{2+}$ پراسپین و $d^6Co(H_2O)_6^{3+}$ کم‌اسپین است.

۱۴- گزینهی « ۳ » صحیح است.

Fe^{2+} با آرایش الکترونی d^6 و همچنین V^{3+} با آرایش الکترونی d^2 ، تغییرپذیر هستند. اما از آنجایی که CFSE یون Fe^{2+} کم‌تر از CFSE یون V^{3+} است در نتیجه Fe^{2+} عامل کاهنده قوی‌تری نسبت به V^{3+} است.

۱۵- گزینهی « ۳ » صحیح است.

۱۶ - گزینه‌ی « ۲ » صحیح است.

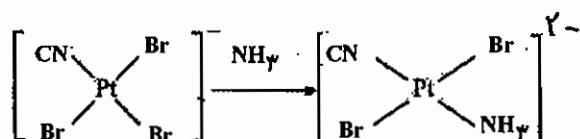
کمپلکس‌هایی که دارای هیدروژن اسیدی هستند مثل (NH_3) در مجاورت باز، مکانیسم S_N1CB دارند.

۱۷ - گزینه‌ی « ۱ » صحیح است.

چون عامل کاهنده تغییرپذیر نیست.

۱۸ - گزینه‌ی « ۱ » صحیح است.

اثر ترانس CN^- بسیار قوی است.



۱۹ - گزینه‌ی « ۳ » صحیح است.

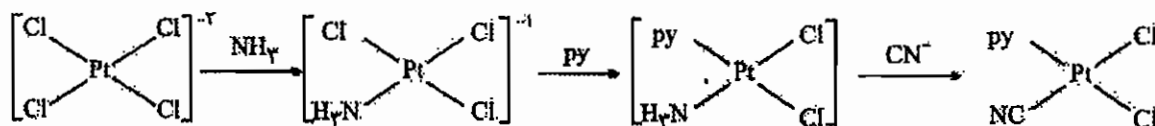
گزینه‌های ۱ و ۳ تغییرپذیر هستند، ولی Cr^{2+} افزون بر تغییرپذیری، واپیچش یان - تدر نیز دارد.

۲۰ - گزینه‌ی « ۳ » صحیح است.

در محیط بازی واکنش $(S_N1CB)DCB$ است.

۲۱ - گزینه‌ی « ۴ » صحیح است.

ترتیب اثر ترانس از لیگاندها به صورت $CN^- > Cl^- > Py \sim NH_3$ است.



۲۲ - گزینه‌ی « ۲ » صحیح است.

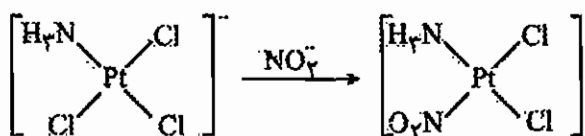
در واکنش اول گونه اکسنده لیگاند پل‌ساز (NCS^-) دارد و گونه کاهنده (Cr^{2+}) تغییرپذیر است. پس مکانیسم فضای داخلی است. در واکنش دوم اکسنده لیگاند پل‌ساز ندارد و کاهنده تغییرپذیر نیست.

۲۳ - گزینه‌ی « ۳ » صحیح است.

چون حد واسطی شناخته نشده است، مکانیسم از نوع I است و چون ممانعت فضایی سرعت را افزایش می‌دهد مکانیسم دقیق از نوع I_a است.

۲۴ - گزینه‌ی « ۲ » صحیح است.

ترتیب اثر ترانس به صورت $NO_2^- > Cl^- > NH_3$ است. افزون بر این پیوند $M-N$ قوی‌تر از فلز - هالوژن است.



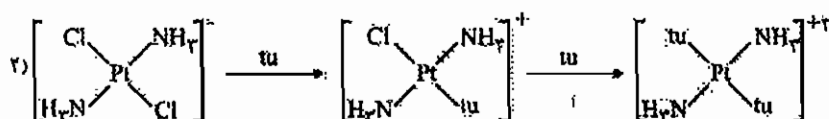
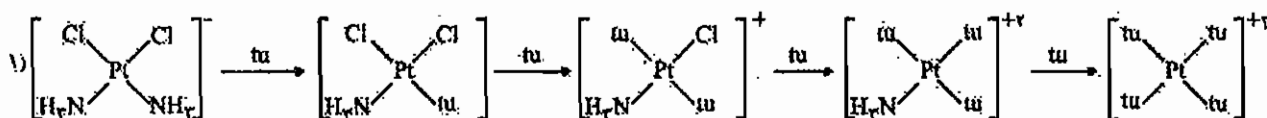
در ضمن پیوند فلز - نیتروژن قوی تر از فلز - هالوژن است.

۲۵ - گزینهی « ۱ » صحیح است.

در کمپلکس‌هایی که پروتون اسیدی دارند، واکنش هیدرولیز در محیط بازی (با مکانیسم S_N1CB)، سریع‌تر پیش می‌رود.

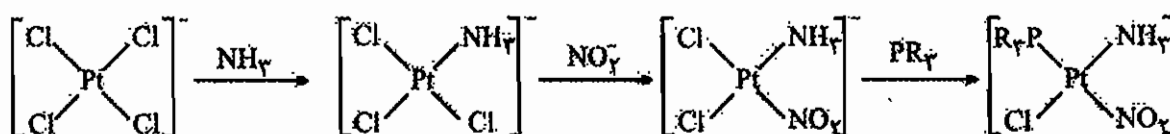
۲۶ - گزینهی « ۱ » صحیح است.

در (۲) واکنش ادامه نمی‌یابد، زیرا دو لیگاند NH_3 مقابل یکدیگر اثر ترانس ضعیفی دارند و یکدیگر را تعویض پذیر نمی‌سازند.



۲۷ - گزینهی « ۳ » صحیح است.

ترتیب اثر ترانس به صورت $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ است:



۲۸ - گزینهی « ۳ » صحیح است.

چون هیچ حد واسطی شناخته نشده است مکانیسم I است و چون لیگاند وارد شونده تاثیر چندانی ندارد، مکانیسم دقیق از نوع d است.

۲۹ - گزینهی « ۴ » صحیح است.

Ru^{2+} در میدان هشت‌وجهی آرایش t_{2g}^6 دارد و بی‌اثر است.

۳۰ - گزینهی « ۱ » صحیح است.

۳۱- گزینه‌ی « ۴ » صحیح است.

کمپلکس‌های I، II و III آرایش d^6 کم اسپین دارند و بی‌اثرند. گونه $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ حد واسط کمپلکس‌های بی‌اثر و تغییرپذیر است. بین گونه‌های I و III چون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ پایداری کمتری دارد (Δ آن کوچک‌تر است) سرعت واکنش‌های جانشینی آن بیشتر است.

۳۲- گزینه‌ی « ۳ » صحیح است.

۳۳- گزینه « ۴ » صحیح است.

هر دو کمپلکس داده شده در این گزینه بی‌اثر هستند و جداسازی آن‌ها آسان‌تر است.

۳۴- گزینه « ۱ » صحیح است.

۳۵- گزینه « ۴ » صحیح است.

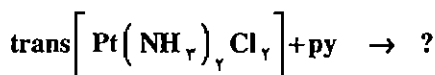
مقدار CFSE این گونه بیشتر است و بنابراین آنتالپی آبیوشی آن نیز بیشتر است.

۳۶- گزینه « ۲ » صحیح است.

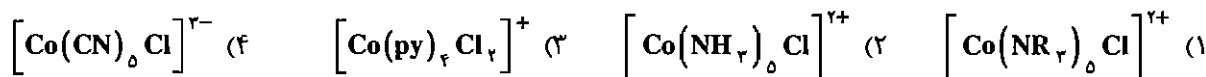
$[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ با آرایش $(t_{2g})^6$ بی‌اثر است.

آزمون

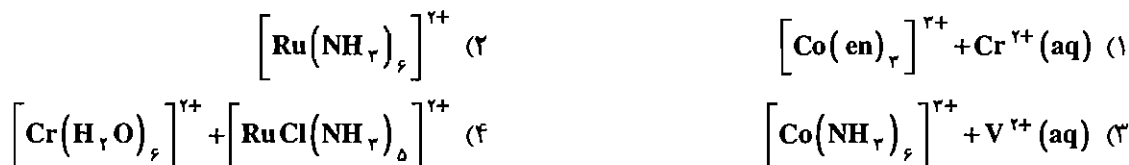
۱- محصول واکنش زیر کدام است؟



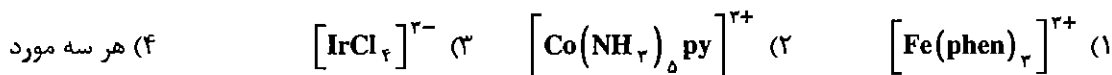
۲- هیدرولیز بازی (مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}1$, C_{B}) کدام یک از کمپلکس‌های زیر سریع‌تر است؟



۳- کدام یک از واکنش‌های زیر شامل انتقال الکترون با مکانیسم فضای داخلی است؟



۴- واکنش اکسایش - کاهش کمپلکس $\left[\text{Fe} \left(\text{CN} \right)_6 \right]^{4-}$ با کدام یک از کمپلکس‌های زیر از طریق مکانیسم‌های فضای خارجی انجام می‌شود؟



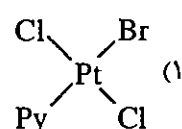
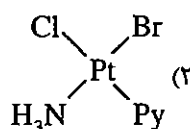
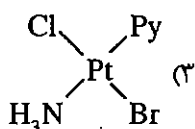
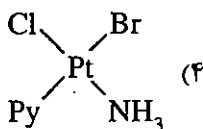
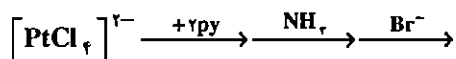
۵- در کدام یک از یون‌های هگزاآکوابی زیر سرعت جانشینی بیشتر است؟



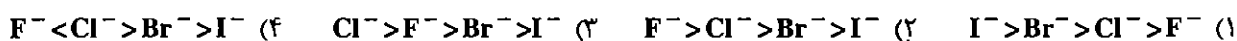
۶- در مورد واکنش‌های جانشینی با مکانیسم A کدام گزینه درست است؟



۷- محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



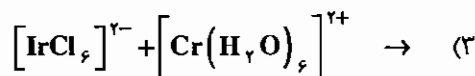
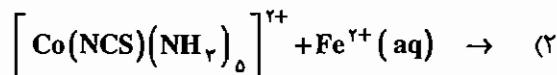
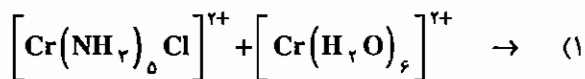
۸- در واکنش فضای داخلی Cr^{2+} و $\left[\text{Co} \left(\text{NH}_3 \right)_5 \text{X} \right]^{2+}$ ترتیب سرعت با تغییر X چگونه است؟



۹- کدام یون کمپلکس تغییرپذیر است؟



۱۰- در کدام واکنش انتقال الکترونی فضای داخلی انتقال لیگاند پلساز انجام نمی‌شود؟

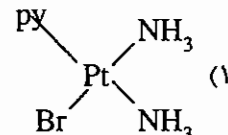
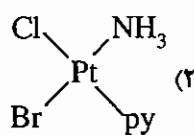
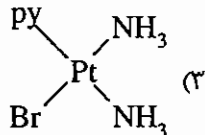
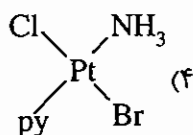
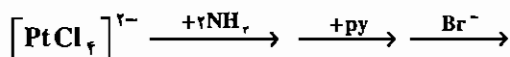


(۴) انتقال لیگاند پلساز از اکسند به کاهنده شرط اساسی انجام واکنش با مکانیسم فضای داخلی است.

۱۱- سرعت واکنش جانشینی در کدام کمپلکس بالاتر است؟



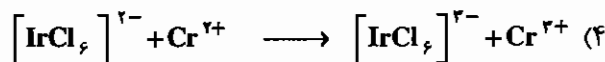
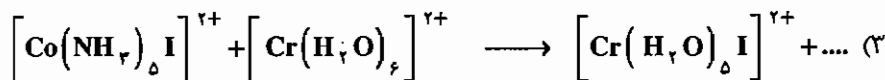
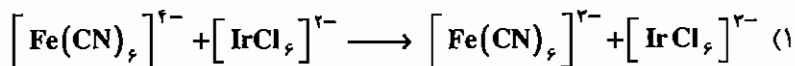
۱۲- محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



۱۳- کدام کمپلکس تغییرپذیر است؟



۱۴- کدام یک از واکنش‌های زیر از طریق مکانیسم فضای خارجی پیش می‌روند؟



فصل چهاردهم

شیمی آلی فلزی

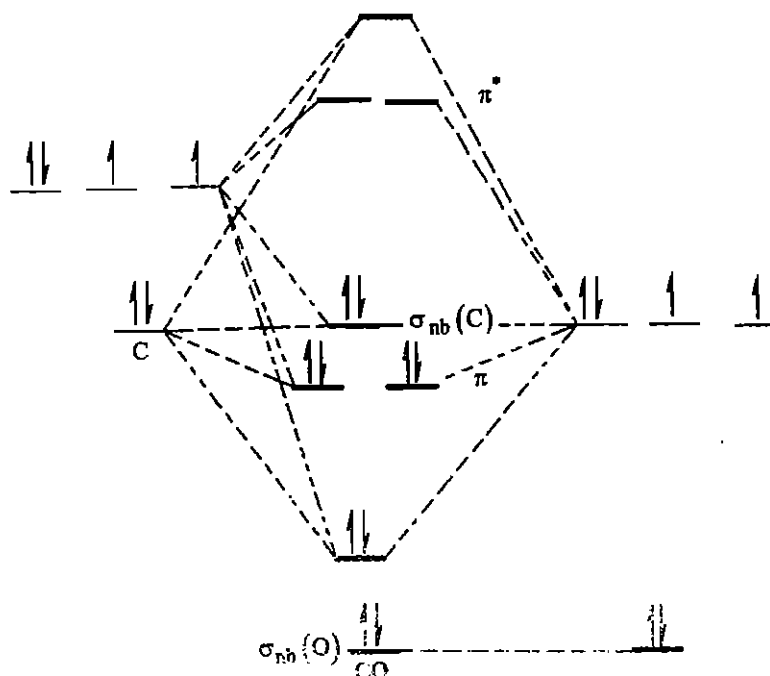
۱۴-۱ مقدمه

در مبحث شیمی معدنی کمپلکس‌ها به دو بخش تقسیم می‌شوند که عبارت‌اند از :

۱- کمپلکس‌های کلاسیک (ورنری): فلز مرکزی عدد اکسایش +۲ یا بالاتر دارد.

۲- کمپلکس‌های آلی فلزی: حداقل یک پیوند فلز - کربن (M-C) دارند و فلز در آن‌ها عدد اکسایش پایین و حتی منفی دارد.

مثلاً از کمپلکس‌های آلی فلزی می‌توان فلز کربونیل‌ها را در نظر گرفت. در فلز کربونیل‌ها برای تشخیص موقعیت پیوند باید دیاگرام اوربیتال مولکولی لیگاند کربونیل را در نظر گرفت.



در تشکیل پیوند فقط اوربیتال‌های مرزی یعنی HOMO و LUMO دخالت دارند. بر این اساس انتظار داریم σ_{2s} کربن (σ_{nb}) و π^* در تشکیل پیوند دخالت داشته باشند. با توجه به این که درجه‌ی پیوند در کربونیل برابر ۳ است، ساختار کلی مولکول به صورت $[:C \equiv O:]$ می‌باشد.

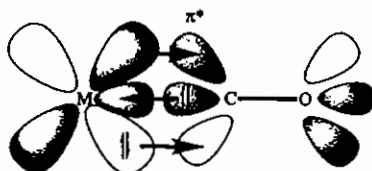
$$B.O = \frac{n_b - n_a}{2} = \frac{6 - 0}{2} = 3$$

(درجه پیوند)

به دلیل این که زوج الکترون غیرپیوندی روی اکسیژن سطح انرژی بسیار پایینی دارد، در تشکیل پیوند سیگما مورد استفاده قرار نمی‌گیرد (کربونیل فقط از سر کربن به فلزات متصل می‌شود) بر این اساس کربونیل زوج غیرپیوندی روی کربن را در تشکیل پیوند سیگما در اختیار یک اوربیتال محوری خالی قرار می‌دهد.

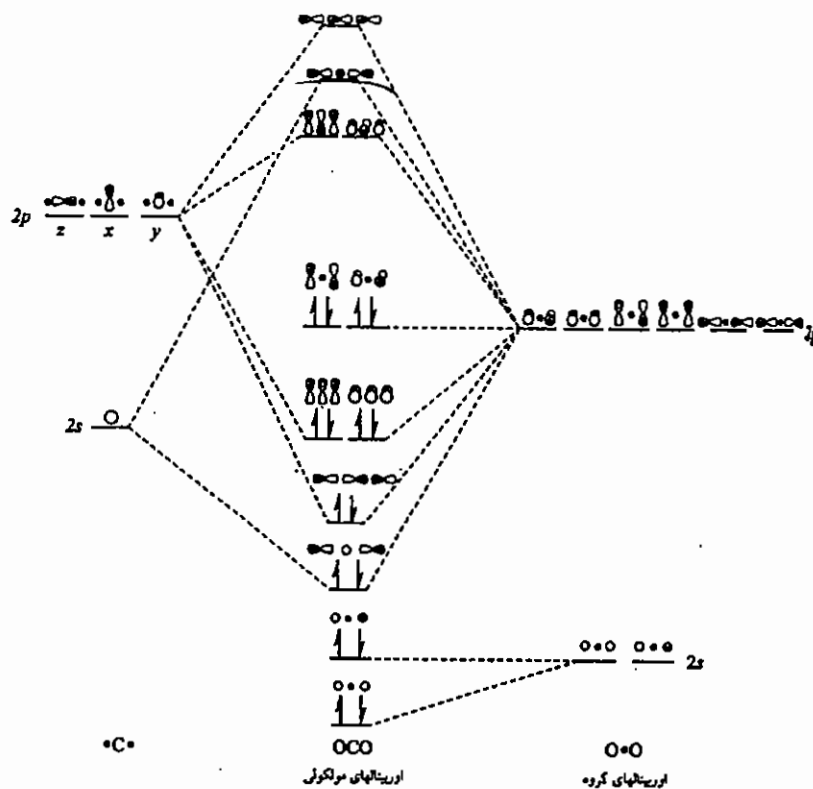


با توجه به این که در فلز کربونیل‌ها، فلز عدد اکسایش پایینی دارد افزایش زوج غیرپیوندی کربونیل به فلز، تجمع بار منفی روی فلز را افزایش می‌دهد. فلز برای کم کردن بار منفی، باید الکترون‌ها را به اوربیتال LUMO ی کربونیل وارد کند. به همین دلیل از طریق اوربیتال‌های بین محوری خود با π^* کربونیل پیوند π_{bb} (پای برگشتی) ایجاد می‌کند و دانسیته‌ی الکترونی را کاهش می‌دهد.



بنابراین کربونیل از طریق پیوند سیگما به فلز الکترون می‌دهد و از طریق پیوند π از آن الکترون می‌گیرد. این اثر کلی را اثر همیاری یا بده و بستان (Synergic) می‌گویند.

نمودار اوربیتال مولکولی CO_2 که با روش اوربیتال‌های گروه به دست می‌آید به صورت زیر است:



۱۴-۲ قاعده عدد اتمی مؤثر یا ۱۸ الکترونی (ENA)

طبق این قاعده تعداد الکترون‌های والانس اتم مرکزی و تعداد الکترون‌هایی که لیگاندها به فلز می‌دهند باید به عدد ۱۸ برسد تا کمپلکس پایدار باشد.

در محاسبه تعداد الکترون‌هایی که لیگاندها به فلز می‌دهند باید موارد زیر را رعایت نمود:

۱- لیگاندهایی مانند Ar^- , R^- , H^- , X^- (OH^- , I^- , Br^- , Cl^- , F^-), PAR_3 , PR_3 , CO دهنده‌ی دو الکترون به فلز هستند.

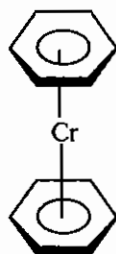
۲- لیگاندهای نیتروزیل (NO): ۱- اگر به صورت خطی به فلز متصل شود ($\text{M}-\text{N}-\text{O}$) دهنده‌ی سه الکترون به فلز است. ۲- اگر خمیده به فلز متصل شود ($\text{M}-\text{N}$) دهنده‌ی یک الکترون به فلز است.



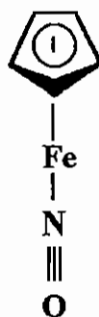
۳- در گونه‌های آروماتیک چنانچه همه‌ی اتم‌های کربن آروماتیک فاصله‌ی یکسانی با فلز داشته باشند همه‌ی الکترون‌های درگیر رزونانس، در اختیار فلز قرار می‌گیرند در این حالت در فرمول نویسی قبل از فرمول لیگاند علامت η^n آورده می‌شود که n نشان‌دهنده‌ی تعداد اتم‌های کربن درگیر با فلز است.

مثال:

$$\begin{array}{l} \eta^6 : 6e \times 2 = 12e \\ \text{Cr} : d^6 (d^5 s^1) = 6e \\ \hline 18e \end{array}$$



مثال:



$$\begin{array}{l} \eta^5 : 6e \\ \text{Fe}^+ : d^7 (d^6 s^1) = 7e \\ \text{NO} : \text{خطی} = 3e \\ \hline 16e \end{array}$$

مثال:

در لیگاندهای آروماتیک می‌توان برای سادگی، لیگاندهای η^n را رادیکالی و دهنده‌ی n الکترون در نظر گرفت (یعنی نه بار مثبت و نه بار منفی).

* در نام‌گذاری، لفظ η (اتا)، هاپتو (hapto) خوانده می‌شود مثلاً:

η^5 : Penta hapto (پنتا هاپتو)

۴- هر پیوند دو گانه دهنده‌ی دو الکترون به فلز است.

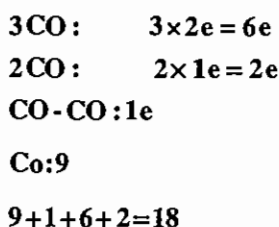
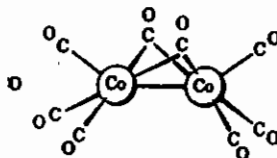
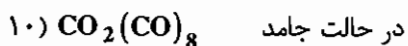
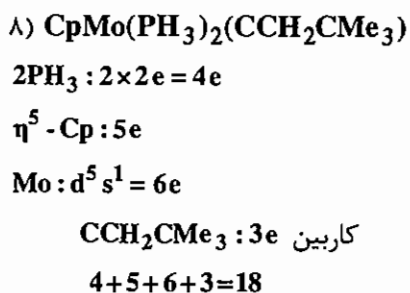
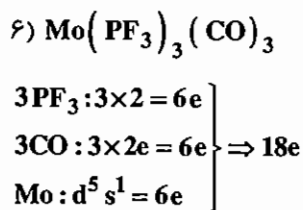
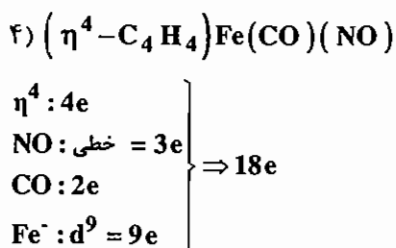
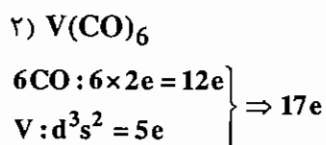
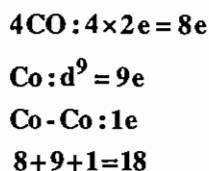
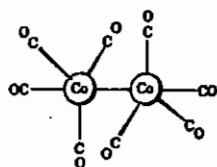
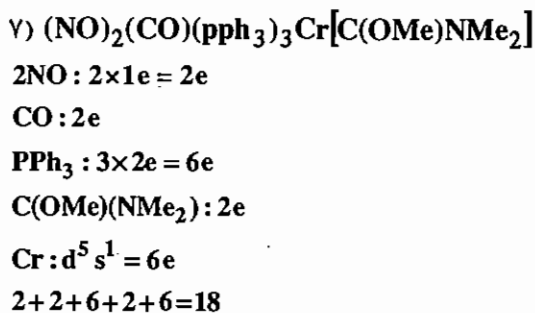
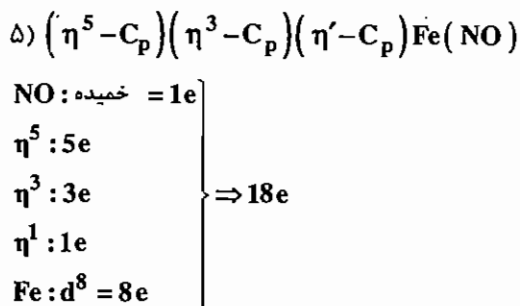
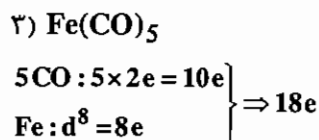
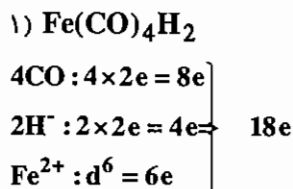
۵- هر پیوند فلز-فلز ($\text{M}-\text{M}$) یک الکترون به مجموع الکترون‌های فلز اضافه می‌کند.

۶- چنانچه یک لیگاند دو الکترون ده به صورت پل، بین دو فلز قرار گیرد به هر فلز یک الکترون می‌دهد.

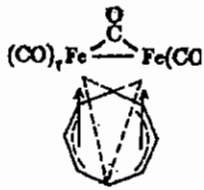
۷- کربن‌ها ترکیباتی هستند که پیوند دو گانه‌ی فلز-کربن $\text{M}=\text{C}'$ دارند. در این گونه‌ها لیگاند، دهنده‌ی دو الکترون است.

۸- کربن‌ها نیز پیوند سه گانه‌ی فلز-کربن $\text{M}\equiv\text{C}$ دارند. این گونه لیگاندها، دهنده‌ی سه الکترون به فلز هستند.

مثال: قاعدهی EAN را بررسی کنید.



۱۱)

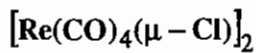


$$\begin{aligned} \eta^3 &: 3e \\ \text{پل CO} &: 1e \\ 2\text{CO} &: 2 \times 1e = 4e \\ \text{Fe-Fe} &: 1e \\ \text{Fe} &: 2 \times \frac{1}{2}e = 1e \\ \text{Fe} &: d^6s^2 = 8e \\ 3+1+4+1+1+8 &= 18 \end{aligned}$$

۱۲) $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})(\text{NO})]^+$

$$\begin{aligned} \text{Ir}^{2+} &: d^7 = 7e \\ \text{CO} &: 2e \\ 2\text{P}\phi_3 &: 2 \times 2e = 4e \\ \text{Cl}^- &: 2e \\ \text{NO} &: \text{خطی} = 3e \\ 7+2+4+2+3 &= 18 \end{aligned}$$

مثال: تعداد اتصالات فلز - فلز را در گونه‌ی زیر محاسبه نمایید:



$$\begin{aligned} \text{Re}^+ &: d^6 = 6e \\ 4\text{CO} &: 4 \times 2e = 8e \\ 2\text{Cl}^- &: 2 \times 1e = 2e \end{aligned}$$

$$16e + 2e = 18e \Rightarrow \text{پیوند فلز - فلز دوگانه است}$$

نکته: تعداد پیوندهای فلز - فلز را می‌توان از رابطه‌ی زیر نیز محاسبه کرد:

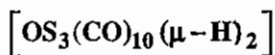
$$n_{m-m} : M - M \text{ پیوند}$$

M: تعداد اتم‌های فلز

N: تعداد کل الکترون‌ها

$$n_{m-m} = \frac{18M - N}{2}$$

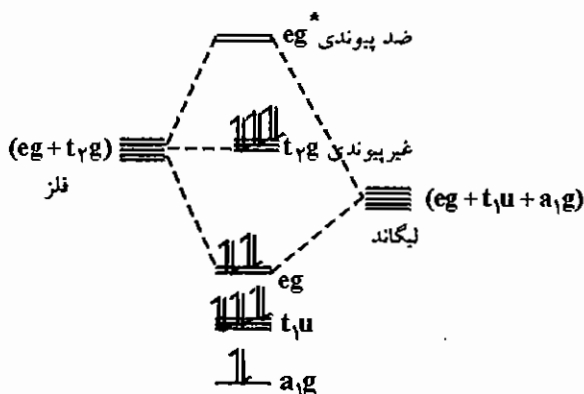
نکته: تعداد اتصالات فلز - فلز را در گونه زیر محاسبه نمایید:



$$N = 22e + 20e + 4e = 46e$$

$$n = \frac{18(3) - 46}{2} = 4$$

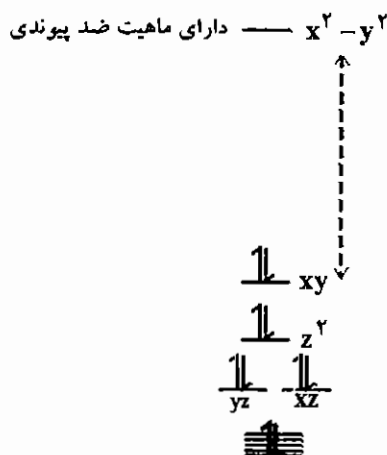
۱۴-۲-۱- اساس تئوری قاعدهی EAN



دیگرام اوربیتال مولکولی ترکیبات هشت وجهی به صورت زیر است: تا $18e$ هیچ الکترونی وارد اوربیتال ضد پیوندی نمی‌شود به همین دلیل کمپلکس‌هایی که از قاعدهی EAN تبعیت می‌کنند پایدارند.

اساس پایداری کمپلکس‌های مسطح مربعی (تابع قاعدهی ۱۶ الکترونی)

نمودار اوربیتال مولکولی ترکیبات مسطح مربعی به صورت زیر است :



به دلیل این که $d_{x^2-y^2}$ ماهیت ضد پیوندی دارد، بنابراین EAN شانزده الکترونی است.

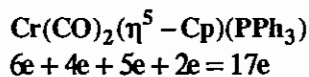
۱۴-۲-۲- استثنای قاعدهی ۱۸e و ۱۶e

در بعضی موارد به دلیل عوامل فضایی و الکترونی قاعدهی EAN رعایت نمی‌شود برای مثال $V(CO)_6$ هفده الکترونی و $W(CH_3)_6$ دوازده الکترونی است.

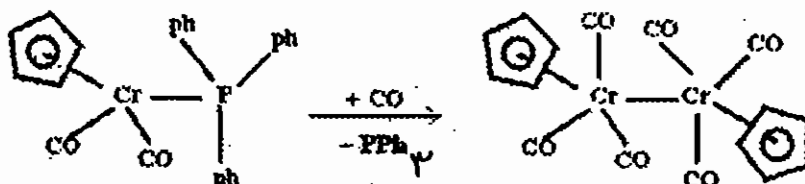
ترکیب $W(CH_3)_6$ اصلاً آلی فلزی نیست، لذا پیوند π_{bb} برگشتی تشکیل نمی‌شود، چون شرط این که ترکیب آلی فلزی باشد این است که عدد اکسایش پایینی داشته باشد و این ترکیب این شرط را ندارد.

نکته: ترکیبات فلز با یون CN^- جزء ترکیبات آلی فلزی در نظر گرفته نمی‌شوند. علت این امر، این است که در یون CN^- اوربیتال‌های π^* انرژی بسیار بالایی دارند و قادر به همپوشانی از طریق پیوند π_{bb} برگشتی با اوربیتال‌های فلز نیستند.

مثال: قاعده EAN را بررسی کنید.

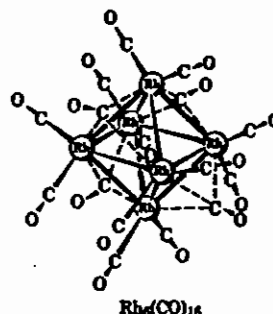
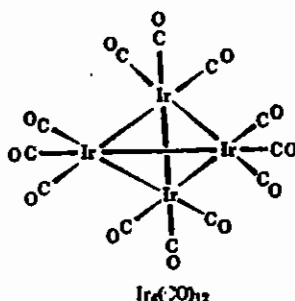
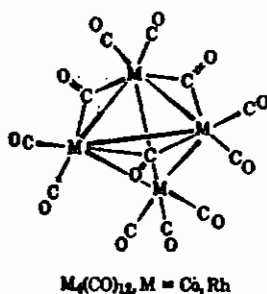
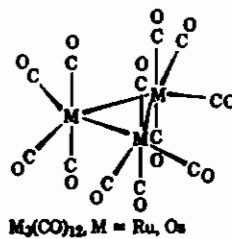
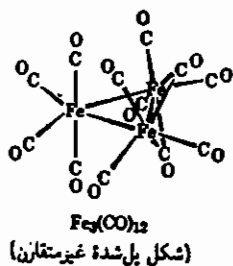
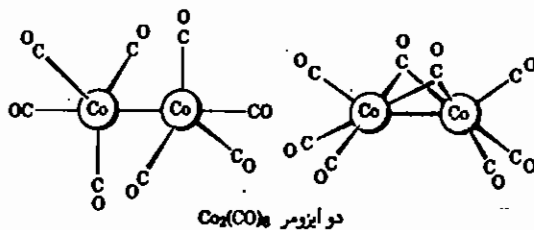
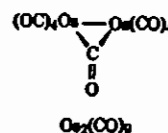
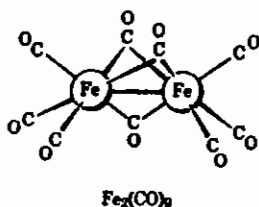
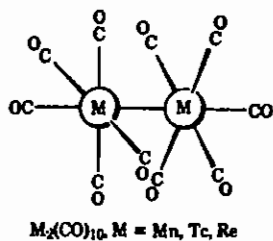


در کمپلکس فوق اگر به جای لیگاند حجیم (PPh₃) گروه کربونیل (CO) قرار گیرد ترکیب دیمری با پیوند طولی Cr-Cr ایجاد می‌شود که سبب برقراری قاعده EAN می‌شود.



۱۴-۳ ساختار فلز کربونیل‌ها

تقریباً تمامی فلز کربونیل‌ها از قاعده EAN تبعیت می‌کنند.



۱۴-۳-۱- فرکانس‌های کششی در فلز کربونیل‌ها

هرچه پیوند در ترکیبی قوی‌تر باشد ارتعاش سخت‌تر و فرکانس ارتعاشی بیش‌تر است، بنابراین کلیه‌ی عواملی که قدرت پیوند $C-O$ را افزایش می‌دهند فرکانس ارتعاشی را نیز افزایش می‌دهند.

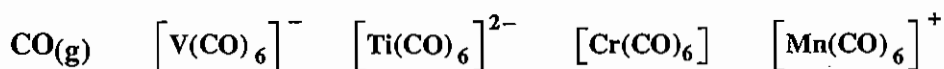
کربونیل (CO) لیگاند $\pi-A$ و $\sigma-D$ (سیگما دهنده و پای گیرنده) است. دهندگی سیگما $\sigma-D$ در کربونیل از طریق اوربیتال تقریباً غیرپیوندی $\sigma_{2S}(nb)$ اتم کربن صورت می‌گیرد. اما پذیرندگی الکترون از طریق اوربیتال ضد پیوندی π^* انجام می‌شود.

نکته: دهندگی سیگما ($\sigma-D$) تأثیر چندانی روی قدرت پیوند ندارد، چون σ_{2S} کربن که HOMO است تقریباً غیرپیوندی است و دهندگی آن درجه‌ی پیوند را تغییر نمی‌دهد.

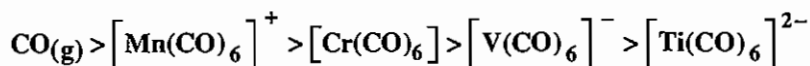
با توجه به این‌که پذیرندگی الکترون در کربونیل از طریق π^* ضد پیوندی است، وارد شدن الکترون در این اوربیتال پیوند را ضعیف می‌کند و فرکانس ارتعاش کششی را کاهش می‌دهد.

- اثر بار بر فرکانس کششی بسیار قابل توجه است؛ هر قدر بار منفی روی فلز بیش‌تر شود الکترون بیش‌تری وارد π^* کربونیل می‌شود و پیوند $C-O$ تضعیف شده و در نهایت فرکانس ارتعاشی آن کاهش می‌یابد.

مثال: ترتیب فرکانس ارتعاشی - کششی CO در گونه‌های زیر را مرتب کنید:



حل:



در CO هیچ الکترونی وارد π^* نمی‌شود، لذا π_{bb} برگشتی ندارد. ولی در $[Mn(CO)_6]^+$ با وجود این‌که بار مثبت دارد کمی π_{bb} برگشتی وجود دارد.

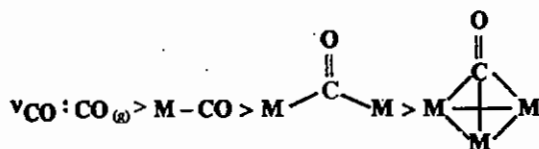
مثال: در ترتیب فوق، موقعیت گونه‌ی H_3BCO کجاست؟

موقعیت آن قبل از $CO(g)$ است، اتم B پذیرنده الکترون است و پیوند π برگشتی تشکیل نمی‌دهد.



با وجود این‌که σ_{2S} روی اتم کربن به مقدار بسیار جزئی ضدپیوندی است، زمانی که کربونیل این زوج تقریباً غیرپیوندی را در اختیار اوربیتال خالی B (بور) قرار می‌دهد در نتیجه قدرت پیوند CO به مقدار جزئی افزایش یافته، در نهایت فرکانس ارتعاشی - کششی بالا می‌رود (بور ترکیبی است که کمبود الکترون داشته و قادر به تشکیل π_{bb} برگشتی با کربونیل (CO) نمی‌باشد).

- چنان‌چه کربونیل به صورت «پل» بین دو یا چند فلز قرار گیرد هر قدر تعداد اتم‌های فلز بیش‌تر شود، الکترون بیش‌تر وارد π^* می‌شود و قدرت پیوند CO کم‌تر می‌شود. در ترکیبات پل‌دار ترتیب فرکانس ارتعاشی - کششی کربونیل به صورت زیر است:



- اگر در کربونیل‌های فلزی تعدادی از گروه‌های کربونیل با لیگاندهایی که فقط σ - دهنده هستند (یعنی π - پذیر نیستند) جانشین شوند، کربونیل‌های باقیمانده الکترون‌های بیش‌تری در π^* خود می‌پذیرند در نتیجه فرکانس ارتعاشی - کششی کاهش می‌یابد.

مثال: فرکانس ارتعاش کششی را در گونه‌های $\text{Cr}(\text{CO})_6$ و $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (dien) را مرتب کنید.

حل:

$$\nu_{\text{CO}} : \text{Cr}(\text{CO})_6 > \text{Cr}(\text{CO})_3 (\text{dien})$$

dien دهنده‌ی الکترون است، لذا دانسیته‌ی بار منفی را روی فلز افزایش داده و پیوند π_{bb} برگشتی را تقویت می‌کند و در نهایت پیوند $\text{C}-\text{O}$ تضعیف شده و فرکانس کم‌تر می‌شود.

در سری هم‌الکترون $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ ، $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ، $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ ترتیب Δ_0 را پیش بینی کنید :

انتظار می‌رود هر چه پیوند π_{bb} برگشتی بیش‌تر باشد Δ_0 بزرگ‌تر باشد. اما در این مورد مسأله‌ی بار اهمیت بیش‌تری از π_{bb} برگشتی دارد. با توجه به این‌که هرچه بار بیش‌تر شود Δ_0 افزایش می‌یابد، بنابراین ترتیب به صورت زیر خواهد بود :

$$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+ > \text{Cr}(\text{CO})_6 > [\text{V}(\text{CO})_6]^-$$

در گونه‌های $\text{R}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ با افزایش الکترون‌گاتیویته گروه R ، به دلیل اثرات القایی، فرکانس ارتعاشی کششی کربونیل افزایش می‌یابد. برای مثال در گونه‌های زیر ترتیب فرکانس ارتعاش‌های کششی به الکترون‌گاتیوی R وابسته است.

$$\nu_{\text{CO}} : \text{CH}_3 - \text{Mn}(\text{CO})_5 < \text{CF}_3 - \text{Mn}(\text{CO})_5$$

اگر لیگاندی دارای اوربیتال خالی π^* باشد، می‌تواند رقیب کربونیل برای گرفتن الکترون از فلز باشد. بر این اساس گونه‌هایی که لیگاندهای π - پذیر قوی‌تر دارند الکترون کم‌تری وارد π^* کربونیل می‌کنند و فرکانس ارتعاشی - کششی CO در آن‌ها بالاتر است.

$$(1) \text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{O}_2) \quad \nu_{\text{CO}} = 2015$$

$$(2) \text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}[(\text{CN})\text{HC}=\text{CH}(\text{CN})] \quad \nu_{\text{CO}} = 2029$$

$$(3) \text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}[\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2] \quad \nu_{\text{CO}} = 2049$$

$$(4) \text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}[(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2] \quad \nu_{\text{CO}} = 2053$$

توضیح : در گونه‌ی شماره‌ی (۱) لیگاند دی‌اکسیژن (O_2) قدرت π - پذیری ندارد (چون اوربیتال d ندارد و π^* خالی هم ندارد)، لذا در این گونه الکترون زیادی وارد π^* کربونیل می‌شود به همین دلیل ν_{CO} پایین است. در ترکیب شماره (۲) به جای (O_2)، لیگاند $[(\text{CN})\text{HC}=\text{CH}(\text{CN})]$ قرار گرفته است که چون پیوند دوگانه دارد π^* خالی دارد، با توجه به کشندگی گروه CN ، قدرت پذیرندگی در π^* بالا می‌باشد، پس الکترون زیادی از Ir وارد π^* این گونه می‌شود به همین دلیل الکترون کم‌تری به π^* کربونیل می‌رسد پس فرکانس $\text{C}-\text{O}$ نسبت به ترکیب (۱) افزایش می‌یابد. در مورد ترکیبات (۳) و (۴)، با بیش‌تر شدن تعداد گروه‌های الکترون کشنده روی پیوند دوگانه، الکترون بیش‌تری وارد π^* شده و این اثر تشدید می‌شود و در نهایت ν_{CO} افزایش می‌یابد.

فرکانس ارتعاشی - کششی $\text{M}-\text{C}$

هر چه پیوند π برگشتی قوی‌تر باشد پیوند $\text{M}-\text{C}$ تقویت می‌شود و $\nu_{\text{M}-\text{C}}$ افزایش می‌یابد.

$$\nu_{\text{CO}} : [\text{Mn}(\text{CO})_6]^+ > \text{Cr}(\text{CO})_6 > [\text{V}(\text{CO})_6]^-$$

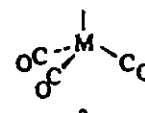
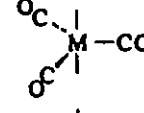
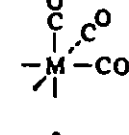
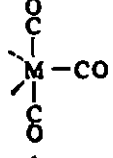
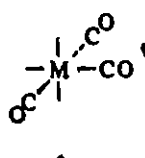
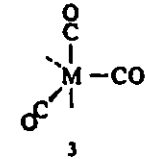
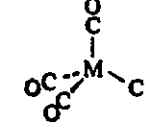
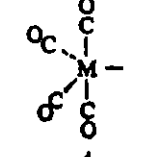
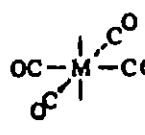
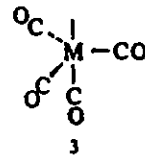
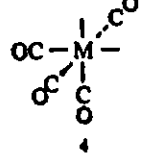
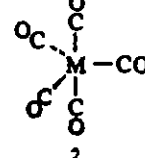
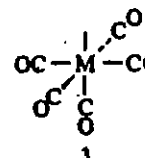
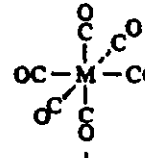
$$\nu_{\text{M}-\text{C}} : [\text{Mn}(\text{CO})_6]^+ < \text{Cr}(\text{CO})_6 < [\text{V}(\text{CO})_6]^-$$

$$d_{M-C} : [Mn(CO)_6]^+ > Cr(CO)_6 > [V(CO)_6]^-$$

۱۴-۳-۲- فرکانس کششی کربونیل و ساختار مولکول

از روی تعداد نوارهای ناحیهی کربونیل می‌توان ساختار را تا حدی توجیه کرد. تعداد نوارهای ناحیهی کربونیلی در واقع تعداد محیط‌های مختلف کربونیل و نیز ارتعاش‌های متفاوت آن را نشان می‌دهد. توجه داشته باشید که طبق اصول تقارنی، ارتعاش‌های کششی متقارن زمانی فعال است که گروه نقطه‌ای مولکول C_s ، C_n یا C_{nv} باشد. در سایر گروه‌های نقطه‌ای فقط ارتعاش‌های کششی نامتقارن فعالند.

جدول ۲-۴ نوارهای کششی کربونیل

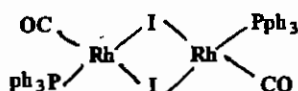
تعداد گروه‌های کربونیل	عدد کولورده‌پناسون		
	4	5	6
3	 2	 1	 2
IR نوارهای			
		 3	 3
IR نوارهای			
		 3	
IR نوارهای			
4	 2	 4	 1
IR نوارهای			
		 3	 4
IR نوارهای			
5		 2	 3
IR نوارهای			
6			 1
IR نوارهای			

۱۴ - ۴ ساختار کربونیل هالیدها

در ساختار کربونیل هالیدها به این نکته توجه داشته باشید که اگر هالوژن وجود داشته باشد به هیچ عنوان کربونیل پل نمی‌زند (تا زمانی که هالوژن داریم، هالوژن پل نمی‌زند).

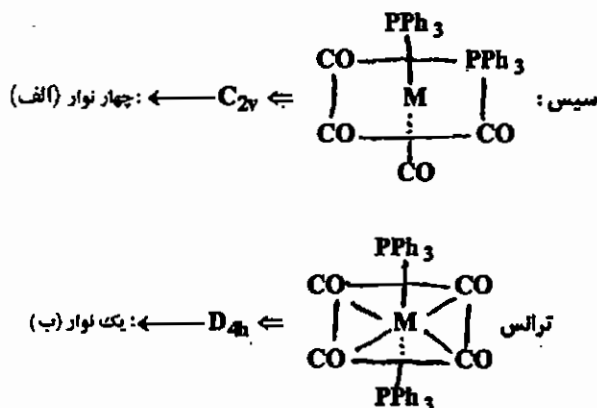
مثال: دایمر $\text{Rh}_2\text{I}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ فرکانس‌های کششی کربونیل را 2061 cm^{-1} و 2005 cm^{-1} نشان می‌دهد. ساختار این گونه را مشخص کنید.

حل: با توجه به این که فرکانس کششی کربونیل پل، زیر 1900 cm^{-1} است. این گونه کربونیل پل ندارد. (کربونیلی که بین دو فلز پل می‌زند، دارای فرکانس کششی 1700 cm^{-1} - 1850 cm^{-1} بوده و کربونیلی که بین سه اتم پل بزند، فرکانس 1620 cm^{-1} دارد).



توجه: ترکیبات مسطح مربعی عمدتاً از قاعده‌ی $16e$ پیروی می‌کنند.

مثال: گونه $\text{M}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ دو ساختار سیس و ترانس دارد. این دو ساختار در ناحیه‌ی کربونیلی، طیف‌های زیر را نشان می‌دهند:



مثال: با توجه به این که ترتیب قدرت بازی لویس به صورت $\text{P}(\text{O}-\text{Bu})_3 < \text{PPh}_3 < \text{P}(\text{n}-\text{Bu})_3$ است، ترتیب فرکانس کششی را در گونه‌های زیر مرتب نمایید:



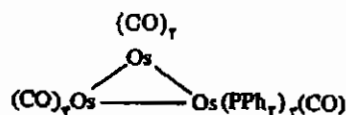
قدرت اسیدی: $\text{W}(\text{CO})_5(\text{PBu}_3) < \text{W}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3) < \text{W}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{O}-\text{Bu})_3]$

ν_{CO} : ۲۰۶۸, ۱۹۳۶, ۱۹۴۳ ۲۰۷۵, ۱۹۴۴, ۱۹۴۴ ۲۰۷۹, ۱۹۴۷, ۱۹۰۷

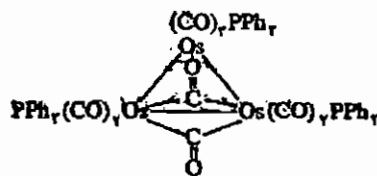
$\text{P}(\text{O}-\text{Bu})_3$ که اسید قوی‌تر است، الکترون بیشتری از W می‌گیرد. بنابراین ترکیب آخر الکترون کم‌تری وارد π^* کربونیل می‌کند و فرکانس CO آن بالاتر است.

توجه: در مقایسه کردن، فقط فرکانس‌های کششی بالاتر را در نظر بگیرید.

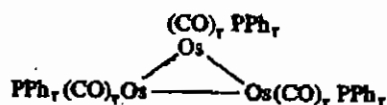
مثال: با توجه به این که $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3$ دو فرکانس کششی کربونیل را در 1962 cm^{-1} و 1917 cm^{-1} نمایش می‌دهد، کدام یک از ساختارهای زیر برای آن ممکن است؟



(1)



(2)



(3)

چون اختلاف فرکانس‌ها (۱۹۶۲ و ۱۹۱۷) کم است لذا ساختار (۱) قابل قبول نیست، چون در این ساختار دو محیط شیمیایی CO تفاوت زیادی دارند.

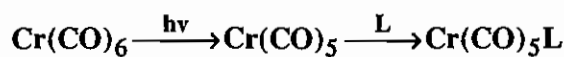
چون CO پل نداریم، لذا ساختار (۲) هم رد می‌شود (CO پل زیر 1900 cm^{-1} است). از طرفی ساختار (۲) حداقل سه نوار تیز می‌دهد در صورتی که مساله دو نوار داده است.

ساختار (۳) دو نوار می‌دهد و گروه نقطه‌ای آن C_{3v} است پس این ساختار قابل قبول است.

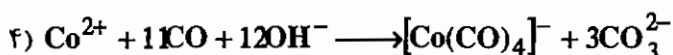
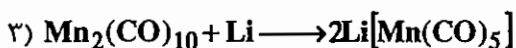
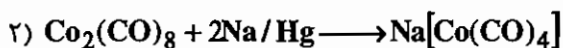
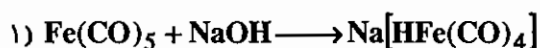
۱۴ - ۵ واکنش‌های فلز کربونیل‌ها

مهم‌ترین واکنش‌های فلز کربونیل‌ها، واکنش‌هایی هستند که در آن‌ها، گروه کربونیل با لیگاندهای دو الکترون دهنده (که قبلاً ذکر شدند مثل $\text{OR}_2, \text{RNC}, \text{SR}_2, \text{PR}_3, \dots$) و یا گونه‌های سیر نشده‌ی آلی (مانند بنزن) جابه‌جا می‌شود.

واکنش‌های استخلافی ترکیبات کربونیلی به طریق گرمایی یا فتوشیمیایی انجام می‌شود. (در مکانیسم فتوشیمیایی مکانیسم حتماً گسستگی (D) است).

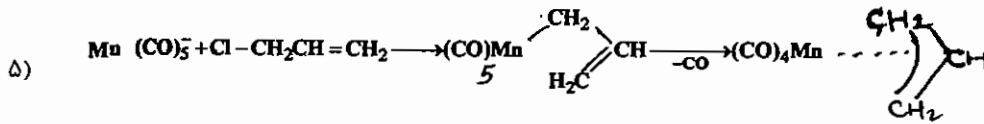


از واکنش بازها با فلز کربونیل‌ها یا گسستگی فلز - کربونیل‌های چند هسته‌ای با فلزات، آنیون‌های کربونیل‌ات ایجاد می‌شوند:

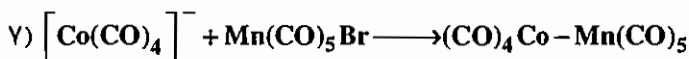
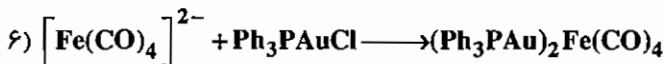


* در مثال (۴) CO نقش کاهنده دارد.

آنیون‌های کربونیل‌اتی می‌توانند با ترکیبات هالوژن‌دار وارد واکنش شوند و واکنشی مانند S_N2 در شیمی آلی داشته باشند.



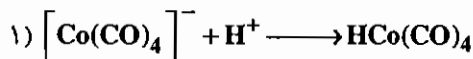
در قسمت دوم واکنش فوق، چون دو الکترون اضافه شده (یعنی $\eta^1 \rightarrow \eta^3$)، لذا جهت تبعیت از EAN یک کربونیل (CO) باید از دست داد.



۱۴ - ۶ سنتز کربونیل هیدریدها

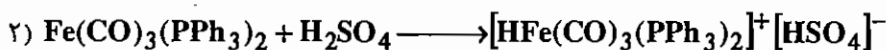
۱- سنتز با پروتون دار کردن (در محیط اسیدی)

پروتون دار کردن آنیون های فلز کربونیل، هیدریدهای فلز کربونیل را به دست می دهد (اولین کمپلکس های هیدرید فلزات واسطه به روش زیر تهیه شدند).

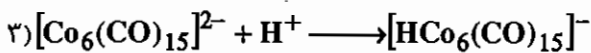


این هیدریدهای کربونیل منومر، مایعات فراری هستند که در محیط CO و دمای پایین پایدارند. این ترکیبات با حذف H_2 به فلز کربونیل ها تجزیه می شوند. پایداری گرمایی هیدریدهای کربونیل عناصر سنگین تر گروه به میزان قابل توجهی بیش تر است.

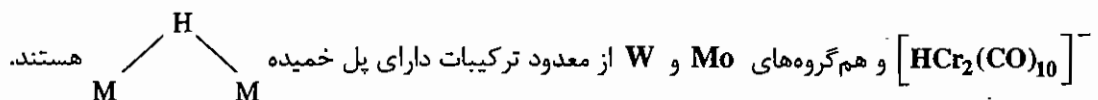
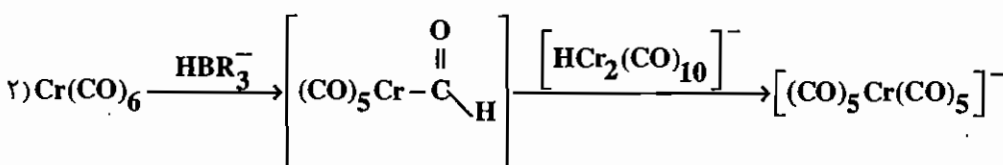
کمپلکس های کربونیل خنثی با اسیدهای قوی پروتون دار می شوند و هیدریدهای کاتیونی را تولید می کنند:



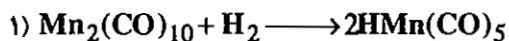
* پروتون دار کردن ترکیبات خوشه ای (کلاستر)، هیدروژن درون شبکه ای را به دست می دهد (یعنی یک لیگاند هیدرید احاطه شده با اتم های فلزی). و



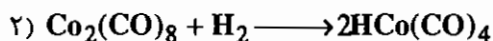
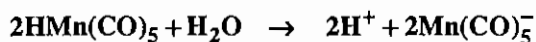
۲- سنتز با کاهش



۳- سنتز از دی هیدروژن :



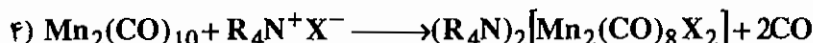
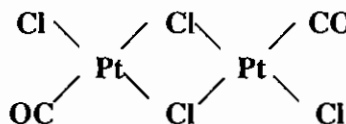
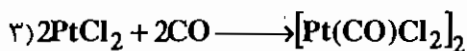
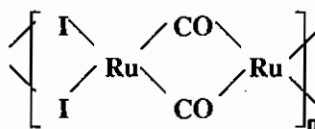
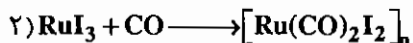
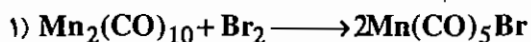
- هیدریدها در آب حل شده و به صورت اسید عمل می کنند.



هیدروژن متصل به فلز، هیدریدی (H^-) است. هیدریدهای فلز در H-NMR رزونانس مربوط به پروتون متصل به فلز را در میدان بسیار بالا (حدود -50 ppm) قبل از TMS نشان می دهند.

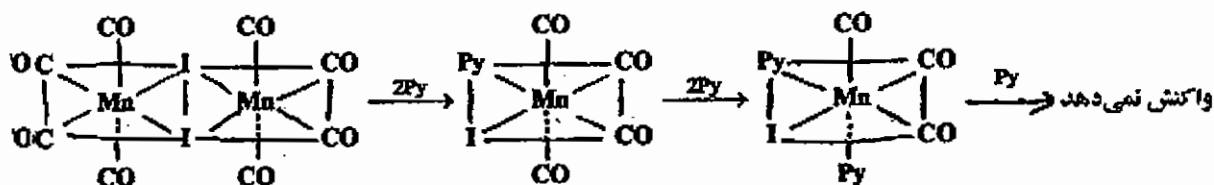
۱۴ - ۷ واکنش های کربونیل هالیدها

کربونیل هالیدها از واکنش فلز - کربونیل ها با هالوژن ها به دست می آیند.



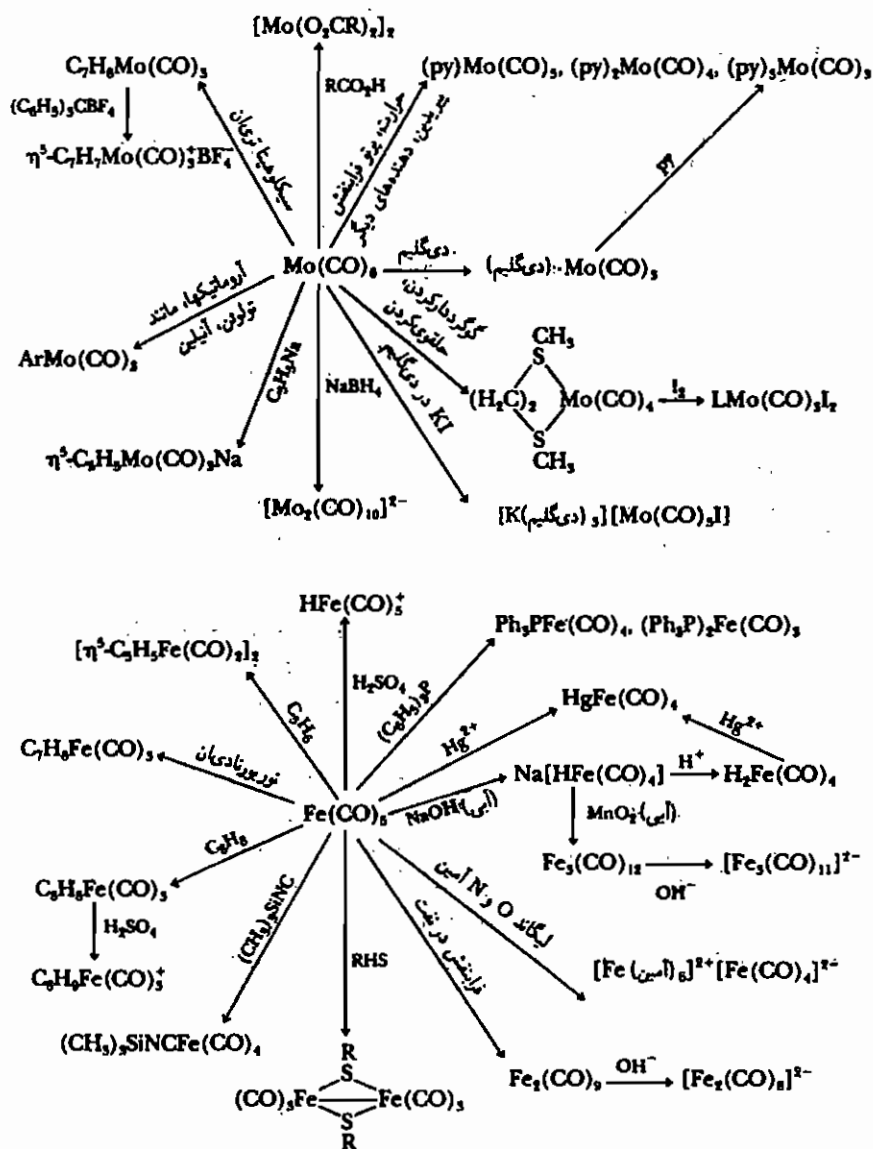
نکته: کربونیل هالیدهای دایمر یا پلیمر بدون استثناء از طریق اتمهای هالوژن پل می زنند.

پل های هالوژنی را می توان با لیگاندهای دو الکترون ده که فقط σ - دهنده هستند (مانند Py ، فسفین های استخلافی و ...) شکست، ولی باید توجه داشت زمانی که لیگاند σ - دهنده به فلز متصل می شود، پیوند فلز - کربونیل مقابل آن به شدت تقویت می گردد. چون الکترون بیشتری از فلز وارد π^* کربونیل مقابل می شود و پیوند فلز - کربن تقویت می شود.

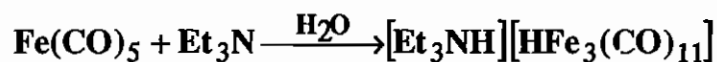


۱۴ - ۸ واکنش های معمول فلز کربونیل ها

بعضی از واکنش های فلز کربونیل برای $\text{Fe}(\text{CO})_5$ و $\text{Mo}(\text{CO})_6$ در زیر خلاصه شده اند :



ساختار آنیون $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ شبیه $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ است با این تفاوت که یکی از کربونیل‌های پل با هیدروژن پل‌ساز جایگزین شده است.

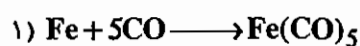


$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ یک واکنش‌گر مناسب است که به آسانی و در مقیاس زیاد قابل دسترس است و مشتقات آن به علت تشابه با واکنش‌گرهای گرینیارد (واکنش‌گر کولمن) کاربردهای سنتزی زیاد پیدا کرده‌اند.

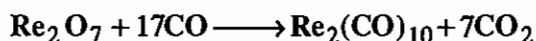
۹-۱۴ سنتز فلز کربونیل‌ها

فلز کربونیل‌ها را به روش‌های متعددی می‌توان سنتز کرد که معروف‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از:

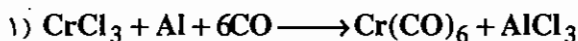
- ۱- واکنش مستقیم کربونیل با فلز، این نوع واکنش فقط برای اتم‌های Fe و Ni دیده شده است.



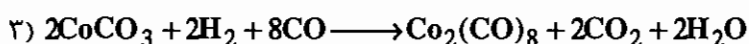
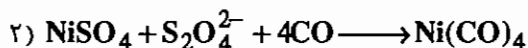
۲- استفاده از کربونیل به عنوان عامل کاهنده :



۳- واکنش نمک فلز با کربونیل :



توجه: در مثال بالا، Al نقش کاهنده دارد.

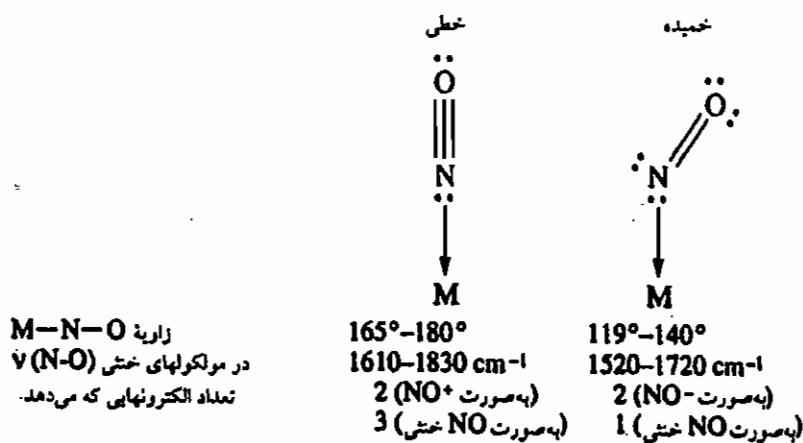


نکات مهم :

- ۱- پایداری گرمایی هیدرید فلزی، دوره سوم < دوره دوم < دوره اول، است.
- ۲- قدرت اسیدی هیدرید فلزی، دوره اول < دوره دوم < دوره سوم، است.
- ۳- هیدریدهای فلزی واکنش پذیری بالایی دارند. هیدریدهای پل‌دار اسیدی‌تر از هیدرید بدون پل (M-H) هستند. در واقع هرچه تعداد پل‌های هیدرید بیشتر باشد خاصیت اسیدی بیشتر است.

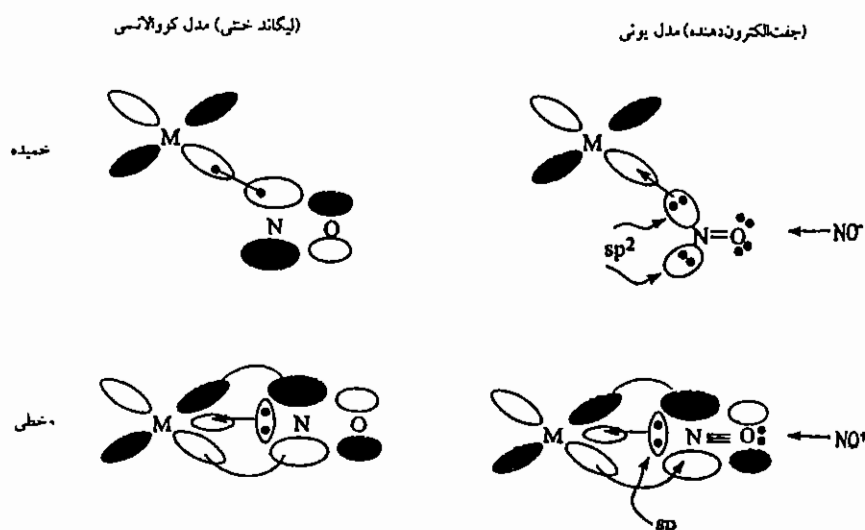
۱۴ - ۱۰ فلز نیتروزیل‌ها

NO مانند CO سیگمادهنده و π پذیر است. در روش رادیکالی NO خطی، دهنده 3 e و NO خمیده، دهنده 1 e است. در فرم یونی NO، NO^+ خطی و NO^- خمیده است که هر دو دهنده $2 e^-$ هستند.



زاویه M-N-O در مولکولهای خطی (N-O) ν تعداد الکترونی که می‌دهد.

NO خطی و خمیده



نحوه تشکیل پیوند در کمپلکس‌های NO با توجه به نظریه‌های کووالانسی و یونی

۱۴ - ۱۱ شباهت‌های هم‌لپی

در صورتی که تعداد، خواص تقارنی، انرژی تقریبی و شکل اوربیتال‌های مرزی دو گونه مشابه باشند آن دو را هم‌لپ می‌گویند. در واقع در دو گونه‌ی هم‌لپ تعداد الکترون‌های لازم برای پایدار شدن، یکسان است. در عناصر اصلی جدول تناوبی رسیدن به عدد هشتایی لوییس سبب پایداری می‌شود و در گونه‌های آلی فلزی رسیدن به EAN پایدار (۱۸e) سبب پایداری می‌شود.

توجه: نماد هم‌لپی برای دو گونه را با علامت \longleftrightarrow نشان می‌دهند.

مثال: گونه‌های هم‌لپ را مشخص کنید.

$B, BH, BH_2, C, CH, CH_2, CH_3, CH_4, Si, P, Co(CO)_3$

$(\eta^5-C_p)(\eta^1-C_p)Co, Mn(CO)_5, Cr(CO)_6, Fe(CO)_4, CH_2^-, CH^-$

$[Fe(CO)_3]^- , [Cr(CO)_6]^+$

5e: B لازم برای پایدار شدن

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

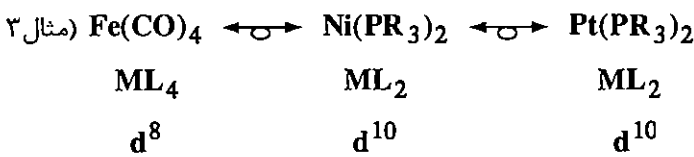
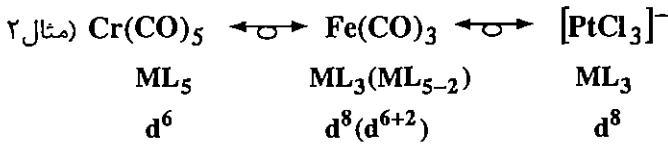
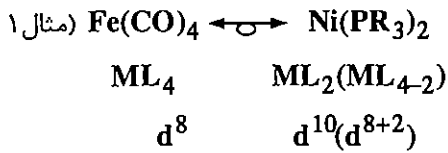
3e: $BH_2 \longleftrightarrow CH \longleftrightarrow P \longleftrightarrow Co(CO)_3 \longleftrightarrow (\eta^5-C_p)(\eta^1-C_p)Co \longleftrightarrow [Fe(CO)_3]^-$ لازم برای پایدار شدن

2e: $CH_2 \longleftrightarrow Fe(CO) \longleftrightarrow CH^-$ لازم برای پایدار شدن

1e: $CH_3 \longleftrightarrow Mn(CO)_5 \longleftrightarrow CH_2^- \longleftrightarrow [Cr(CO)_6]^+$ لازم برای پایدار شدن

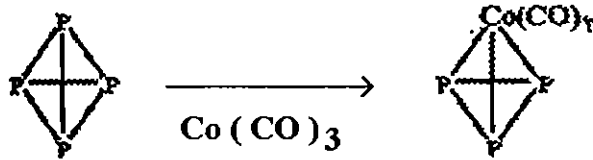
0e: $CH_4 \longleftrightarrow Cr(CO)_6$ لازم برای پایدار شدن

نکته: کمپلکس‌هایی که فرمول ML_n با آرایش d^x دارند با کمپلکس‌های ML_{n-2} که M در آن آرایش d^{x+2} دارد، هم‌لپ هستند.



۱۴-۱۱-۱- کاربرد شباهت‌های هم‌پلی

گونه‌های هم‌پلی می‌توانند در ساختارهای معین جایگزین یکدیگر شوند. این تئوری امکان سنتز بسیاری از گونه‌های جدید را مهیا کرد.



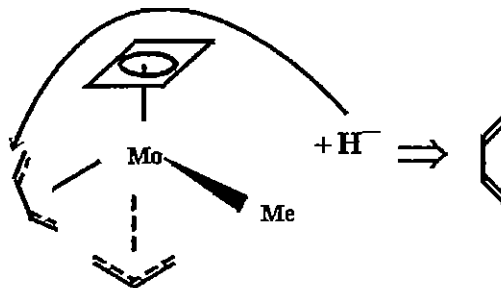
برای مثال چون $\text{Co}(\text{CO})_3$ با P لپ است، امکان جایگزینی P با $\text{Co}(\text{CO})_3$ وجود دارد.

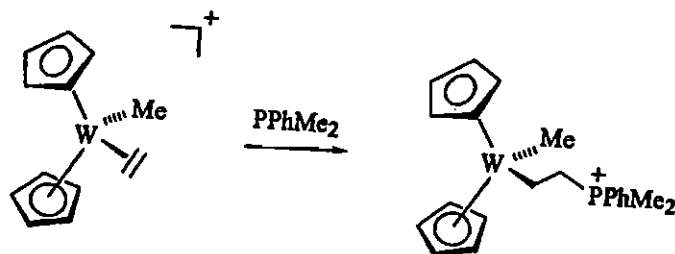
۱۴-۱۲- واکنش‌های لیگاند کوئوردینانسی

(۱) **قاعده‌ی اول:** پلی‌ان‌های زوج (تعداد کربن زوج باشد) قبل از پلی‌ان‌های فرد (تعداد کربن فرد باشد) مورد حمله قرار می‌گیرند.

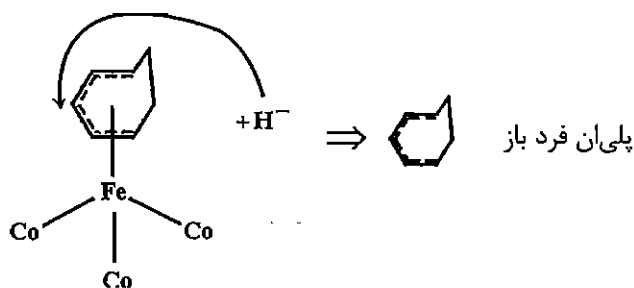
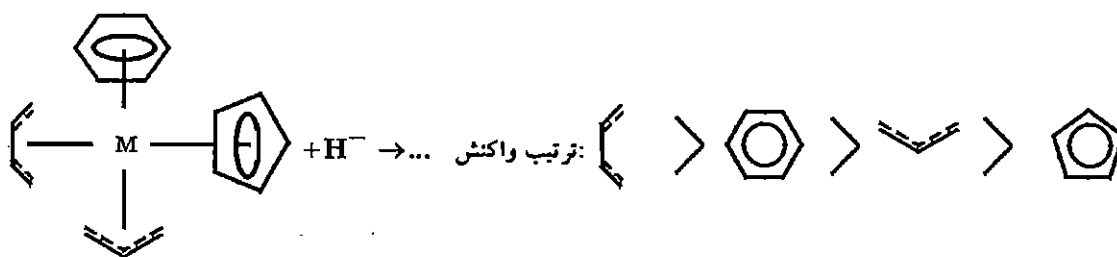
(۲) **قاعده‌ی دوم:** پلی‌ان‌های باز (زنجیری) زودتر از پلی‌ان‌های بسته (حلقوی) واکنش می‌دهند.

در هر یک از کمپلکس‌های زیر یون هیدرید به کدام قسمت لیگاند حمله می‌کند؟
به پلی‌ان زوج باز حمله می‌کند.



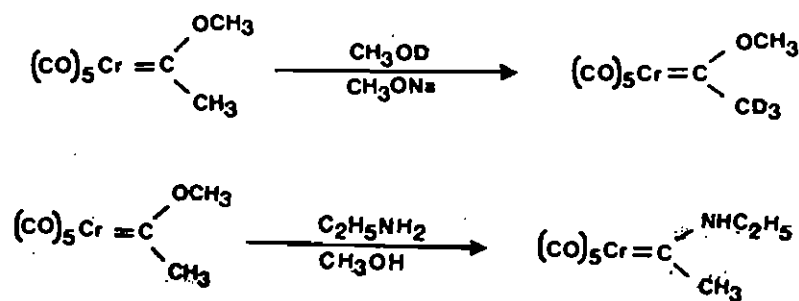


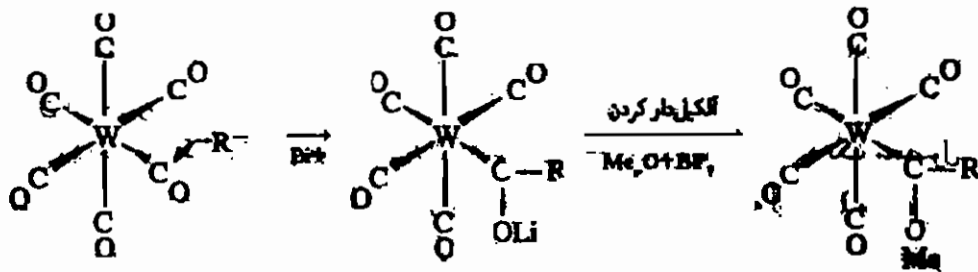
مثال:



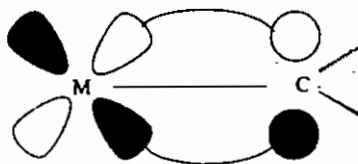
۱۴ - ۱۳ کاربن

ترکیباتی که پیوند دو گانه‌ی فلز - کربن ($M=C$) دارند کاربن نامیده می‌شوند. لیگاندهای کاربنی، دهنده‌ی دو الکترون به فلز هستند. کاربن‌ها عمدتاً از فلز کربونیل‌ها تهیه می‌شوند. در فلز کربونیل‌ها لیگاند کربونیل زوج غیرپیوندی روی اتم کربن را در اختیار فلز قرار می‌دهد. به همین دلیل مقداری بار مثبت روی اتم کربن ایجاد می‌شود و اتم کربن مستعد حمله‌ی نوکلئوفیلی می‌شود. چنین حمله‌ای معمولاً با کربانیون‌های لیتیم (Li) دیده می‌شود.



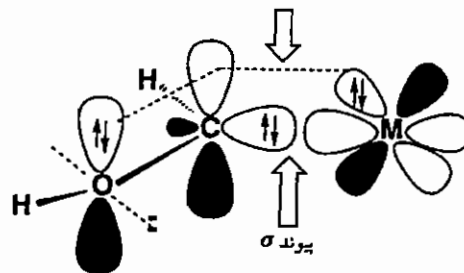


در ساختار کاربن‌ها کربن با دو استخلاف، پیوند دوگانه با فلز دارد و هیبرید آن SP^2 است و این گونه از طریق اوربیتال خالی عمود بر سطح کربن می‌تواند با فلز بر هم کنش π داشته باشد.

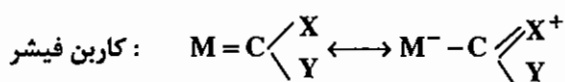


Y و X در کاربن می‌توانند گروه‌های R و Ar و H^- و یا هترو اتم‌هایی مانند O و N و S و هالوژن‌ها باشند. کمپلکس‌های کاربونی که در آن‌ها یک اتم الکترون‌گاتیو روی کربن قرار گرفته است، پایداری بیشتری از سایر کاربن‌ها دارند. علت این مشاهده این است که اتم الکترون‌گاتیو می‌تواند در پیوند π شرکت کند و سیستم π را بین سه اتم غیر مستقر سازد.

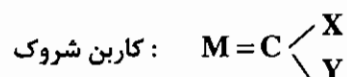
سیستم π : ۴ الکترون، ۳ مرکز ...



این کمپلکس‌های کاربونی را کاربن‌های فیشری می‌نامند. (پس کاربن‌های فیشری حتماً یک هترو اتم روی کربن دارند) کاربن‌های فیشری معمولاً با فلزات واسطه سمت راست جدول تناوبی تشکیل می‌شوند ($..., Fe, Co, Zn$). در کمپلکس‌های کاربونی شروک روی کربن فقط گروه‌های هیدروژن H ، R یا Ar قرار گرفته‌اند. (یعنی هترو اتم ندارند) این کمپلکس‌های کاربونی معمولاً با فلزات واسطه سمت چپ جدول تناوبی دیده می‌شوند ($Sc, V, Ti, ...$). - سد چرخشی پیوند فلز - کربن در کاربن‌های شروک بسیار بیشتر از کاربن‌های فیشری است. علت این پدیده را می‌توان با هیبرید مزومری شرح داد.



سد چرخشی کم است، لذا به راحتی می‌چرخد. ۱۰۰٪ دوگانه نیست. (Y و X می‌توانند جایه‌جا شوند)

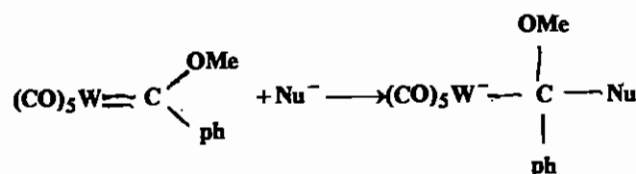


سد چرخشی بالایی دارد و به راحتی نمی چرخد. ۱۰۰٪ دوگانه است.
(لذا X و Y نمی توانند جابه جا شوند)

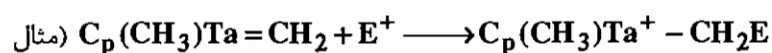
مقایسه‌ی سد چرخشی کاربن ها

نوع کاربن	کاربن	سد چرخشی
فیشر	$(CO)_5Cr = CHO$	$0.41 \frac{kcal}{mol}$
شروک	$CpCl_2Nb = CH_2$	$14.6 \frac{kcal}{mol}$

در کمپلکس‌های کاربنی فیشر روی کربن تا حدی بار مثبت ایجاد شده است به همین دلیل کاربن‌های فیشر با نوکلئوفیل‌ها وارد واکنش می‌شوند (چون خودشان الکتروفیل هستند).



در کمپلکس‌های کاربنی شروک اوربیتال هومو (HOMO) روی اتم کربن است و در واقع در این نوع کاربن (شروک) ، کربن نقش نوکلئوفیل دارد و به وسیله‌ی الکتروفیل مورد حمله قرار می‌گیرد.

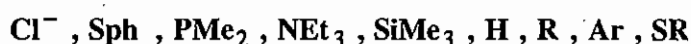


به طور کلی خواص کاربن‌های فیشر و شروک را می‌توان در جدول زیر بررسی کرد:

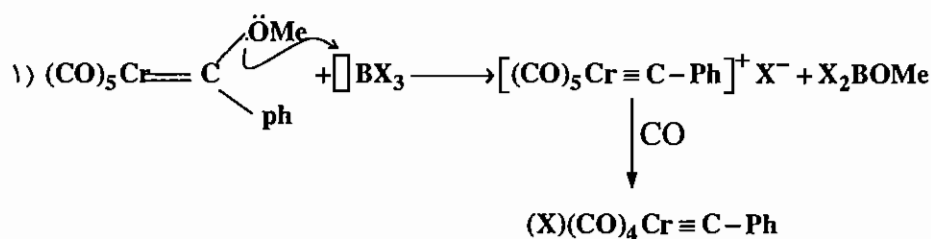
ویژگی‌ها	کاربن فیشر	کاربن شروک
فلز	فلزات واسطه انتهایی سری d ، عدد اکسایش پایینی دارند مثل Cr⁰ , Mo⁰ , Fe⁰	فلزات واسطه‌ی سمت چپ Ti⁺⁴ , Ta⁺⁵
استخلافات روی کربن	حداقل یک هترو اتم مانند O و N	R یا H
نوع لیگاندهای روی فلز	π - پذیر خوب مانند CO	σ - دهنده و π - دهنده خوب مانند R و Cp و Cl⁻
تعداد الکترون‌های سیستم	18e	10e - 18e
رفتار شیمیایی	LUMO روی کربن است (پس قاعدتاً Nu⁻ به کربن حمله می‌کند).	HOMO روی کربن است (پس کربن به الکتروفیل حمله می‌کند).
تعداد الکترون‌ها در سیستم π	4e	2e

۱۴ - ۱۴ کاربین

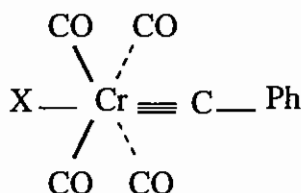
ترکیباتی که پیوند سه‌گانه‌ی فلز - کربن دارند کاربین نام دارند. در محاسبات قاعده‌ی EAN لیگاندهای کاربینی را دهنده‌ی سه الکترون در نظر می‌گیرند. پیوند چهارم روی اتم کربن در کاربین می‌تواند یکی از موارد زیر باشد:

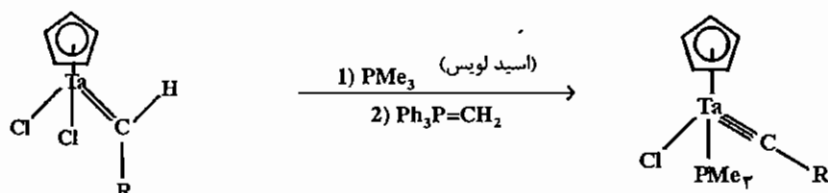


کاربین‌ها را می‌توان از واکنش کاربین‌ها با اسیدهای لوئیس به دست آورد. علاوه بر این دپروتونه کردن کربن **α** (پروتون زدایی) در کاربین‌های شروک نیز منجر به ایجاد کاربین می‌شود.

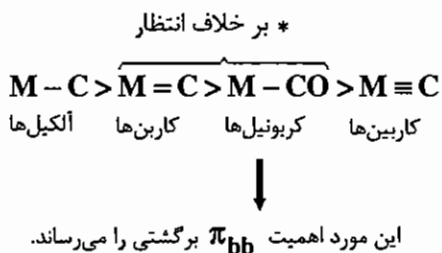


توجه: ساختار محصول نهایی به صورت ترانس است.

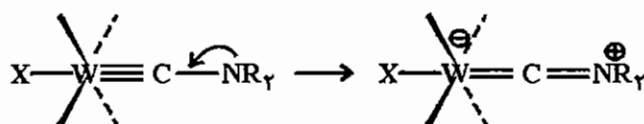




طول پیوند فلز - کربن در فلز کربونیل‌ها، کاربن‌ها، کاربن‌ها و آلکیل‌ها را می‌توان به صورت زیر مرتب نمود:



چنانچه گروه R در یک استخلاف هترواتم باشد به علت وجود هیبرید مزومری سبب پایداری بیش‌تر کاربن می‌شود.

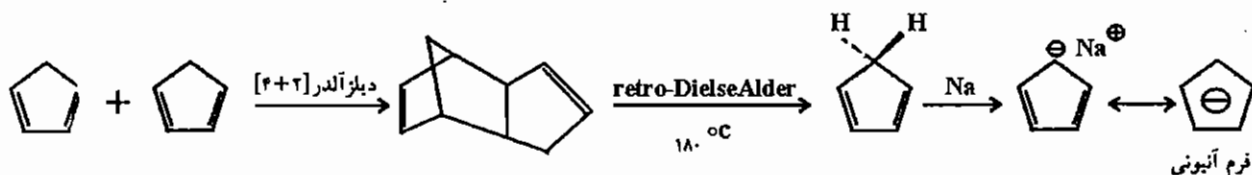


۱۴ - ۱۵ متالوسن

ترکیباتی که فرمول $M(\eta^5-C_5H_5)_2$ دارند متالوسن نام دارند.

۱۴ - ۱۵ - ۱- روش‌های تهیه متالوسن

۱) نمک + واکنش گر سیکلوپنتادی ان: سیکلوپنتا دی ان به صورت منومر پایدار نیست و با واکنش دیلز آلدِر به صورت دایمر درمی‌آید.



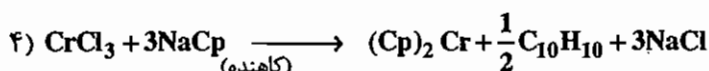
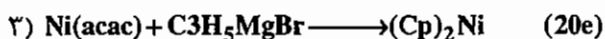
- این گونه با واکنش ریترو دیلز آلدِر (دیلز آلدِر برگشتی) به منومر تبدیل می‌شود؛ فرم آنیونی آن بلافاصله برای واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرد.



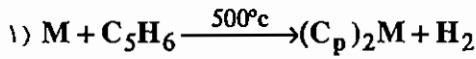
M: V, Cr, Mn, Fe, Co « فقط »



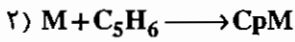
M: V, Cr, Mn, Fe, Co « فقط »
M': Mg, Cr



۲) فلز + سیکلو پنتا دی ان (به طور مستقیم) :



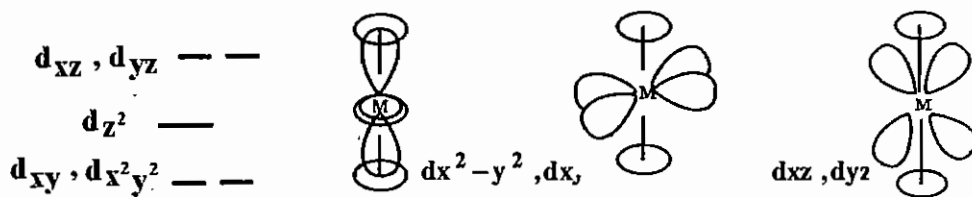
M: Mg, Fe « فقط »



M: Li, Na, K « فقط »

۱۴-۱۵-۲ شکافتگی اوربیتال های d در متالوسن ها

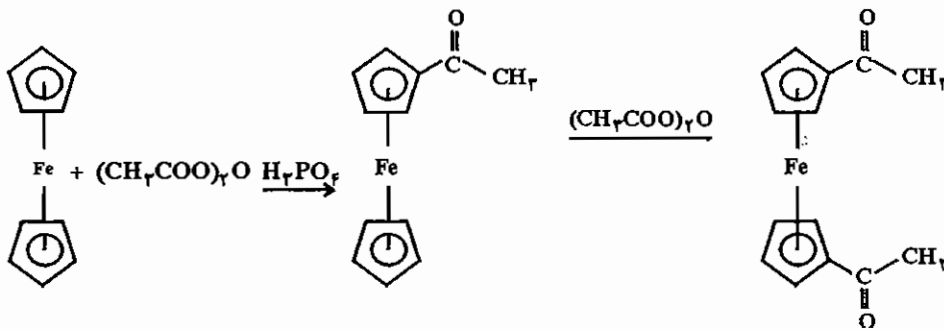
اوربیتال های لیگاند دانسیته ی الکترونی زیادی دارند. اوربیتال های d فلز نیز دارای الکترون هستند. هرچه برهم کنش اوربیتال های d با لیگاندها بیش تر باشد، انرژی دافعه بیش تر و اوربیتال ناپایدارتر است.



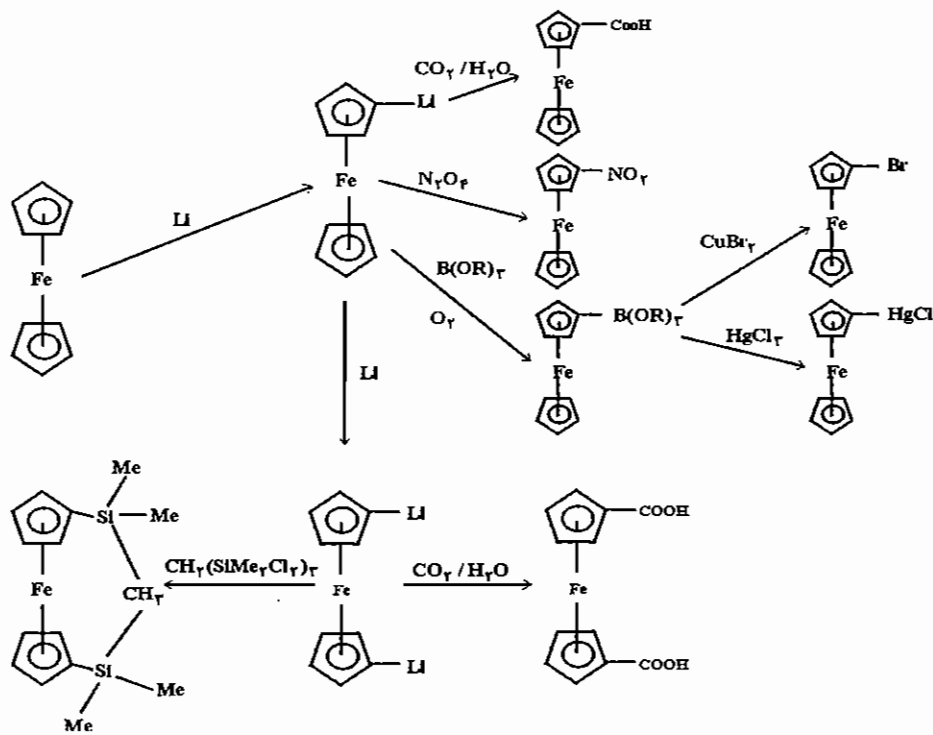
این مجموعه اوربیتال ها را اوربیتال های جبهه ای یا پیشرو (Frontier) می نامند.

۱۴-۱۵-۳ واکنش های فروسن

حلقه های Cp^- در متالوسن ها، آروماتیک هستند و واکنش های خاص حلقه هایی مانند بنزن را نشان می دهند. متالوسن ها در واقع در واکنش های جانشینی الکتروفیلی فعال تر از بنزن هستند.



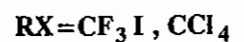
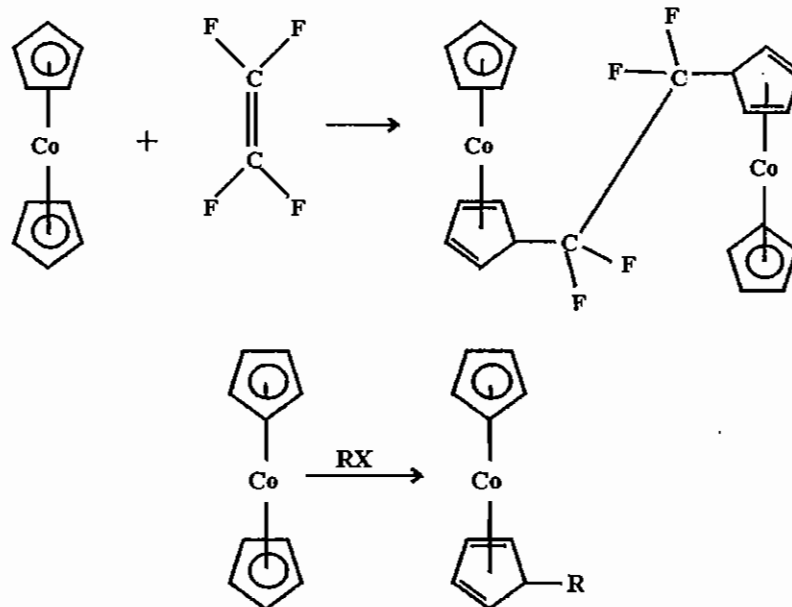
* چون $-C(=O)CH_3$ کشنده است، لذا حلقه را غیر فعال می کند و واکنش بعدی روی حلقه ی دیگر انجام می شود.



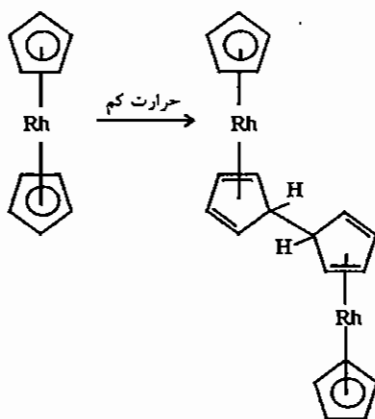
فروسن دی کربوکسیلیک اسید در هر شرایطی پوشیده خواهد بود. یعنی حتی اگر ماده‌ی اولیه پوشیده نباشد، محصول پوشیده است (به علت پیوند هیدروژنی).

بررسی واکنش‌های چند نمونه از متالوسن‌ها :

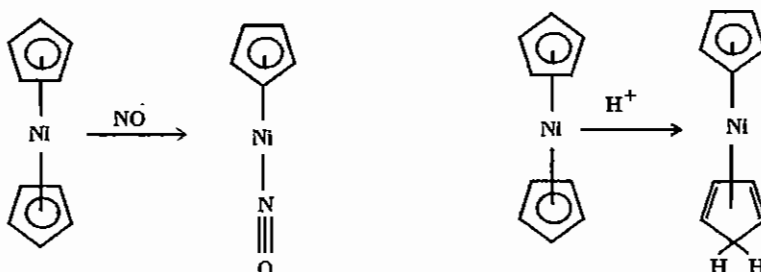
کباتوسن: کباتوسن یک الکترون بیش از قاعده‌ی EAN دارد به همین دلیل به راحتی آن را از دست می‌دهد. برای مثال این گونه با هیدروکربن‌های هالوژن‌دار وارد واکنش می‌شود تا الکترون اضافی را در تشکیل پیوند سیگما روی حلقه‌ی Cp به کار گیرد و یکی از حلقه‌های Cp را دهنده‌ی چهار الکترون کند.



رادوسن: رادوسن از کبالتوسن فعال تر است و خودبه خود دایمر می شود.



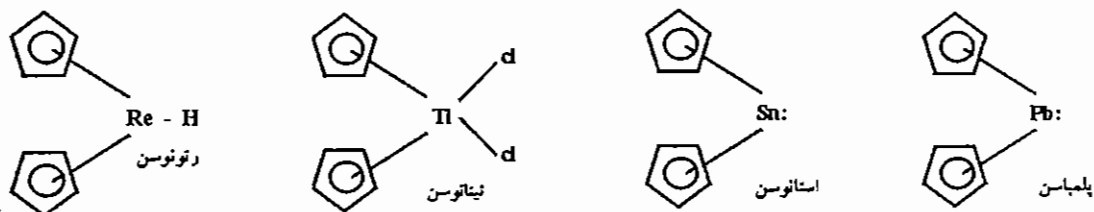
نیکلوسن: نیکلوسن دو الکترون نسبت به قاعده‌ی EAN اضافه تر دارد (20e) به همین دلیل به راحتی با نیتروژیل واکنش می دهد.



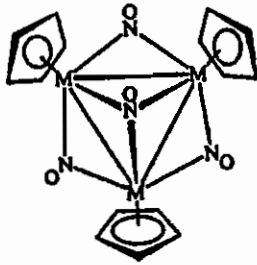
۱۴-۱۵-۴ ساختار متالوسن ها

فروسن در حالت جامد، پیکربندی نامتقابل (نپوشیده) با تقارن D_{5d} دارد ولی روتنوسن و اسموسن عمدتاً ساختار D_{5h} را ترجیح می دهند (در حالت جامد). البته فروسن در حالت گازی ساختار D_{5h} را به خود می گیرد. فروسن دی کربوکسیلیک اسید به علت تشکیل پیوند هیدروژنی در ساختار متقابل قطعاً در هر حالتی که وارد شود تقارن موضعی D_{5h} را به عنوان محصول انتخاب می کند.

در روتنوسن، اسموسن و فروسن حلقه‌های Cp در صفحات موازی قرار گرفته اند، اما در ساختارهای زیر به دلیل نیازهای فضایی، لیگاندهای ساختمانی یا زوج‌های غیریوندی این حلقه‌ها نسبت به یکدیگر خمیده اند.



تمرین: به سوالات زیر در مورد کمپلکس سمت چپ پاسخ دهید.



الف) فلز واسطه دوره اول را تعیین کنید.

ب) این ترکیب دو جذب فرسرخ دارد: 1495 cm^{-1} و 1320 cm^{-1} .

هر یک از دو جذب به چیزی مربوط می‌شوند؟

ج) اگر هر یک از لیگاندهای C_5H_5 با C_5Me جایگزین شود، نوارهای IR

ذکر شده در قسمت «ب» به انرژی‌های بالاتر یا پایین‌تر انتقال می‌یابند؟ چرا؟

۱۴-۱۶ فرآیندهای بنیادی در واکنش‌های کمپلکس‌های آلی فلزی

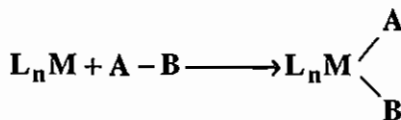
۱- واکنش افزایشی - اکسایشی: در این واکنش‌ها لیگاندهای تک الکترونی مولکول $A-B$ در فضای کوئوردیناسیون فلز قرار

می‌گیرند. این واکنش‌ها عمدتاً در کمپلکس‌های با $EAN = 16e$ دیده می‌شود.

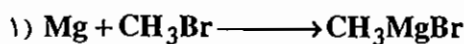
واکنش‌های افزایشی - اکسایشی با مکانیسم‌های مختلفی انجام می‌شوند. ولی چون تعداد الکترون‌ها در این واکنش‌ها دو واحد

افزایش می‌یابد، معمولاً با کمپلکس‌های $16e$ شروع می‌شوند و چنان‌چه با یک کمپلکس $18e$ آغاز شوند، ابتدا باید یکی از لیگاندها

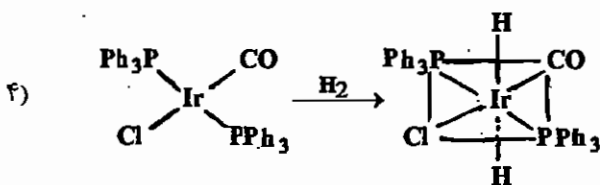
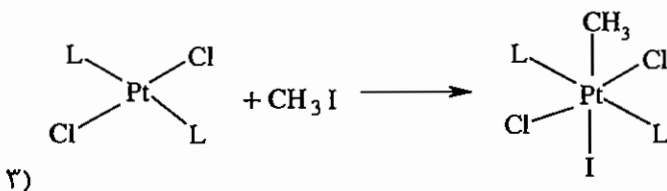
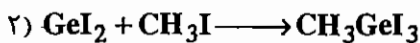
حذف شود. به علاوه در این دسته از واکنش‌ها، فلز باید بتواند عدد کوئوردیناسیون را به دو واحد افزایش دهد.

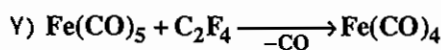
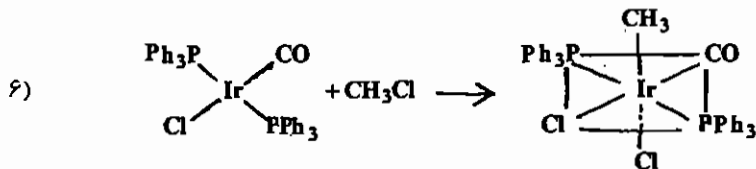
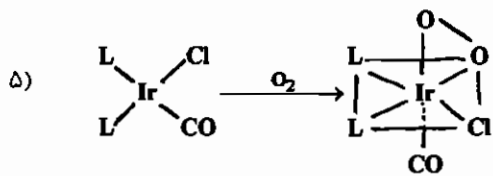


$$\text{شرط} \begin{cases} 16e \text{ -----} \longrightarrow 18e \\ CN = n \text{ -----} \longrightarrow CN = n + 2 \end{cases}$$



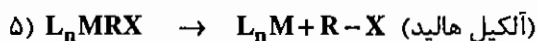
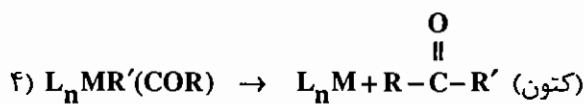
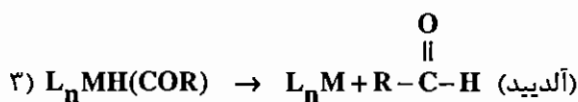
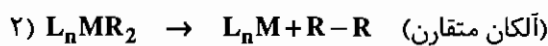
$$CN = 0 \qquad \qquad \qquad CN = 2$$



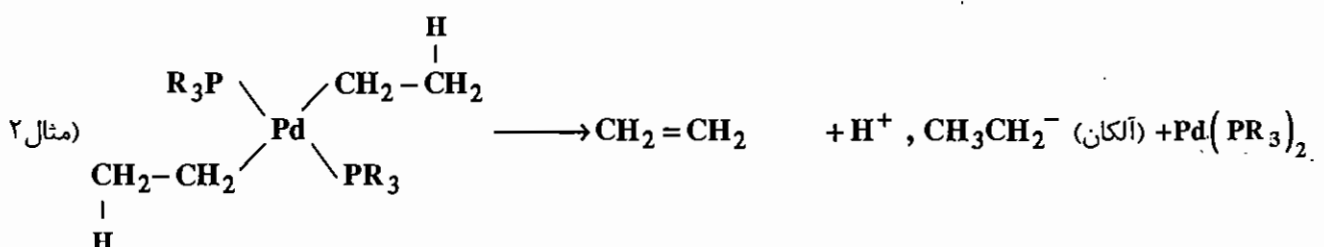
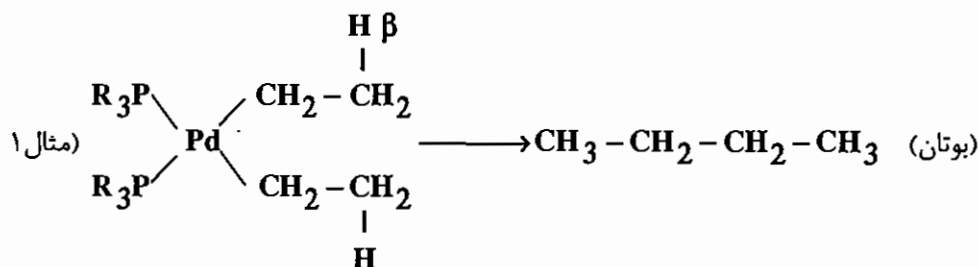


۲- واکنش حذفی - کاهش: شرط انجام چنین واکنشی این است که اولاً برای اعداد اکسایش بالا انجام می‌شود. ثانیاً دوگونه باید نسبت به هم سیس باشند.

- بعضی از واکنش‌های حذفی عبارت‌اند از:



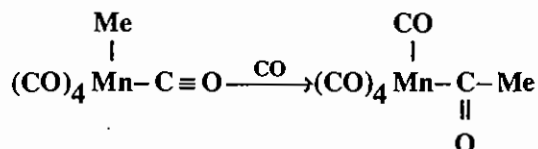
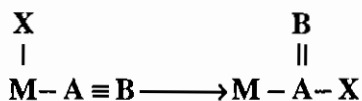
نکته: دی آلکیل‌هایی که هیدروژن β دارند قبل از انجام واکنش حذفی - کاهش که به تشکیل آلکان متقارن (R-R) می‌انجامد اغلب با حذف هیدروژن β یک آلکان ایجاد می‌کنند.



۳- واکنش جایگیری یا الحاقی (*Insertion*): بهتر است با یک مثال شروع کنیم تا بهتر مفهوم آن را درک کنیم:



در واکنش‌های جایگیری، لیگاند دو الکترونی $A - B$ در پیوند جای می‌گیرد و $M - (AB) - X$ را ایجاد می‌کند.



عکس واکنش فوق نیز امکان‌پذیر است.

۴- افزایش به لیگاندهای π : بهتر است با یک مثال شروع کنیم تا بهتر مفهوم آن را درک کنیم:

نمونه‌های بسیاری از افزایش هسته‌دوستی به لیگاندهای هیدروکربنی (π) وجود دارد. جهت‌گزینی شیمیایی این افزایش‌ها به کمپلکس‌های فلزی کاتیونی توسط دیویس، گرین، و مینگوس (DGM) مورد بررسی قرار گرفته و نتیجه این بررسی‌ها به صورت یک سری قوانین ارایه شده است. با استفاده از این قوانین می‌توان محل اتصال هسته‌دوست به لیگاندهای π متفاوت را، وقتی واکنش به صورت سینتیکی پیش می‌رود، پیش‌بینی کرد. خلاصه این قوانین به شرح زیر است:

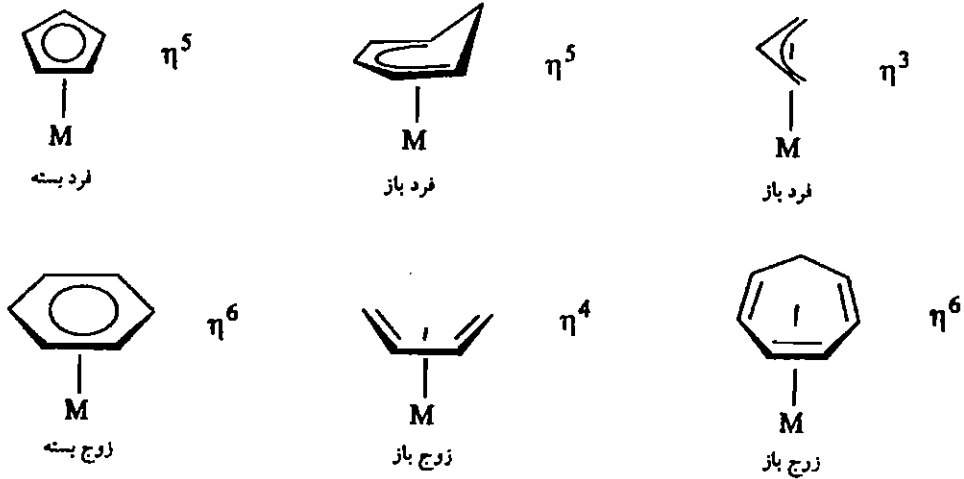
۱- حمله هسته‌دوستی به پلی‌ان‌های زوج ارجح‌تر از حمله به پلی‌ان‌های فرد است.

۲- حمله هسته‌دوستی به پلی‌ان‌های کوئوردینانسی باز در مقایسه با حمله به پلی‌ان‌های بسته ارجح است.

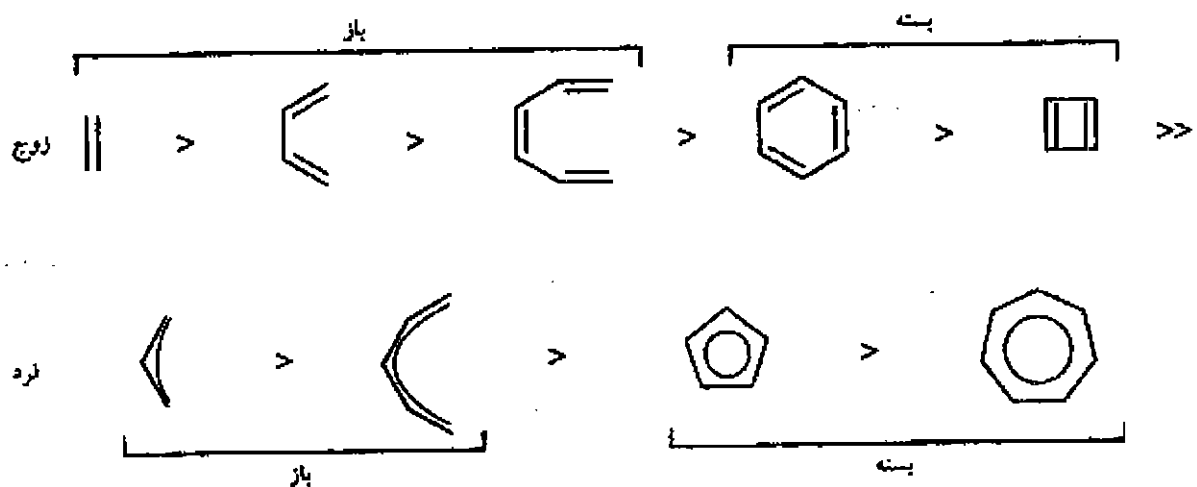
۳- در پلی‌ان‌های زوج باز، به صورت عمده افزایش هسته‌دوستی در موقعیت انتهایی انجام می‌شود؛ در پلی‌ان‌های فرد و باز، فقط وقتی بخش فلزی به شدت الکترون‌کشنده باشد، حمله در موقعیت‌های انتهایی صورت می‌گیرد.

در شکل زیر چند نمونه از لیگاندهای متصل به یک نوع فلز، M ، طبق طبقه‌بندی انجام شده بر اساس شمای DGM، نشان داده شده است. باید توجه کرد که در سیستم DGM، لیگاند بسته به هاپتوسیت و تعداد الکترون‌های آن، به فرض خنثی بودن، به دو دسته زوج یا فرد طبقه‌بندی می‌شود. بنابراین، η^3 -آلیل ($3e^-$) یک لیگاند فرد باز است و η^4 -سیکلو هگزادی‌انیل ($4e^-$) زوج و باز می‌باشد. دو قانون اول را می‌توان به طور ساده‌تر به صورت زیر بیان کرد.

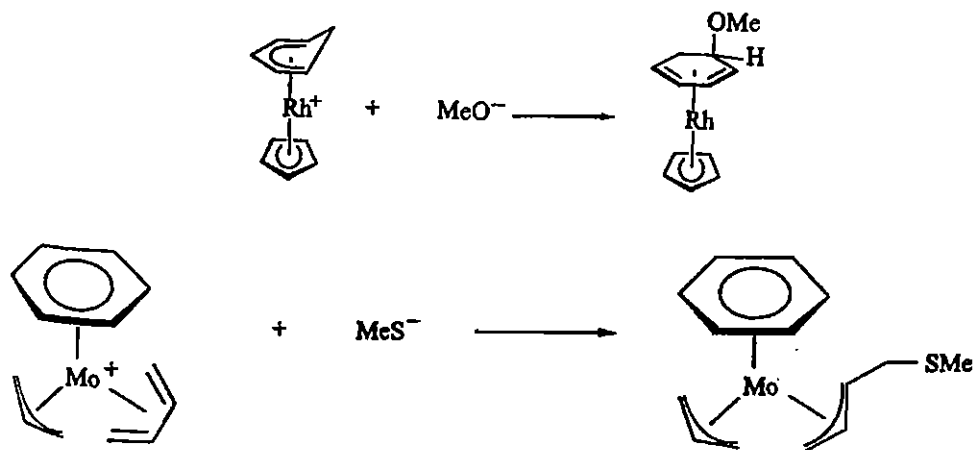
۱- زوج بر فرد ارجح است. ۲- باز بر بسته ارجح است.

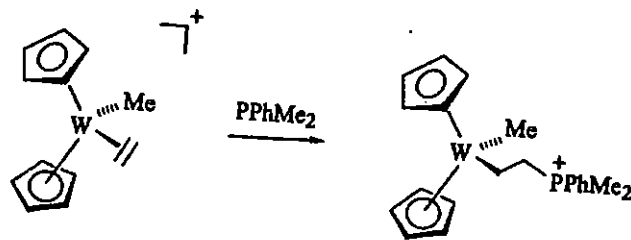


طبقه‌بندی لیگاندهای π

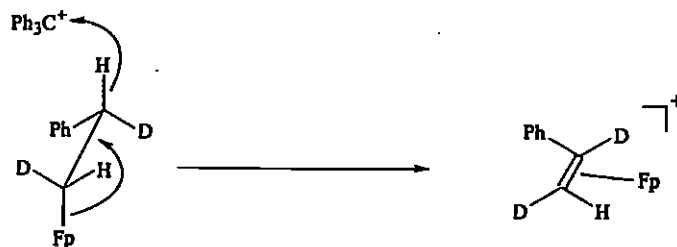


فعالیت نسبی لیگاندهای π





۵- **ربایش:** ربایش الکترون دوستی بخشی از یک آلکیل پیوندشده به صورت σ یا یک لیگاند π کوئوردینانسی، ممکن است صورت بگیرد. کاتیون تریپیل، Ph_3C^+ ، متداول ترین الکترون دوستی است که در این واکنش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در واکنش زیر نمونه‌ای از ربایش در موقعیت β یک لیگاند آلکیل نشان داده شده است که طی آن یک کمپلکس η^2 -آلکن تولید می‌شود، این متداول ترین روش برای تولید این ترکیب‌ها به‌شمار می‌رود.



(Ph_3C^+ جاذب H^- است.)

۱۴-۱۷ طیف‌های NMR ترکیب‌های آلی فلزی

رزونانس (تشدید) مغناطیسی هسته (NMR) یکی از روش‌های بسیار مفید برای تشخیص ماهیت کمپلکس‌های آلی فلزی به‌شمار می‌رود. ساخت دستگاه‌های NMR میدان قوی با استفاده از آهنرباهای ابررسانا، از بسیاری جهات انقلابی در مطالعه این ترکیب‌ها به‌وجود آورد. امروزه می‌توان طیف NMR بسیاری از هسته‌های فلزی و تعداد بیشتری از هسته‌های متداول مانند 1H ، ^{13}C ، ^{19}F و ^{31}P را گرفت؛ ترکیب داده‌های طیفی هسته‌های مختلف امکان تشخیص بسیاری از ترکیب‌ها را، تنها با کمک طیف NMR آن‌ها، فراهم می‌سازند.

در ترکیب‌های آلی فلزی نیز، مانند شیمی آلی، جابه‌جایی‌های شیمیایی، الگوهای پهن‌شدگی و ثابت‌های جفت‌شدن برای تشخیص موقعیت اتم‌های منفرد بسیار مفید هستند. اصول NMR را می‌توان در متون شیمی آلی مطالعه کرد. بررسی‌های پی‌رفته‌تر - مورد NMR، به‌خصوص ^{13}C ، در سایر کتاب‌ها انجام شده است.

^{13}C NMR ۱۴-۱۷

با ساخت دستگاه‌های مدرن، کاربرد NMR کربن - ^{13}C افزایش یافته است. با وجود این‌که ایزوتوپ ^{13}C در طبیعت به‌ندرت یافت می‌شود (نزدیک به ۱٪) و حساسیت بررسی‌های NMR بسیار پایین است (حدود ۱/۱۶٪ حساسیت 1H)، امروزه، با کمک روش انتقال فوری، می‌توان طیف‌های ^{13}C مفیدی برای بسیاری از کمپلکس‌های آلی فلزی به‌دست آورد. با وجود این، مدت زمان لازم برای گرفتن یک طیف ^{13}C از ترکیب‌های با مقادیر کم یا کم‌محلول هنوز مشکل بزرگی به‌شمار می‌آید. واکنش‌های خیلی سریع را نیز نمی‌توان با این روش مطالعه کرد. برخی از موارد کاربرد طیف‌های ^{13}C به شرح زیر هستند:

۱- بررسی لیگاند‌های آلی بدون هیدروژن (مانند CO و CF_3).

- ۲- مطالعه اسکلت کربنی لیگاندهای آلی به‌طور مستقیم. این قابلیت با حذف کامل جفت‌شدن هیدروژن بهبود می‌یابد، زیرا در طیف‌هایی که جفت‌شدن حذف شده است اتم‌ها در هر محیطی فقط به‌صورت یک پیک یک‌تایی ظاهر می‌شوند.
- ۳- دامنه جابه‌جایی‌های شیمیایی ^{13}C بسیار وسیع‌تر از جابه‌جایی‌های شیمیایی در ^1H است. اما در طیف‌های ^{13}C که جفت‌شدن هیدروژن در آن حذف شده پیک‌های یک‌تایی مجزا حاصل می‌شوند و تحلیل این طیف‌ها بسیار ساده‌تر از تحلیل طیف‌های پروتون است. هم‌پوشانی و تداخل پیک‌ها در طیف‌های پروتون بیشتر اتفاق می‌افتد. در نتیجه برای تشخیص ساختارهای پیچیده‌تر استفاده از ^{13}C بسیار ساده‌تر از طیف‌های ^1H است. افزون بر این، دامنه وسیع جابه‌جایی‌های شیمیایی، تشخیص لیگاندهای مختلف را در ترکیب‌های دارای چندین نوع لیگاند آلی متفاوت، تسهیل می‌کند.
- ۴- ^{13}C NMR یک روش مفید برای بررسی فرآیندهای نوآرایی بین مولکولی سریع به‌شمار می‌رود. به دلیل گستردگی بیشتر پیک‌های ^{13}C نسبت به پیک‌های ^1H ، فرآیندهای تبادلی سریع را می‌توان به وسیله ^{13}C NMR مشاهده کرد.
- گستره‌های تقریبی جابه‌جایی‌های شیمیایی در طیف‌های ^{13}C برخی کمپلکس‌های آلی فلزی در جدول زیر بیان شده است. این داده‌ها باید از جنبه‌های متفاوتی مورد بحث و بررسی قرار گیرند. دامنه وسیع جابه‌جایی‌های شیمیایی انعکاسی از تأثیر محیط مولکولی است که باید در نظر گرفته شود. افزون بر این، جنبه‌های زیر را در مورد طیف‌های ^{13}C باید مورد توجه قرار داد:
- ۱- پیک‌های مربوط به کربونیل انتهایی بیشتر در محدوده δ بین ۱۹۵ تا ۲۲۵ ppm واقع می‌شوند، در این محدوده به سادگی می‌توان رزونانس‌های CO را رزونانس‌های سایر لیگاندها تشخیص داد.
 - ۲- قدرت پیوند C-O یکی از عوامل مرتبط با جابه‌جایی شیمیایی ^{13}C به‌شمار می‌رود؛ به‌طور کلی، هرچه پیوند قوی‌تر باشد، جابه‌جایی شیمیایی آن کمتر است.
 - ۳- کربونیل‌های پل شده جابه‌جایی شیمیایی بزرگ‌تری نسبت به کربونیل‌های انتهایی دارند و در نتیجه آسان‌تر شناسایی می‌شوند (به هر حال، طیف فرسرخ به‌طور معمول در تشخیص کربونیل‌های انتهایی و پل بهتر از NMR است).
 - ۴- لیگاندهای سیکلوپنتادی‌انیل گستره وسیعی از جابه‌جایی شیمیایی را نشان می‌دهند که در فروسن مقدار جابه‌جایی به انتهای پایین این مقادیر نزدیک‌تر است. لیگاندهای آلی دیگر نیز ممکن است گستره وسیعی از جابه‌جایی شیمیایی در ^{13}C داشته باشند.

جابه‌جایی‌های شیمیایی در ترکیب‌های آلی فلزی

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

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

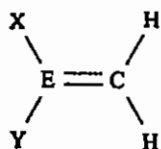
۱۴-۱۷-۲ پروتون NMR

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

پروتون‌های کمپلکس‌های متیل مثل پروتون‌های متیل در مولکول‌های آلی، به‌طور معمول، جابه‌جایی شیمیایی بین ۱ و ۴ ppm دارند. جابه‌جایی شیمیایی ^1H در لیگاندهای π حلقوی، نظیر $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$ و $\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6$ ، بین ۴ و ۷ ppm می‌باشد و به دلیل تعداد به نسبت زیاد پروتون‌هایی که دارند به راحتی تشخیص داده می‌شوند؛ مثال‌هایی در این مورد در جدول زیر آورده شده است. مثل آن‌چه در شیمی آلی دیده می‌شود، با انتگرال‌گیری از پیک‌های ترکیب‌های آلی فلزی می‌توان نسبت اتم‌ها را در محیط‌های متفاوت به دست آورد؛ برای مثال، می‌توان به درستی فرض کرد که سطح زیر پیک (یا یک‌سری پیک) ^1H با تعداد هسته‌های سازنده پیک متناسب است. با وجود این، این نظریه در ^{13}C اعتبار کمتری دارد. برای مثال، زمان آسایش اتم‌های کربن متفاوت در کمپلکس‌های آلی فلزی بسیار متفاوت است و ممکن است رابطه دقیق‌تری بین سطح زیر پیک و تعداد اتم‌ها وجود نداشته باشد. (ارتباط بین سطح زیر پیک و تعداد اتم‌ها به آسایش سریع بستگی دارد). افزایش واکنش‌گرهای پارامغناطیس ممکن است موجب افزایش سرعت آسایش شود و به این وسیله اعتبار داده‌های حاصل از انتگرال‌گیری را افزایش دهد؛ یکی از ترکیب‌هایی که به‌طور معمول به این منظور استفاده می‌شود $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ است. $\text{acac} = \text{استیل استونات} = \text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3^-$

۱۴-۱۷-۳ فرآیندهای نوآرایی مولکولی

در شرایط خاص، طیف‌های NMR با تغییر دما، تغییر می‌کنند. برای بررسی مثالی از این پدیده، مولکولی شامل دو هیدروژن با محیط شیمیایی متفاوت را، مانند شکل زیر، در نظر بگیرید. در این مثال، کربنی که هیدروژن‌ها به آن متصل شده‌اند با یک اتم دیگر پیوند داده و از آن‌جا که این پیوند از نوع π است، نمی‌تواند حول خود بچرخد.



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

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

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

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



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

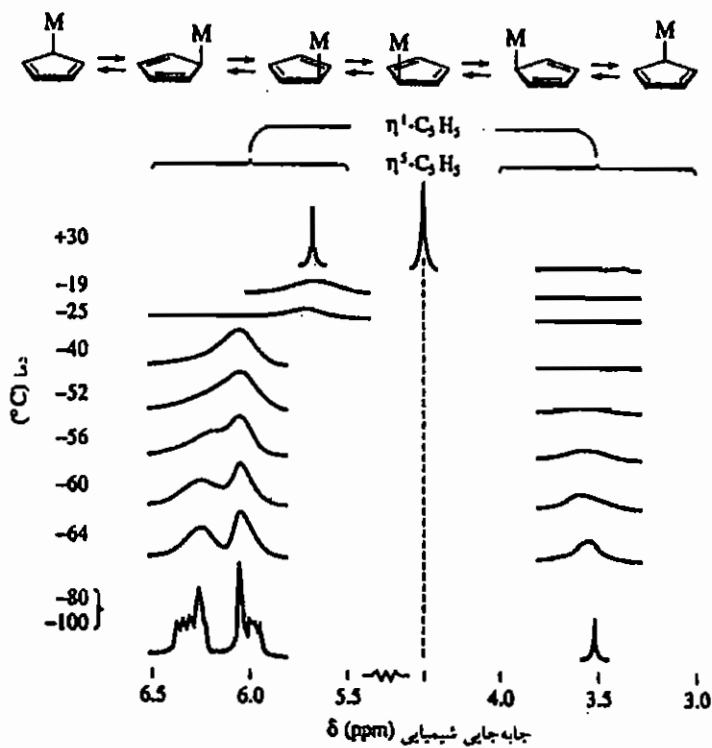


در دماهای بالاتر، سرعت چرخش حول پیوند آنقدر بالا می‌رود که NMR قادر به تشخیص محیط‌های متفاوت هیدروژن‌ها نبوده و یک پیک میانگین را به جای دو پیک اولیه نشان می‌دهد.



یکی از جالب‌ترین کمپلکس‌هایی است که در شکل نشان داده شده است. این ترکیب دارای لیگاندهای η^1 و η^5 C_5H_5 است (و به این ترتیب از قاعده ۱۸ الکترونی پیروی می‌کند). طیف ^1H NMR در دمای 30°C دو پیک یک‌تایی با سطح زیرین برابر نشان می‌دهد. یکی از این پیک‌های یک‌تایی به پنج هیدروژن معادل حلقه η^5 C_5H_5 مربوط می‌شود و پیک یک‌تایی دوم مربوط به حلقه η^1 C_5H_5 است، زیرا پروتون‌های دو حلقه برابر نیستند.

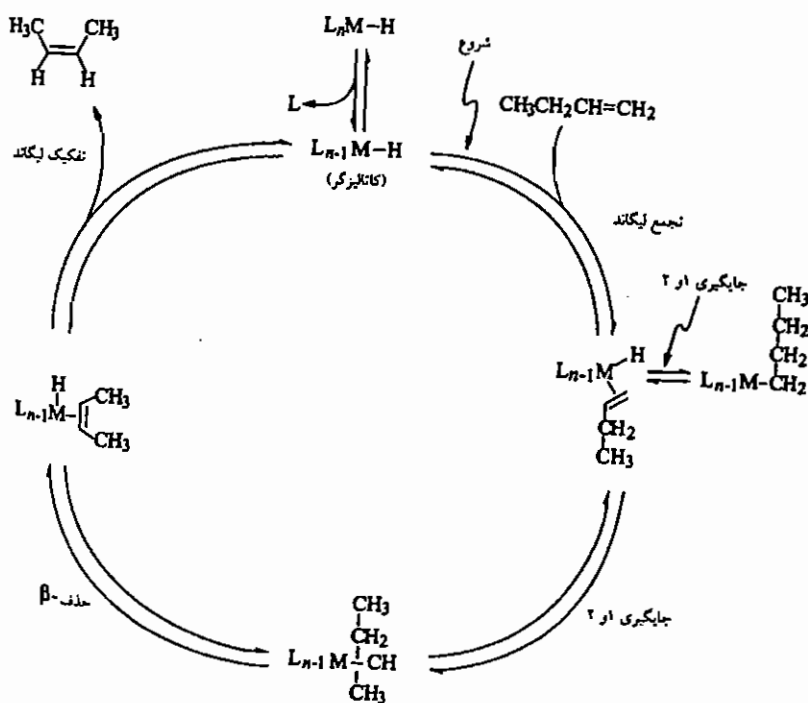
طی مکانیسم «چرخش حلقه»، پنج موقعیت موجود در حلقه پنج‌تایی مونو‌هپتو از طریق انتقال‌های ۱ و ۲- فلز به سرعت عوض می‌شوند. سرعت این فرآیند آنقدر زیاد است که NMR تنها یک پیک میانگین برای این حلقه نشان می‌دهد. در دماهای پایین‌تر، این فرآیند با سرعت کمتری انجام می‌شود و همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، رزونانس‌های متفاوتی برای پروتون‌های η^1 C_5H_5 ظاهر می‌شوند.



مکانیسم چرخش حلقه و طیف‌های NMR ترکیب $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ در دماهای متفاوت.

۱۸-۱۴ کاربرد کمپلکس‌های فلزات واسطه به عنوان کاتالیست

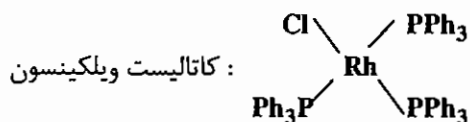
(۱) ایزومری شدن آلکن (جاب‌جایی ۱ و ۲ هیدروژن)



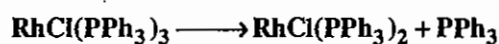
(۲) هیدروژن‌دار کردن آلکن‌ها (کاتالیست ویلکینسون)

در فرآیند هیدروژناسیون یکی از مهم‌ترین فرآیندها، افزایش مولکول H_2 همراه با اکسایش فلز برای تولید هیدرید فلز است، مهم‌ترین کاتالیست در این مورد، کاتالیست ویلکینسون است.

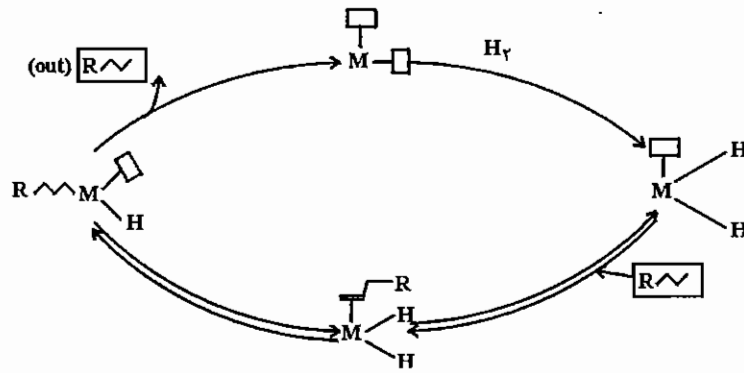
آلکن \longrightarrow آلکان



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



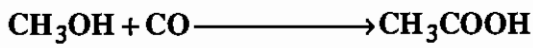
$\text{RhCl(PEt}_3)_2$ کاتالیست فعالی نیست، چون این ترکیب با H_2 گونه‌ی پایدار را ایجاد می‌کند که این گونه‌ی پایدار از نظر کاتالیستی غیر فعال است.



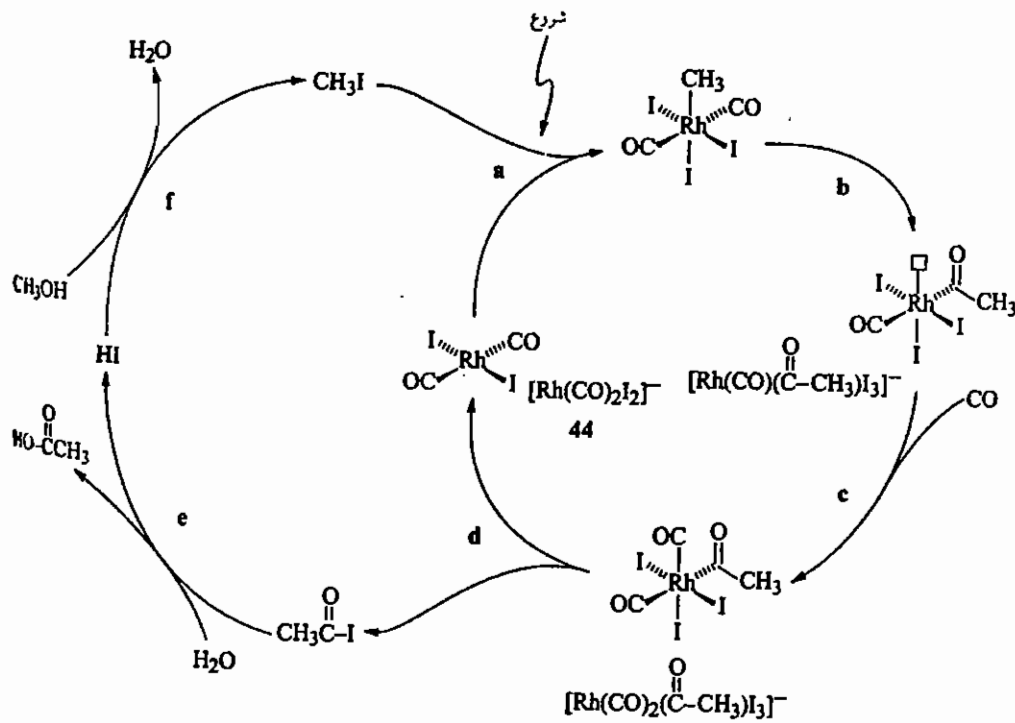
۳) فرآیند مونسانتو

در این فرآیند با کربونیل دار کردن متانول، استیک اسید تهیه می‌شود.

کاتالیست مونسانتو

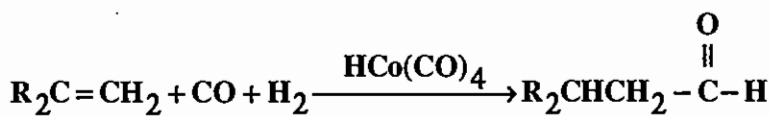


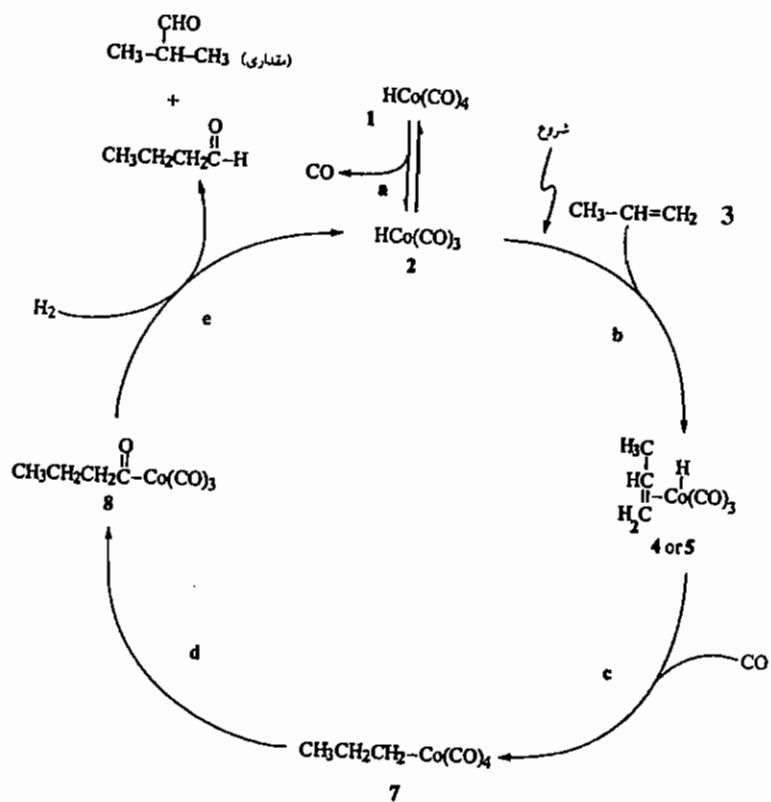
کاتالیست مونسانتو $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ است.



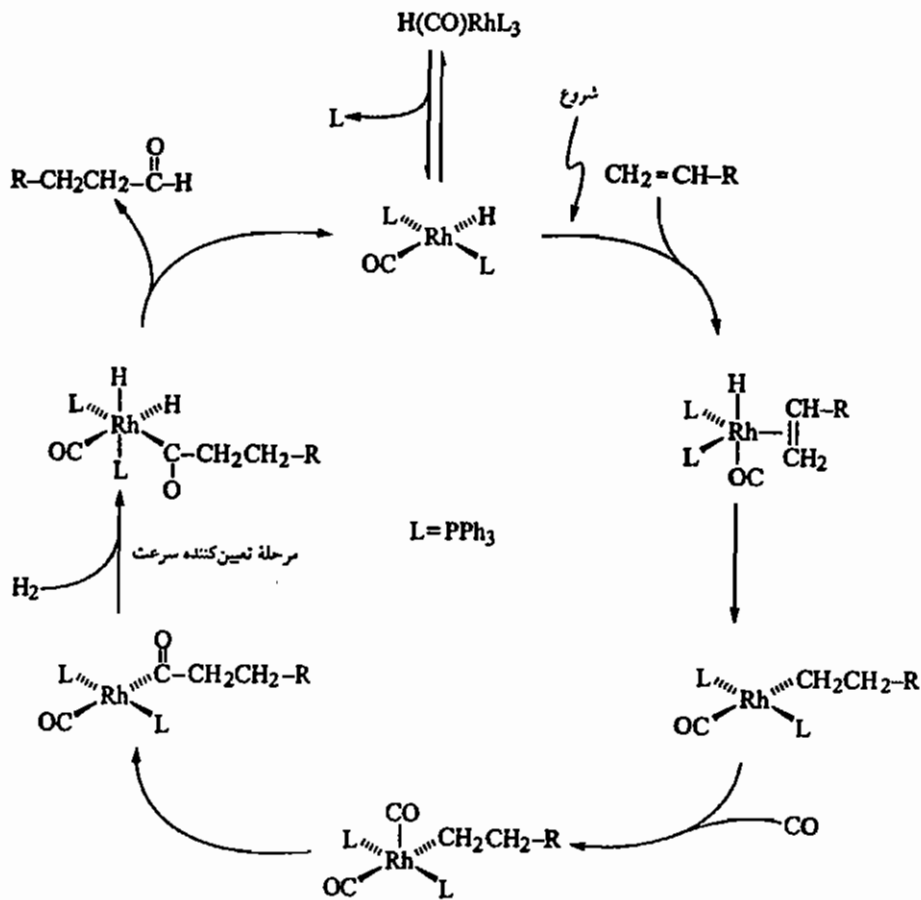
۴) فرآیند اکسو (هیدروفرمیل دار کردن آلکن‌ها)

با این فرآیند، آلکن را با افزودن H_2 و CO (گاز سنتز) توسط کاتالیست $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ به یک آلدید هم‌رده تبدیل می‌کنند.



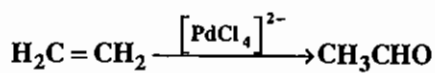


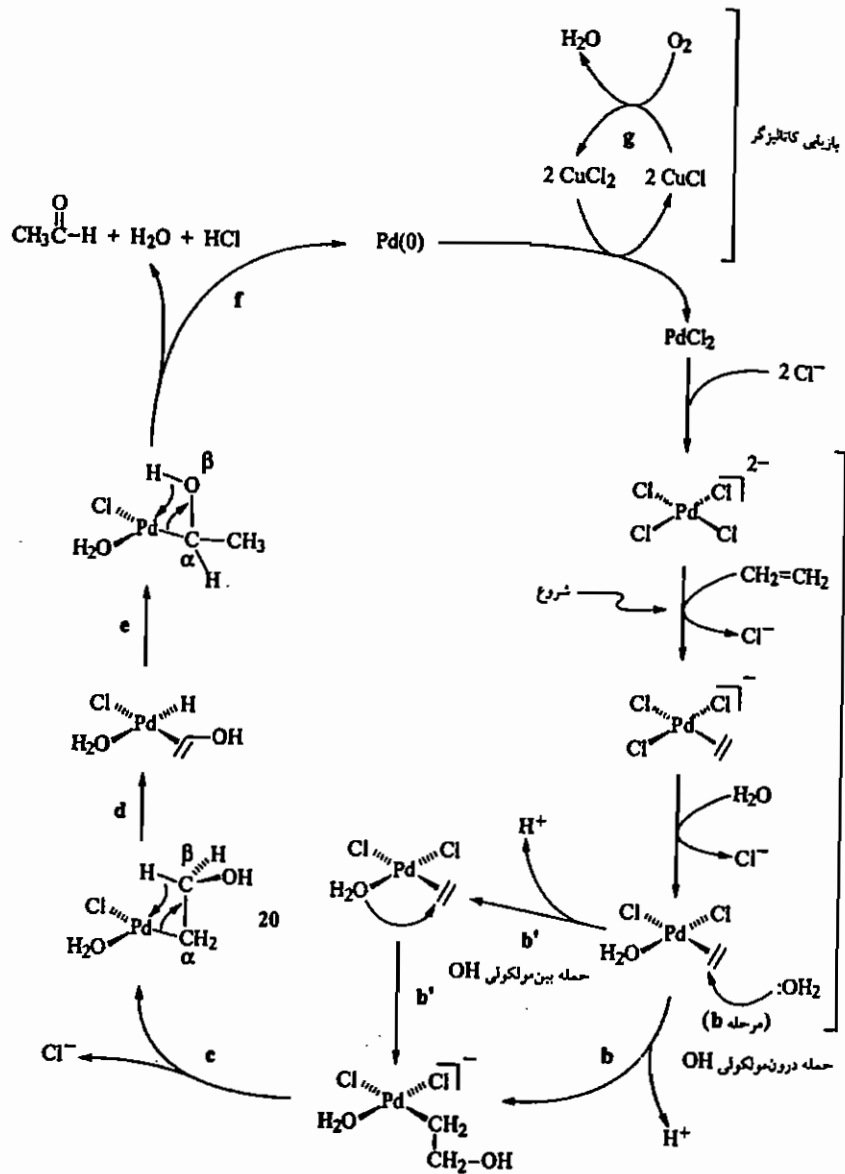
از نظر صنعتی کاربرد عمده‌ی هیدروفرمیل دار کردن تهیه‌ی بوتانال از ۱- پروپین است. هیدروفرمیل دار شدن توسط کاتالیست $\text{Rh(CO)(H)(PPh}_3)_2$ نیز در شکل زیر آمده است.



(۵) فرآیند واکر (اکسایش اولفین‌ها)

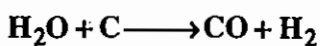
این روش برای سنتز استالدید از اتیلن به کار می‌رود. در چرخه‌ی کاتالیستی این‌گونه واکنش، از $PdCl_2$ (یا $[PdCl_4]^{2-}$) استفاده می‌شود.



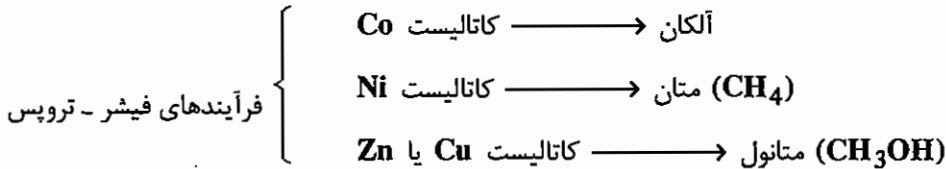


۶ واکنش گاز سنتز

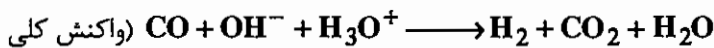
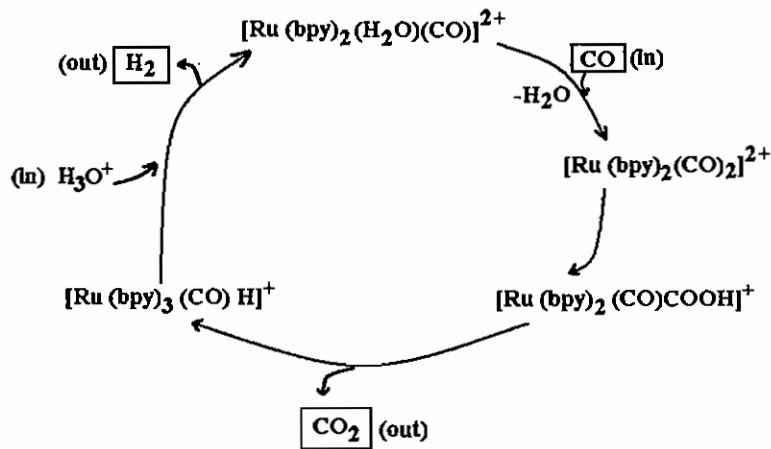
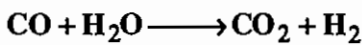
بخار آب در دمای بالا با ذغال سنگ وارد واکنش می‌شود. مخلوط H₂ و CO را گاز سنتز می‌گویند (گاز سین). با استفاده از گاز سنتز و کاتالیست‌های آلی فلزی محصولات را تهیه می‌کنند. برای مثال، گاز سنتز در مجاورت کاتالیستی از کبالت، آلکان را تولید می‌کند، ولی چنانچه کاتالیستی از نیکل استفاده گردد، گاز متان به دست می‌آید و چنانچه کاتالیستی از روی یا مس استفاده شود متانول به دست می‌آید که مجموعه فرایندهای مذکور به فرآیند فیشر - تروپس مشهور است.



در فرآیند پالایش بخار (Steam Reforming) گاز طبیعی با بخار آب وارد واکنش شده و گاز سنتز را ایجاد می‌کند.

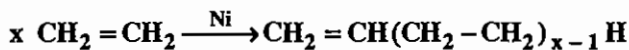


کربونیل ایجاد شده در این فرآیند با بخار آب وارد واکنش شده و CO_2 و H_2 را تولید می‌کند. کاتالیست این فرآیند یک کاتالیست ناهمگن است و ترکیبی از روتنیوم (Ru) است.



۷) تهیه پلی اولفین‌ها

در فشار زیاد و دمای بالا و در حضور کاتالیست نیکل، فرآیند پلیمری شدن اولفین‌ها دیده می‌شود.

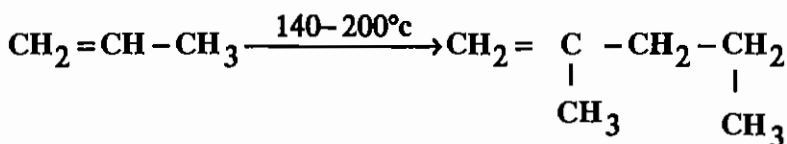


مثال: محصول اصلی دimer شدن پروپیلن چیست؟

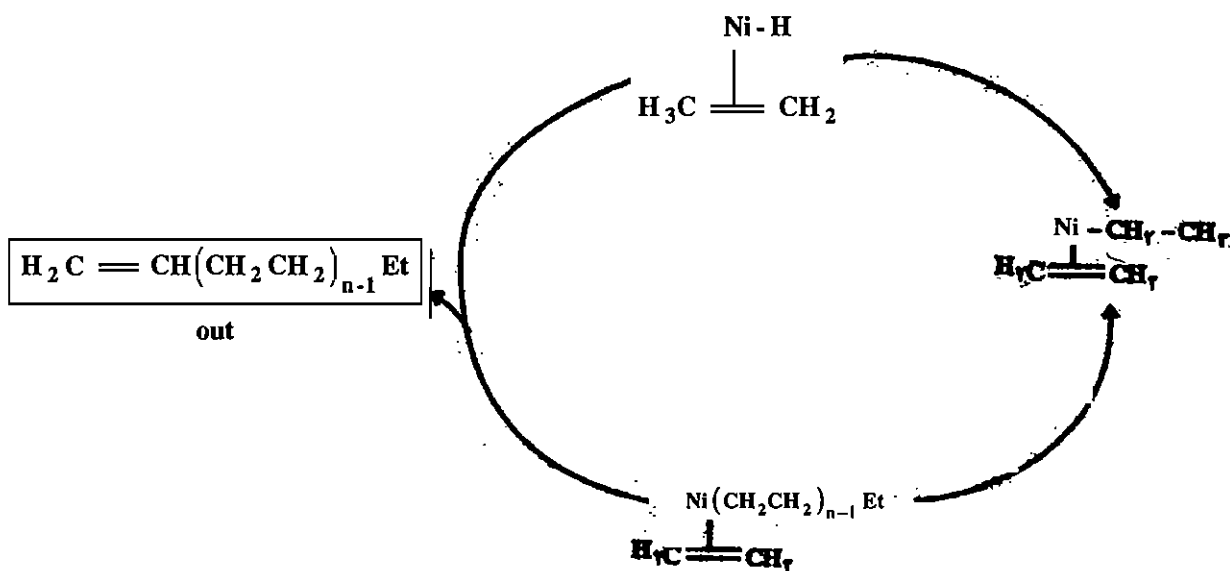
- (۲) ۲-متیل-۱-پنتن
(۴) ۵-متیل-۲-هگزن

- (۱) ۲-متیل-۱-پنتن و ۴-دی-متیل-۱-پنتن
(۳) ۴-دی-متیل-۱-پنتن

حل: گزینه‌ی «۲» صحیح است.



چرخه‌ی کاتالیستی تهیه‌ی پلی اولفین‌ها در زیر داده شده است:



۶) کاتالیست زیگلر-ناتا

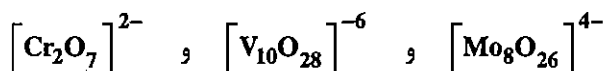
این کاتالیست، اتیلن را به پلی اتیلن تبدیل می‌نماید.

کاتالیست زیگلر-ناتا : $\text{AlEt}_3 / \text{TiCl}_4$

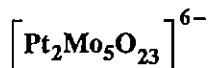


۱۴-۱۹ پلی آنیون‌ها (Poly Anions)

(۱) ایزوپلی آنیون‌ها : پلی آنیون‌هایی که فقط یک نوع فلز در آن‌ها شرکت دارد. مانند :



(۲) هتروپلی آنیون‌ها : پلی آنیون‌هایی که دو نوع فلز یا بیش‌تر در آن‌ها شرکت دارند. مانند :



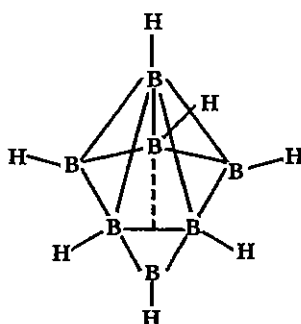
۱۴-۲۰ بوران‌ها

بوران‌ها ترکیباتی از بور و هیدروژن هستند که گونه‌هایی خنثی و یونی می‌باشند. بوران‌ها ساختارهای زیر را انتخاب می‌کنند :

(۱) بوران‌های کلوزو (*Closo*) : این گونه‌ها قفس مانند هستند و فرمول عمومی آن‌ها $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ است این بوران‌ها از چند

وجهی‌های بسته که دارای π راس هستند، تشکیل یافته‌اند. هر یک از این چند وجهی‌ها دارای سطوح مثلثی هستند و بر خلاف بعضی

بوران‌های دیگر مانند دی‌بوران، هیدروژن پل‌ساز ندارند.



مثال $B_7H_7^{2-}$

۲) بوران‌های نیدو (*Nido*): این گونه‌ها لانه مانند هستند. اگر از چارچوب کلوزو یک راس جدا شود ساختار نیدو به دست می‌آید.

فرمول عمومی این بوران‌ها $B_nH_n^{4-}$ است. مانند $B_6H_6^{4-}$ (B_6H_{10}).



۳) بوران‌های آراکنو (*Aracheno*): این گونه‌ها عنکبوتی مانند هستند و چنانچه از اسکلت کلوزو دو راس جدا شود، بوران آراکنو

به دست می‌آید. فرمول عمومی آن‌ها $B_nH_n^{6-}$ است. مانند: $B_5H_5^{6-}$ یا (B_5H_{11}) .

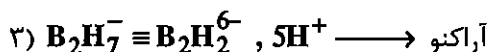
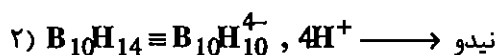
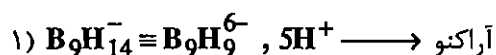


۴) بوران‌های هیفو (*Hypho*): این گونه‌ها تور مانند هستند که چنانچه از ساختار کلوزو سه راس جدا شود بوران هیفو به دست

می‌آید. فرمول عمومی این بوران‌ها $B_nH_n^{8-}$ است. مثل: $B_8H_8^{8-}$ یا (B_8H_{16}) .



به چند مثال زیر توجه کنید:



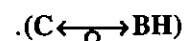
هتروبوران‌ها

۱) کربوران‌ها: در کربوران‌ها یک یا چند واحد BH با واحد هم الکترون C یا CH^+ جایگزین شده‌اند. به جای B^- نیز می‌توان

کربن C قرار داد (چون B^- چهار الکترون دارد و C نیز چهار الکترون، دارد و این دو هم‌پ هستند).

- کربوران‌های کلوزو، نیدو و آراکنو شناخته شده‌اند. متداول‌ترین کربوران‌ها دو اتم کربن دارند، برای مشخص کردن ساختار

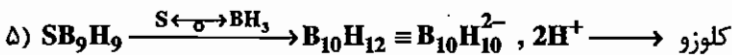
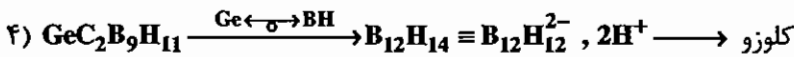
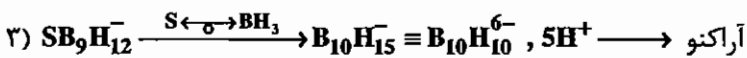
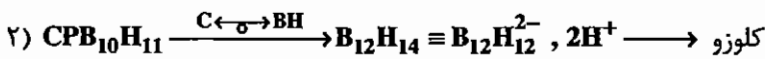
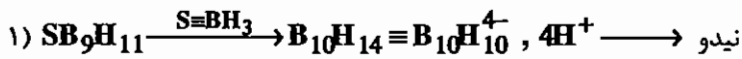
کربوران‌ها، به جای گونه‌های کربنی، گونه‌های هم الکترون بور را اضافه می‌کنیم. به طور عمده جابه‌جایی کربن با BH انجام می‌شود



بر اساس شباهت‌های هم‌پیی در ساختار بوران‌ها می‌توان اتم‌های بور را با هترو اتم‌ها تعویض کرد. جابه‌جایی‌های زیر متداول هستند.



هترو بوران‌های زیر را با استفاده از نوع ساختار طبقه‌بندی کنید:

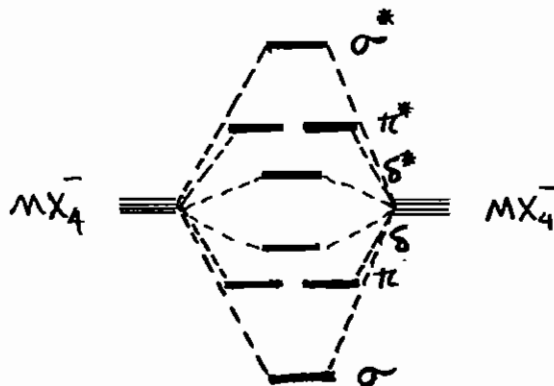
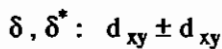
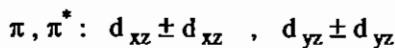
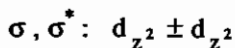


۱۴- ۲۱ ترکیبات خوشه‌ای فلزی (کلاسترهای فلزی)

به ترکیباتی که پیوندهای فلز-فلز دارند کلاستر می‌گویند. اولین ترکیبی که به عنوان کلاستر شناخته شد W₂Cl₉³⁻ بود. با پیشرفت روش‌های طیف‌سنجی مشخص شد که این گونه کلاستر نیست و سه پیوند Cl-Cl دارد و گروه نقطه‌ای آن D_{3d} است.

با شناسایی ترکیباتی مانند OsCl₈²⁻ و Re₂Cl₈²⁻ و ترکیبات متعدد دیگر که در آن‌ها فاصله‌ی فلزات بسیار کوتاه بود، وجود پیوند

فلز-فلز مشخص شد. در پیوندهای فلز-فلز اوربیتال‌های d استفاده می‌شود. شکافتگی اوربیتال‌های d در گونه‌های M₂X₈²⁻ به صورت زیر است (اوربیتال d_{x²-y²} در هم‌پوشانی با لیگاندها شرکت دارد و در پیوند فلز-فلز دخالتی ندارد):

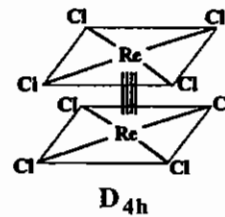


- در گونه‌هایی که آرایش لیگاندهای اطراف فلز مرکزی مسطح مربعی است، هیبرید $d_{x^2-y^2} sp^2$ است. اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ برای هم‌پوشانی با فلز مجاور در دسترس نیست و در تشکیل پیوند با لیگاندها استفاده می‌شود، پس عملاً پیوند فلز-فلز بالاتر از چهارگانه وجود ندارد.

پیوند δ بین دو فلز فقط زمانی تشکیل می‌شود که ساختار به صورت متقابل باشد. چون اگر نامتقابل باشد، اوربیتال‌های d_{xy} تقارن مناسب برای هم‌پوشانی را ندارند. به عبارت دیگر، اگر در گونه‌ای پیوند δ (چهارگانه) وجود داشته باشد قطعاً ساختار متقابل، گروه نقطه‌ای D_{nh} را خواهد داشت. ولی چنانچه پیوند δ وجود نداشته باشد، به دلیل اثرات فضایی ساختار نامتقابل با گروه نقطه‌ای D_{nd} ترجیح داده می‌شود.

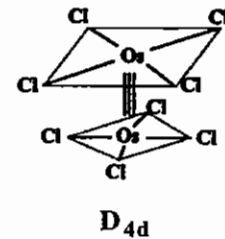
مثال $Re_2Cl_8^{2-}$

$$\text{درجه پیوند} = \frac{8-0}{2} = 4 \text{ (متقابل) چهارگانه}$$



مثال $Os_2Cl_8^{2-}$

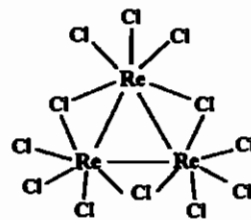
$$\text{درجه پیوند} = \frac{8-2}{2} = 3 \text{ (نامتقابل) سه گانه}$$



۱۴ - ۲۱ - ۱ انواع کلاسترها

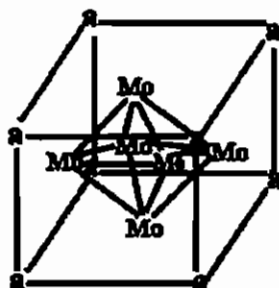
(۱) دو هسته‌ای: مثل $Re_2Cl_8^{2-}$ و $Os_2Cl_8^{2-}$ و ...

(۲) سه هسته‌ای: مثل Re_3Cl_{12} با ساختار زیر:

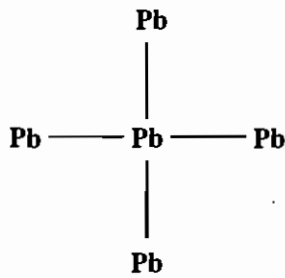
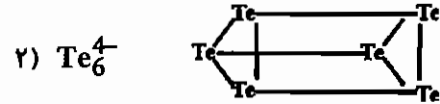
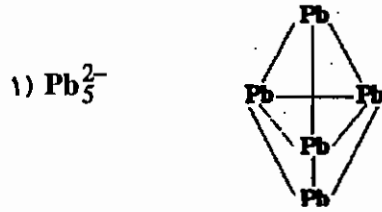


(۳) چهار هسته‌ای: مثل Mo_4

(۴) هشت وجهی: مثل $Mo_6Cl_8^{4+}$



(۵) نُخت (Naked clusters): مثل Pb_5^{2-} ، Te_6^{4-} و ...

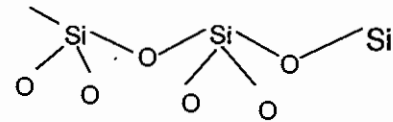
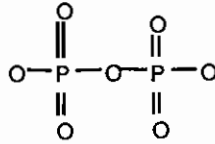
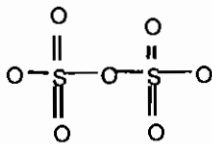


۱- زنجیرهای معدنی

این ترکیبات به دو گروه تقسیم می شوند:

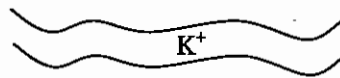
(A) جورزنجیرها مانند: H_2O_2 ، H_2S_8 ،

(B) ناجورزنجیرها مانند:



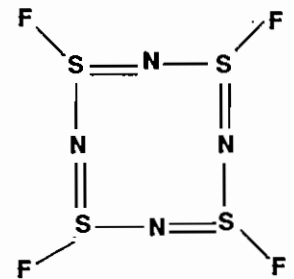
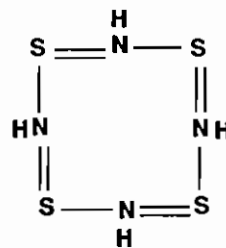
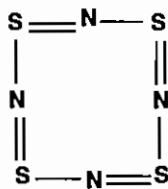
۲- شیمی بین لایه ای

مثلاً بین لایه‌های گرافیت میتوان لایه ای از فلزات دیگر قرار داد که رسانایی ، هدایت الکتریکی و بسیاری از خواص دیگر را تغییر دهد.



۳- فلزات یک بعدی

S_2Cl_2 ، S_4N_4 ، $S_4N_4H_4$ ، $S_4N_4F_4$

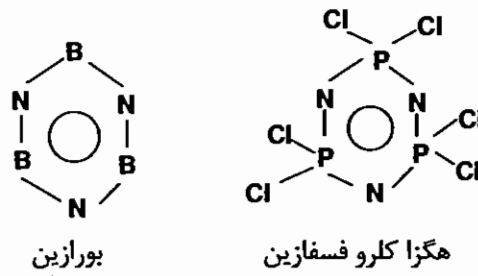


۴- پلی آنیون ها

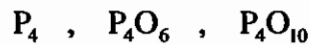
به دو دسته ایزو پلی آنیون ها و هترو پلی آنیون ها تقسیم می شوند که تفاوت آن ها در یکسان بودن یا نبودن فلز تشکیل دهنده آن ها می باشد.

ایزو پلی آنیون : $Cr_2O_7^{2-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$ هترو پلی آنیون : $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$

۵- حلقه های معدنی



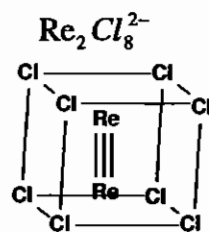
۶- قفسه های معدنی



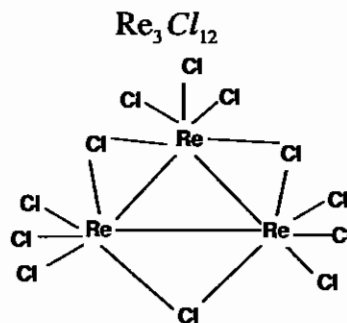
۷- کلاسترها

هر ترکیبی که حد اقل دارای یک پیوند فلز - فلز باشد را کلاستر گویند :

(A) کلاسترهای دوهسته ای

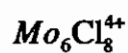


(B) کلاسترهای سه هسته ای



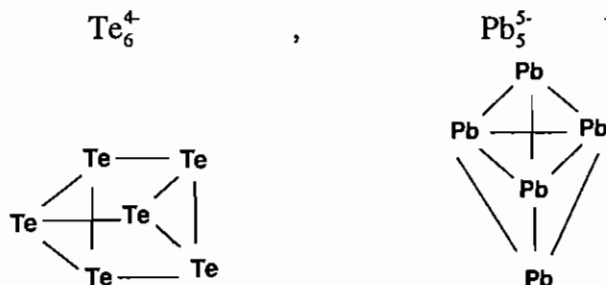
(C) کلاسترهای چهار هسته ای

(D) کلاسترهای هشت وجهی



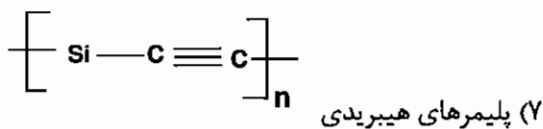
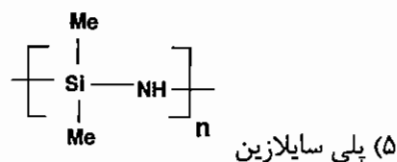
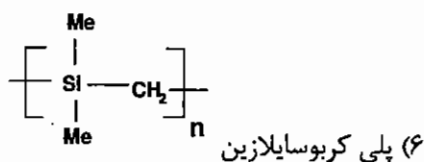
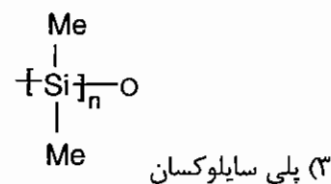
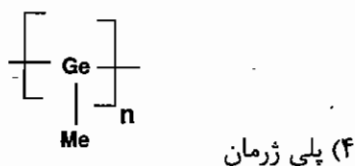
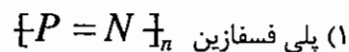
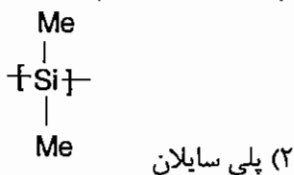
۸- کلاسترهای عریان

شامل کلاسترهایی می باشد که فقط از یک جزء تشکیل شده است.



۱۴- ۲۲ پلیمرهای معدنی

پلیمرهای معدنی تنوع و خواص جالب توجهی از خود نشان می دهند. تعدادی از این کمپلکس ها در زیر آمده است.



در پلیمرهای هیبریدی یک پلیمر آلی و یک پلیمر معدنی با یکدیگر ترکیب شده اند.

مجموعه سوالات کنکور کارشناسی ارشد - شیمی آلی فلزی

۱ - با استفاده از قاعدهی ۱۸ الکترونی (EAN) مقادیر x و n در کمپلکس $[(\eta^5 - C_5H_5)Ni(CO)_x]_n$ با کدام یک از موارد زیر مطابقت دارد؟

- (۱) $x = 4, n = 1$ (۲) $x = 1, n = 2$ (۳) $x = 2, n = 2$ (۴) $x = 1, n = 4$

۲ - در کدام یک از کمپلکس‌های زیر، قاعدهی عدد اتمی مؤثر (EAN) رعایت شده است؟

- (۱) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (۲) $[V(CO)_6]$ (۳) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (۴) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

۳ - کدام یک از گونه‌های زیر نماینده یک ترکیب خوشه‌ای است؟

- (۱) $C_2B_{10}H_{11}$ (۲) $[Mo_6Cl_5]Cl_4$ (۳) $[NPCl_2]_n$ (۴) $[(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}]$

۴ - در کدام گزینه از قاعدهی عدد اتمی مؤثر پیروی شده است؟

- (۱) $(\eta^5 - C_5H_5)_2Co^+$ (۲) $(\eta^5 - C_5H_5)_2Ni$ (۳) $(\eta^5 - C_5H_5)_2Fe^+$ (۴) $(\eta^5 - C_5H_5)_2Mn$

۵ - در واکنش NO با $Co_2(CO)_8$ در نفت، کدام ماده به دست می‌آید؟

- (۱) $Co_2(NO)_8$ (۲) $Co(NO)(CO)_3$ (۳) $Co_2(CO)_2(NO)_6$ (۴) $Co_2(CO)(NO)_3$

۶ - مقادیر n و m در مورد آنیون کربونیلات $Fe(CO)_n^{-m}$ کدام‌اند؟

- (۱) $m = 4, n = 2$ (۲) $m = 2, n = 5$ (۳) $m = 2, n = 4$ (۴) $m = 1, n = 5$

۷ - از واکنش $Co(CO)_3NO$ با لیگاند L ($L = R_3P$) کدام محصول انتظار می‌رود؟

- (۱) $Co(CO)_3(NO)L$ (۲) $Co(CO)_3L$ (۳) $Co(CO)_2(NO)L$ (۴) CoL_4

۸ - در کدام گونه پیوند چهارگانه‌ی فلز - فلز وجود دارد؟

- (۱) $Co_2(CO)_8$ (۲) $Re_2Cl_8^{2-}$ (۳) $Mn_2(CO)_{10}$ (۴) $W_2Cl_9^{3-}$

۹ - محصول واکنش $Cr(CO)_6 + NO \rightarrow ?$ کدام است؟

- (۱) $Cr(CO)_4NO$ (۲) $Cr(CO)_4(NO)_3$ (۳) $Cr(NO)_6$ (۴) $Cr(CO)_3(NO)_2$

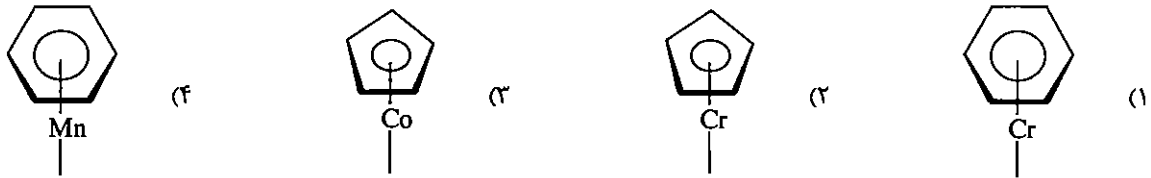
۱۰ - در کدام گونه از قاعدهی ۱۸ الکترونی پیروی نشده است؟

- (۱) $Mn(NO)(CO)_4$ (۲) $Fe(\eta^6 - C_6H_6)_2^{2+}$ (۳) $Co(\eta^5 - C_5H_5)_2$ (۴) $Ni(PF_3)_4$

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

- (۱) $[Mn(CO)_4NO]^x$ (۲) $[\eta^5 - C_5H_5)_2Co]^x$ (۳) $[(\eta^6 - C_6H_6)_2Ru]^x$ (۴) $[(\eta^5 - C_5H_5)Fe(CO)_2Cl]^x$

۱۲- هر یک از شکل‌های زیر بخشی از یک ترکیب ساندویچی از فلز مربوط را نشان می‌دهد. در کدام مورد با یک حلقه‌ی سیکلو بوتادی ان یک ترکیب ساندویچی ۱۸ الکترونی خواهیم داشت؟ $Cr = 24, Mn = 25, Co = 27$ (ورودی ۸۰)



۱۳- عبارت کدام گزینه در مورد Pb^{2-} درست است؟ (ورودی ۸۰)

- ۱) آرایش هرم با قاعده‌ی مربع دارد، روی هر یک از اتم‌های سرب در قاعده‌ی هرم یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و یک ترکیب خوشه‌ای است.
- ۲) آرایش دو هرمی با قاعده‌ی مثلث دارد، روی هر یک از اتم‌های سرب محوری یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و یک ترکیب قفسی است.
- ۳) ساختار زنجیری دارد، روی هر یک از اتم‌های سرب در خط زنجیر یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و نمونه زنجیری شدن فلز است.
- ۴) ساختار حلقوی دارد، روی هر یک از اتم‌های سرب در خط زنجیر یک جفت الکترون تنها قرار گرفته و نمونه یک ترکیب حلقوی از یک فلز گروه اصلی است.

۱۴- بین CH در $a = Co_3(CH)(CO)_3$ و CH_3 در $b = Mn(CO)_5(CH_3)$ با چه گونه شباهت‌های هم لپی وجود دارد؟ (ورودی ۸۰)

- ۱) CH با $Co(CO)_3$ در a و CH_3 با $Mn(CO)_5$ در b
- ۲) CH و CH_3 هر دو با CO هم لپ‌اند.
- ۳) CH با $Co(CO)_3$ در a و CH_3 با $Mn(CO)_5$ در b
- ۴) CH و CH_3 هر دو با $Mn(CO)_5$ هم لپ‌اند.

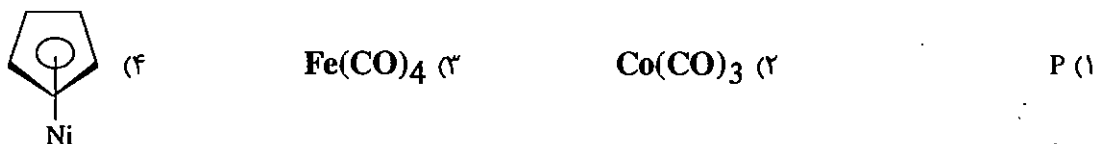
۱۵- کدام گونه شیمیایی از قاعده‌ی عدد اتمی مؤثر (قاعده‌ی EAN) پیروی نمی‌کند؟ (ورودی ۸۱)

- ۱) $28Ni(PPh_3)_4$
- ۲) $26Fe(CO)_5$
- ۳) $Pt(PEt_3)_2ClCH_3$
- ۴) $25Mn(C_5H_5)(CO)_3$

۱۶- نمونه‌های کدام گزینه شامل یک ترکیب ایزوپلی آنیون و دو ترکیب هتروپلی آنیون است؟ (ورودی ۸۱)

- ۱) $PW_{12}O_{40}^{3-}, SiW_{12}O_{40}^{4-}, P_2W_{18}O_{62}^{6-}$
- ۲) $PW_{12}O_{40}^{3-}, NaP_5W_3O_{10}, W_6O_{19}^{2-}$
- ۳) $W_6O_{19}^{2-}, V_{10}O_{28}^{2-}, NaP_5W_3O_{110}^{14-}$
- ۴) $As_2W_{18}O_{62}^{6-}, W_6O_{19}^{2-}, Mo_8O_{28}^{4-}$

۱۷- با توجه به اصل هم لپی (Isolobal) کدام گونه‌ی شیمیایی با CH هم لپ نیست؟ (ورودی ۸۱)



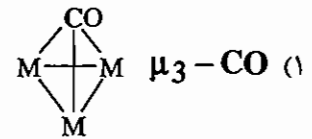
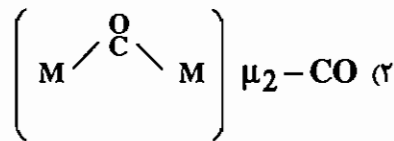
۱۸ - در کدام فرآیند صنعتی جزو فعال کاتالیزی گونه‌ی $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ است ؟

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

۱۹ - کدام ترکیب کربونیل به طور مستقیم از فلز مربوط و کربن مونوکسید سنتز می‌شود ؟

- (۱) $\text{V}(\text{CO})_6$ (۲) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (۳) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (۴) $\text{Fe}(\text{CO})_5$

۲۰ - فرکانس کششی کدام گونه‌ی شیمیایی کم تر است ؟



(۴) CO آزاد

(۳) $\mu - \text{CO}$ انتهای

۲۱ - محصول اصلی واکنش مقابل چیست ؟ $\text{EtMgCl} + \text{Me}_3\text{SiF} \longrightarrow ?$

- (۱) $\text{Me}_3\text{Si} - \text{SiMe}_3$ (۲) Me_3SiMgCl (۳) Me_3SiEt (۴) واکنش نمی‌دهد.

۲۲ - در کدام گونه شیمیایی فرکانس کششی CO از همه بیش تر است ؟

- (۱) $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$ (۲) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (۳) $[\text{Cr}(\text{CO})_4]^{4-}$ (۴) $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$

۲۳ - کربن مونوکسید یک لیگاند دهنده σ و گیرنده‌ی π می‌باشد. سهم کدام اتم در کربن مونوکسید بترتیب در تشکیل پیوند

σ و π با یک فلز واسطه بیش تر است ؟

- (۱) کربن ، کربن (۲) کربن ، اکسیژن (۳) اکسیژن، کربن (۴) اکسیژن، اکسیژن

۲۴ - با توجه به اصل هم لپی (isolobal) کدام گونه با $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ هم لپ نیست ؟

- (۱) $27\text{Co}(\text{CO})_3$ (۲) $27\text{Fe}(\text{CO})_4$ (۳) CH_2 (۴) S

۲۵ - حالت اکسایش فلز مرکزی در کدام گونه شیمیایی (IV) است ؟

- (۱) $[\text{PMo}_{12}\text{O}_4]^{3-}$ (۲) $(\eta^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)\text{Zr}(\text{S}_2)(\text{CO})$ (۳) $[\text{OsCl}_5\text{N}]^{2-}$ (۴) $\text{W}(\text{CH}_3)_6$

۲۶ - در کدام ترکیب بر اساس قاعده ۱۸ الکترونی حلقه‌های سیکلو پنتادی انیل به صورت η^3 و η^5 است ؟

- (۱) $26\text{Fe}(\text{Cp})_2$ (۲) $28\text{W}(\text{CO})_2(\text{Cp})_2$ (۳) $42\text{Mo}(\text{H})_2(\text{Cp})_2$ (۴) $75\text{ReCl}(\text{Cp})_2$

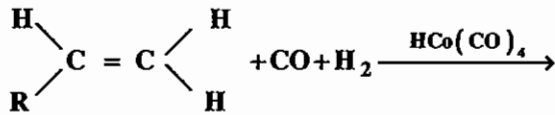
۲۷ - در تشکیل قفس چهاروجهی ترکیب $\text{FeCo}_2\text{PMe}(\text{CO})_9$ به ترتیب از راست به چپ تعداد الکترون‌های نامستقر در این قفس

و سهم الکترون‌های گروه PMe کدام است ؟

- (۱) ۳ و ۱۳ (۲) ۴ و ۱۳ (۳) ۲ و ۱۲ (۴) ۴ و ۱۲

۲۸ - محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۸۲)



- (۱) $\text{RCOCH}_2\text{CH}_3$
- (۲) $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COH}$
- (۳) $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- (۴) RCH_2CH_3

۲۹ - فرکانس کششی CO در کدام مورد از همه کم تر است؟

(ورودی ۸۲)

- (۱) $\mu_3 - \text{CO}$
- (۲) $\mu - \text{Co}$ (انتهایی)
- (۳) $\mu_2 - \text{CO}$
- (۴) CO آزاد

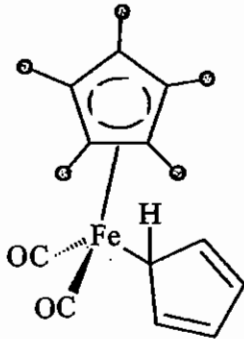
۳۰ - $\text{CPFe}(\text{CO})_2$ با کدام گونه هم لپ است؟

(ورودی ۸۳)

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

(ورودی ۸۳)

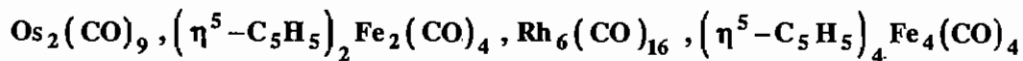
۳۱ - طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب زیر در دمای پایین و در دمای بالا تیز نشان می دهد.



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

۳۲ - چه تعداد از مولکول های زیر از قاعده ۱۸ الکترون تبعیت نمی کنند؟

(ورودی ۸۳)



- (۱) 1
- (۲) 2
- (۳) 3
- (۴) 4

۳۳ - کدام گونه با CH_2 هم لپ است؟

(ورودی ۸۳)

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

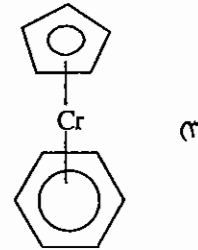
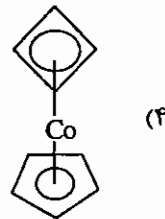
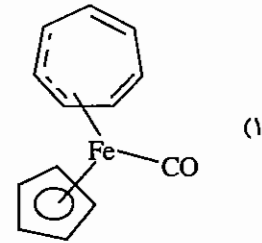
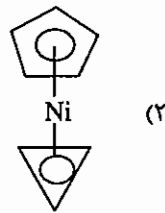
۳۴ - گونه شیمیایی مربوط به کدام گزینه با متیلن هم لپ است؟

(ورودی ۸۴)

- (۱) BH^-
- (۲) $\text{Co}(\text{CO})_3$
- (۳) $\text{Fe}(\text{CO})_4$
- (۴) $\text{Mn}(\text{CO})_5$

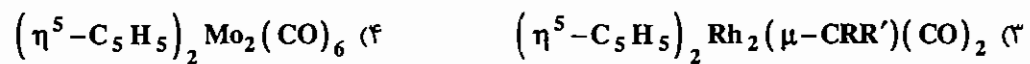
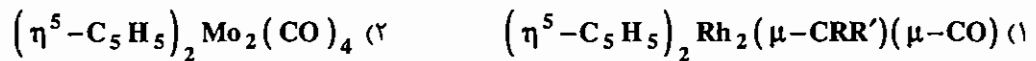
(ورودی ۸۴)

۳۵ - در کدام ترکیب یون تروپیلیوم به عنوان لیگاند به کار رفته است؟



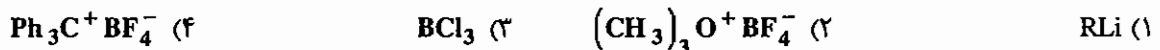
(ورودی ۸۴)

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



(ورودی ۸۴)

۳۷ - برای تهیه کاربن از $Cr(CO)_6$ در مرحله اول از کدام واکنش گر استفاده می‌شود؟



(ورودی ۸۵)

۳۸ - کدام گونه شیمیایی با قطعه $Cr(CO)_4$ هم لپ (Isolobe) است؟



(ورودی ۸۵)

۳۹ - همه ترکیبات زیر از قاعده EAN تبعیت می‌کنند، به جز.....



(ورودی ۸۵)

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

- (۱) با طول پیوند $C=C$ در اتیلن برابر است.
- (۲) از طول پیوند $C=C$ در اتیلن کمتر است.
- (۳) از طول پیوند $C=C$ در اتیلن بیشتر است.
- (۴) طول پیوند $C=C$ در نمک جامد زایس با طول پیوند $C=C$ در مولکول اتیلن قابل مقایسه نیست.

(ورودی ۸۵)

۴۱ - طیف ^1H-NMR ترکیب Al_2Me_6 در دمای پایین و در دمای بالاتر نشان می‌دهد.

- (۱) دو نوار - یک نوار (۲) یک نوار - دونوار (۳) دو نوار - چهار نوار (۴) چهار نوار - دو نوار

۴۲ - طیف $^1\text{H-NMR}$ کدام ترکیب دو پیک یکتایی با ppm های کاملاً متفاوت و دو پیک چندتایی نشان می دهد؟ (ورودی ۸۶)



۴۳ - L در واکنش مقابل کدام است؟ $\text{L}_{42}\text{Mo(CO)}_3 + [\text{ph}_3\text{C}][\text{BF}_4] \rightarrow$ (ورودی ۸۶)



۴۴ - اصل هم لپی در نمونه های کدام گزینه صادق است؟ (ورودی ۸۶)



پاسخنامه سوال های کنکور سراسری - شیمی آلی فلزی

۱ - گزینه «۲» صحیح است.

$$EAN = 10(\text{Ni}^0) + 5(\text{Cp}) + 2x(\text{CO}) + y(\text{Ni} - \text{Ni}) = 18e \Rightarrow \begin{cases} x = 1 \\ y = 1 \end{cases}$$

قاعده EAN را برای کمپلکس اجرا کرده و مجهول ها را متناسب با گزینه ها پیدا می کنیم و چون به یک پیوند Ni - Ni نیاز است در نتیجه کمپلکس دایمر بوده (n = 2) است.

۲ - گزینه «۴» صحیح است.

$$EAN(1) = 5(\text{Fe}^{3+}) + 12(6\text{H}_2\text{O}) = 17e$$

$$EAN(2) = 5(\text{V}^0) + 2(6\text{CO}) = 17e$$

$$EAN(3) = 7(\text{Fe}^+) + 10(2\text{Cp}) = 17e$$

$$EAN(4) = 6(\text{Co}^{3+}) + 12(6\text{NH}_3) = 18e$$

۳ - گزینه «۲» صحیح است.

گزینه (۱) کربوران ، ساختار قفسی

گزینه (۲) کلاستر هشت وجهی

گزینه (۳) هتروپولی آنیون ؛ گزینه (۴) پلیمر معدنی پلی فسفازین است.

۴ - گزینه «۱» صحیح است.

$$EAN(1) = 8(\text{Co}^+) + 10(2\text{Cp}) = 18e$$

$$EAN(2) = 8(\text{Ni}^0) + 10(2\text{Cp}) = 20e$$

$$EAN(3) = 7(\text{Fe}^+) + 10(2\text{Cp}) = 17e$$

$$EAN(4) = 7(\text{Mn}^0) + 10(2\text{Cp}) = 17e$$

۵ - گزینه «۲» صحیح است.

باید معادله واکنش به صورتی باشد که قاعده ۱۸ الکترونی رعایت شود. با توجه به این که NO دهنده ۳ الکترون است به جای کربونیل دهنده ۲ الکترون جایگزین می شود.

۶ - گزینه «۳» صحیح است.

با توجه به عددهای داده شده فقط $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ از قاعده EAN تبعیت می کند.

$$EAN = 8 + m(\text{Fe}^{m-}) + 2n(n\text{CO}) = 18e \Rightarrow \begin{cases} m = 2 \\ n = 4 \end{cases}$$

۷ - گزینه «۳» صحیح است.

$$EAN = 9(\text{Co}^0) + 4(2\text{CO}) + 3(\text{NO}) + 2(\text{L}) = 18e$$

۸ - گزینه «۲» صحیح است.

این ترکیب پیوند چهارگانه فلز - فلز دارد و گروه نقطه‌ای آن D_{4h} است.

۹ - گزینه ی «۴» صحیح است.

$$EAN[Cr(CO)_3(NO)_2] = 6(Cr^0) + 6(3CO) + 6(2NO) = 18e$$

۱۰ - گزینه ی «۳» صحیح است.

$$EAN(3) = 9(Co^0) + 10(2\eta^5 - C_5H_5) = 19e$$

۱۱ - گزینه ی «۳» صحیح است.

$$(1): 7(mn) + 8(4CO) + 3(NO) = 18e \Rightarrow x=0$$

$$(2): 9(Co) + 10(2Cp) = 19e \Rightarrow x=+1$$

$$(3): 12(2\eta^6 - C_6H_6) + 8(Ru) = 20 \Rightarrow x=+2$$

$$(4): 5(R\eta^5 - Cp) + 7(Fe^+) + 4(2CO) + 2(Cl^-) = 18e \Rightarrow x=0$$

۱۲ - گزینه ی «۳» صحیح است.

$$EAN(1) = 6(Cr^0) + 6(C_6H_6) + 4(C_4H_4) = 16e$$

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

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

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

۱۳ - گزینه ی «۲» صحیح است.

دو هرمی مثلثی \Rightarrow کلاستر عریان: Pb_5^{2-}

۱۴ - گزینه ی «۱» صحیح است.

۱۵ - گزینه ی «۳» صحیح است.

۱۶ - گزینه ی «۲» صحیح است.

۱۷ - گزینه ی «۳» صحیح است.

گزینه‌های (۱) و (۲) و (۴) همگی با $CH(3e)$ هم لپ هستند، ولی گزینه ی (۳) با $EAN = 16e$ یعنی $2e$ تا $EAN = 18e$ با CH هم لپ نیست.

۱۸ - گزینه ی «۲» صحیح است.

کاتالیست مونسانتو می‌باشد که برای تهیه استیک اسید است.

۱۹ - گزینه ی «۴» صحیح است.

۲۰ - گزینه ی «۱» صحیح است.

هر چه تعداد فلز بیشتر باشد الکترون بیشتری وارد π^* کربونیل می‌شود و ν_{CO} کاهش می‌یابد.

۲۱- گزینهی «۳» صحیح است.

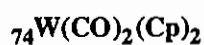
۲۲- گزینهی «۴» صحیح است.

۲۳- گزینهی «۱» صحیح است.

۲۴- گزینهی «۱» صحیح است.

۲۵- گزینهی «۲» صحیح است.

۲۶- گزینهی «۲» صحیح است.



$$\text{EAN} = 6e + 2 \times 2e + 3 + 5 = 18e$$

۲۷- گزینهی «۴» صحیح است.

۲۸- گزینهی «۲» صحیح است.

کاتالیست اکسودر فرآیند اکسو می باشد که جهت تهیه آلدید از آلکن می باشد.

۲۹- گزینهی «۱» صحیح است.

۳۰- گزینه «۲» صحیح است.

$\text{CpFe}(\text{CO})_2$ هفده الکترونی است. و با CH_3 هفت الکترونی هم لپ است.

۳۱- گزینه «۱» صحیح است.

۳۲- گزینه «۱» صحیح است.

$\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ از کلاسترهای کربونیلی هستند که از قاعده EAN تبعیت نمی کنند.

۳۳- گزینه «۴» صحیح است.

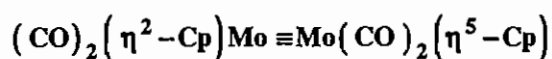
CH_2 شش الکترونی است و با گونه شانزده الکترونی $\text{Fe}(\text{CO})_4$ هم لپ است.

۳۴- گزینه «۳» صحیح است.

۳۵- گزینه «۳» صحیح است.

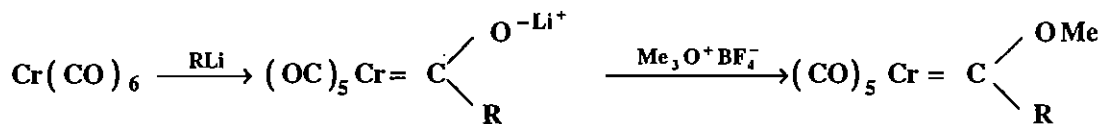
یون تروپیلیم C_7H_7^+ است.

۳۶- گزینه «۲» صحیح است.



$$6(\text{Mo}) + 3(\text{Mo} \equiv \text{Mo}) + 4(2\text{CO}) + 5(\text{Cp}) = 18$$

۳۷ - گزینه «۱» صحیح است.

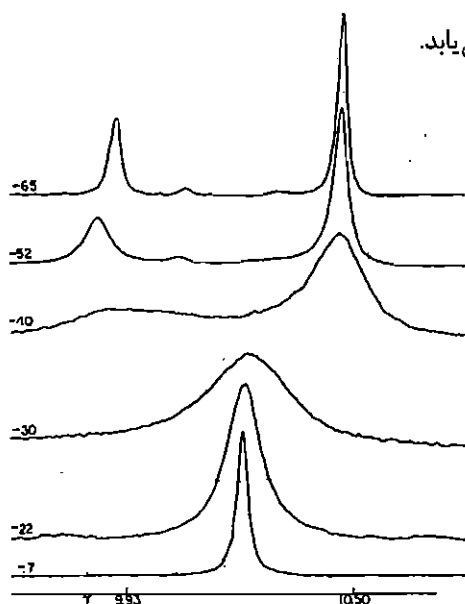


۳۸ - گزینه «۱» صحیح است.

۳۹ - گزینه «۲» صحیح است.

۴۰ - گزینه «۳» صحیح است.

چون در کمپلکس‌های آلی فلزی الکترون وارد π^* می‌شود و طول پیوند افزایش می‌یابد.

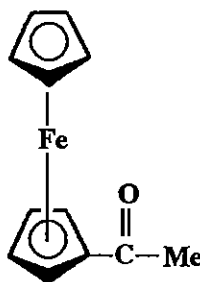


۴۱ - گزینه «۱» صحیح است.

در دمای اتاق یک رزونانس یکتایی برای همه گروه‌های متیل مشاهده می‌شود، ولی کاهش دما به -40°C و در نهایت به -65°C باعث تبدیل یکتایی به دو خط رزونانسی می‌شود که یکی در میدان بالا مربوط به گروه‌های متیل انتهایی دیگری در میدان پایین مربوط به گروه‌های متیل پل است.

۴۲ - گزینه «۴» صحیح است.

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ و گروه Me دو پیک یکتایی با ppm های کاملاً متفاوت نشان می‌دهند چهار پروتون C_5H_4 نیز دو به دو به دو محیط شیمیایی یکسان دارند و دو پیک چندتایی نشان می‌دهند.



۴۳ - گزینه «۲» صحیح است.

یون تری‌تیل Ph_3C^+ به عنوان جاذب H^- می‌تواند گونه C_7H_8 را به C_7H_7^+ یعنی یون تروپیلوم تبدیل کند.

۴۴ - گزینه «۲» صحیح است.

تمام گونه‌های داده شده در این گزینه با سه الکترون پایدار می‌شوند.

آزمون

۱- بوران‌های $B_{11}H_{13}^{2-}$ و $B_{10}H_{12}$ به ترتیب کدام ساختار تعلق دارند؟

(۱) نیدو - هیفو (۲) کلوزو - آراکنو (۳) آراکنو - نیدو (۴) هیفو - کلوزو

۲- گونه $B_{10}H_{14}$ به کدام ساختار تعلق دارد؟

(۱) کلوزو (۲) نیدو (۳) آراکنو (۴) هیفو

۳- در گونه شیمیایی $B_7H_7^-$ چند پیوند سه مرکزی - دو الکترونی وجود دارد؟

(۱) ۲ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴) ۵

۴- گروه نقطه‌ای $Re_7Cl_8^{2-}$ و $Os_7Cl_8^{2-}$ به ترتیب کدام است؟

(۱) D_{7d} , D_{7h} (۲) D_{7h} , D_{7d} (۳) D_{7h} , D_{7d} (۴) D_{7d} , D_{7h}

۵- گونه $Ir(CO)_7$ با کدام گونه هم لپ است؟

(۱) $Fe(CO)_7$ (۲) CH_7 (۳) MnH_8 (۴) P

۶- کدام گونه از قاعده EAN تبعیت نمی‌کند؟

(۱) $[\eta^5-C_5H_5]CrCl(NO)cph$ (۲) $(\eta^7-C_7H_7)Co(NO)CH_7$

(۳) $[(Ph_7P)_7Co(N_7)H]$ (۴) $Fe(CO)(NO)_7CF_7$

۷- گونه CH_7^+ با کدام یک از گزینه‌های زیر هم لپ است؟

(۱) $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)$ (۲) $Fe(CO)_7$

(۳) $[Ni(CO)_7]^+$ (۴) $V(CO)_6$

۸- ذره آلی هم لپ با گونه $[Fe(CO)_7(PPh_7)]^-$ کدام است؟

(۱) CH_7 (۲) CH (۳) CH_7^- (۴) CH_7^+

۹- کدام کمپلکس بالاترین فرکانس ارتعاش کششی پیوند CO را دارد؟

(۱) $Fe(CO)_7$ (۲) $Fe(CO)_7(PF_7)$ (۳) $Fe(CO)_7(PCI_7)$ (۴) $Fe(CO)_7PMe_7$

۱۰- با توجه به این که کمپلکس $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_7]_7$ از قاعده عدد اتمی موثر (EAN) پیروی می‌نماید پیوند بین دو

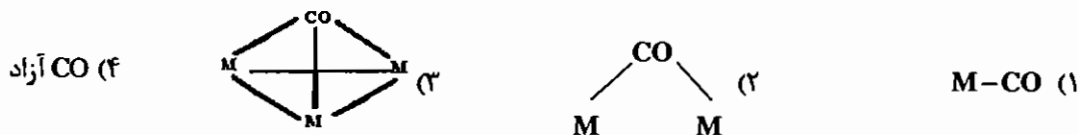
اتم مولیبدن چگونه است؟

(۱) چهارگانه (۲) سه گانه (۳) دوگانه (۴) یگانه

۱۱- در فرآیند مونسانتو برای تهیه اسید استیک از متانول جزو کاتالیستی فعال کدام است؟

(۱) $Co_7(CO)_8$ (۲) $[Rh(CO)_7I_7]^-$ (۳) $TiCl_7$ (۴) مخلوطی از $TiCl_7$, $AlCl_7$

۱۲ - در کدام یک از گونه‌های زیر فرکانس ارتعاش کربونیل کمتر است؟



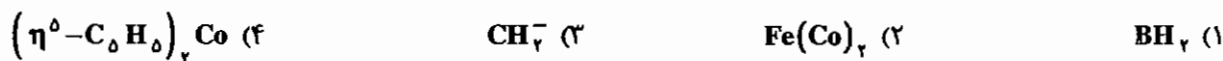
۱۳ - کدام یک از گونه‌های زیر با CH_3^+ هم لپ نیست؟



۱۴ - کدام کمپلکس از قاعده EAN تبعیت نمی‌کند؟ (NO در همه کمپلکس‌ها خطی است)



۱۵ - Co(CO)_4 با کدام گونه هم لپ است؟



آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۰

- ۱- گونه‌های شیمیایی SiH_3Cl ، NH_3F و $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ به ترتیب از راست به چپ به کدام گروه نقطه‌ای تعلق دارد؟
 (۱) D_{2h} ، C_{2v} ، C_{2v} (۲) D_{2h} ، C_{2v} ، C_s (۳) D_{2h} ، T_d ، C_{2v} (۴) T_d ، C_r ، C_s
- ۲- بر اساس نمودار تراز انرژی اوربیتال مولکولی مرتبه پیوند NO ، NO^+ ، NO^- و CO به ترتیب از راست به چپ کدام است؟
 (۱) ۳ و ۲ و ۲/۵ (۲) ۲ و ۲ و ۳ و ۲/۵ (۳) ۳ و ۳ و ۲/۵ و ۳ (۴) ۳ و ۲/۵ و ۳ و ۲
- ۳- بار مؤثر یون ${}_{35}\text{Br}^-$ و ${}_{19}\text{K}^+$ به ترتیب از راست به چپ کدام است؟
 (۱) ۲/۲ و ۷/۶ (۲) ۱۱/۲۵ و ۲۷/۷۵ (۳) ۸/۱ و ۶/۹ (۴) ۷/۷۵ و ۷/۲۵
- ۴- چگالی MgO با ساختار NaCl کدام است؟ $\rho_{\text{Mg}^{2+}} + \rho_{\text{O}^{2-}} = 2/12 \text{ \AA}^3$
 (۱) $-/88 \text{ g/cm}^3$ (۲) $7/02 \text{ g/cm}^3$ (۳) $2/51 \text{ g/cm}^3$ (۴) $5/26 \text{ g/cm}^3$
- ۵- کدام دو هیدروکسید داده شده، هر دو آفوتر نیستند؟
 (۱) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ، $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (۲) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ، $\text{Fe}(\text{OH})_2$
 (۳) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ، $\text{Al}(\text{OH})_3$ (۴) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ، $\text{Sn}(\text{OH})_2$
- ۶- کدام نمونه خمیده است؟
 (۱) NO_2^+ (۲) I_3^- (۳) XeF_4 (۴) NO_2^-
- ۷- کدام اسید از همه ضعیف‌تر است؟
 (۱) HIO_4 (۲) HI (۳) H_5IO_6 (۴) H_7SO_8
- ۸- کدام واکنش نادرست است؟
 (۱) $2\text{KHF}_4 \xrightarrow{\text{برق کافت}} 2\text{HF} + 2\text{KF}$
 (۲) $2\text{NaCl} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{NaHSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (۳) $2\text{P}_5 + 20\text{HNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 12\text{H}_3\text{PO}_4 + 20\text{NO}$
 (۴) $2\text{Na}_2\text{IO}_3 + 5\text{NaHSO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ۹- کدام واکنش درست است؟
 (۱) $\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{KOH} \longrightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
 (۲) $10\text{HNO}_3 + 2\text{Zn} \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (۳) $\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\text{حرارت}} \text{انجام ناپذیر}$
 (۴) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{\text{حرارت}} \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$

۱۰- کدام جمله برای گونه شیمیایی داده شده نادرست است؟

- (۱) زاویه بین اوربیتال‌های هیبریدی پیوندی در مولکول H_2O ، 104.5° است. میزان خصلت s و p در این اوربیتال‌ها به ترتیب ۲۰ درصد و ۸۰ درصد است.
- (۲) بار قراردادی اتم کلر در هیپوکلرو اسید، صفر است.
- (۳) بار قراردادی اتم‌های فسفر و اکسیژن در مولکول HPO_3 به ترتیب -۱ و +۱ است.
- (۴) ساختار CH_3^+ مسطح مثلثی منتظم است.

۱۱- کدام کمپلکس از قاعده ۱۸ الکترونی یا EAN (Effective Atomic Number) پیروی نمی‌کند؟

- (۱) $^{27}Co_2(CO)_8$
- (۲) $^{25}Rh(C_2H_2)(PPh_3)_2Cl$
- (۳) $^{25}Mn(CO)_5CH_3$
- (۴) $^{25}Mn(CO)_2(\eta^2-C_2H_4)$

۱۲- با توجه به اطلاعات زیر (طول پیوند و فرکانسی کششی) کدام گزینه درست است؟

گونه‌ها	آرایش الکترونی	$\nu(CO)/cm^{-1}$	$d(C-O)pm$
CO	$(\sigma)^2$	۲۱۴۳	۱۱۳
CO^+	$(\sigma)^1$	۲۱۸۴	۱۱۱
برانگیخته CO^*	$(\sigma)^1(\pi)^1$	۱۴۸۹	۱۲۴ حالت یک‌تایی
		۱۷۱۵	۱۲۱ حالت سه‌تایی

- (۱) اوربیتال 2π به شدت ضدپیوندی و اوربیتال 5σ قدری خصلت ضدپیوندی دارد.
- (۲) اوربیتال 2π قدری خصلت ضدپیوندی دارد.
- (۳) اوربیتال 5σ به شدت ضدپیوندی است.
- (۴) اوربیتال‌های 2π و 5σ قدری خصلت پیوندی دارند.

۱۳- ارتعاش کششی CO در کمپلکس $Mo(CO)_6$ برابر $2004 cm^{-1}$ است. ارتعاش کششی CO در کمپلکس‌های $L_3Mo(CO)_3$

در زیر داده شده است:

$(PF_3)_3Mo(CO)_3$	2055 و $2090 cm^{-1}$
$(PPh_3)_3Mo(CO)_3$	1835 و $1924 cm^{-1}$
$(py)_3Mo(CO)_3$	1746 و $1888 cm^{-1}$

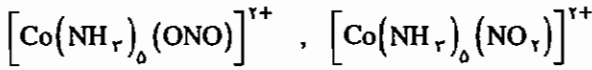
کدام مورد زیر درست است. (Ph = فنیل، py = پیریدین)

- (۱) لیگاند CO، پذیرنده π ضعیف است.
- (۲) لیگاند py پذیرنده π قوی است.
- (۳) لیگاند PPh_3 پذیرنده π قوی است.
- (۴) لیگاند CO پذیرنده π قوی است.

۱۴- نام درست کمپلکس $K[Co(CN)(CO)_2(NO)]$ کدام است؟

- (۱) پتاسیم سیانودی کربونیل نیتروزیل کبالتات (۵)
- (۲) پتاسیم دی کربونیل سیانونیتروزیل کبالتات (۵)
- (۳) پتاسیم نیتروزیل سیانودی کربونیل کبالتات (۵)
- (۴) پتاسیم دی کربونیل سیانونیتروزیل کبالت (۵)

۱۵ - جفت کمپلکس زیر چه نوع ایزومری را نشان می دهد؟



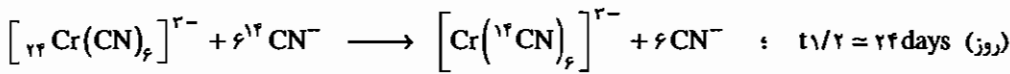
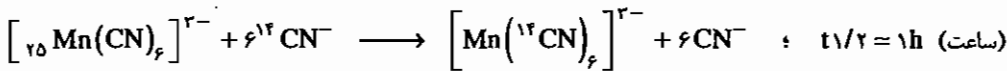
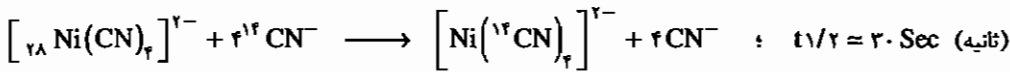
(۴) کوئوردیناسیون

(۳) هیدراتاسیون

(۲) یونش

(۱) اتصال

۱۶ - با توجه به واکنش های زیر گزینه درست را انتخاب کنید.



(۱) یون $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ تغییرپذیر است. (۲) یون $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{2-}$ تغییرپذیر است.

(۳) یون $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ تغییرپذیر است. (۴) یون $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ پایدار و بی اثر است.

۱۷ - انرژی پایداری میدان بلور برای کدام کمپلکس از همه بیشتر است؟



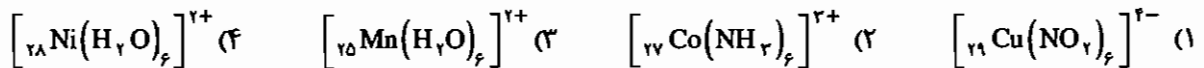
۱۸ - تقارن حالت پایه الکترونی یون کمپلکس های زیر داده شده است:

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, {}^2A_{1g}$	$[\text{Mn}(\text{urea})_6]^{2+}, {}^5E_g$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}, {}^2A_{1g}$	$[\text{V}(\text{urea})_6]^{3+}, {}^2T_{1g}$

کدام مورد نادرست است؟



۱۹ - کدام گونه شیمیایی دستخوش اثر یان - تلو (Jahn - Teller) می شود؟



۲۰ - شدت نوارهای الکترونی کدام گونه شیمیایی بیشتر است؟



۲۱ - جمله طیفی حالت پایه آرایش d کدام است؟

2P (۴)

2F_7 (۳)

2F_7 (۲)

2F_7 (۱)

۲۲- کدام یون، باز قوی‌تر است؟ (RO^- , R^- , OH^- , $RCOO^-$)

RCOO⁻ (۱) OH⁻ (۲) R⁻ (۳) RO⁻ (۴)

۲۳- مرتبه پیوند در کدام مولکول بزرگ‌تر است؟

NO (۱) O_۲ (۲) F_۲ (۳) CO (۴)

۲۴- کدام عبارت نادرست است؟

(۱) $\sigma_{xy} C_r(z) = C_r(z) \sigma_{xy}$ (۲) $\sigma_{xz} C_r(z) = C_r(z) \sigma_{xz}$
 (۳) $C_r(x) C_r(y) = C_r(z)$ (۴) $C_r(z) \sigma_{xy} = S_r(z) = i$

۲۵- چه نوع لیگاندی مقدار ۱۰ Dq را افزایش می‌دهد؟

(۱) دهنده - σ قوی و پذیرنده - π قوی
 (۲) پذیرنده - π ضعیف
 (۳) دهنده - π قوی
 (۴) پذیرنده - π ضعیف و دهنده - σ ضعیف

۲۶- کدام عبارت زیر درست است؟ (مغناطیس‌پذیری χ)

(۱) پارامغناطیس χ - کل χ = دیامغناطیس χ
 (۲) دیامغناطیس χ - کل χ = فرومغناطیس χ
 (۳) دیامغناطیس χ - کل χ = پارامغناطیس χ
 (۴) دیامغناطیس χ - کل χ = انتی فرومغناطیس χ

۲۷- برای کمپلکس abcdef چند ایزومر انتظار می‌رود؟

۲۰ (۱) ۳۰ (۲) ۱۵ (۳) ۱۰ (۴)

۲۸- ارتباط مقدارهای ۱۰ Dq برای میدان‌های چهاروجهی، هشت‌وجهی و مکعبی در زیر داده شده است کدام گزینه درست است؟

(۱) (هشت‌وجهی ۱۰ Dq) = - $\frac{4}{9}$ (چهاروجهی ۱۰ Dq) = ۲ (مکعبی ۱۰ Dq)
 (۲) (هشت‌وجهی ۱۰ Dq) = - $\frac{9}{8}$ (چهاروجهی ۱۰ Dq) = ۲ (مکعبی ۱۰ Dq)
 (۳) (هشت‌وجهی ۱۰ Dq) = - $\frac{9}{4}$ (چهاروجهی ۱۰ Dq) = ۲ (مکعبی ۱۰ Dq)
 (۴) (هشت‌وجهی ۱۰ Dq) = - $\frac{8}{9}$ (چهاروجهی ۱۰ Dq) = ۲ (مکعبی ۱۰ Dq)

۲۹- طیف الکترونی $Ti(H_2O)_6^{3+}$ در مقایسه با طیف الکترونی Nd^{3+} بسیار پهن است (یون آبی Nd^{3+} دارای چندین نوار

جذب بسیار باریک است) علت چیست؟

(۱) جهش‌های $d \rightarrow d$ به دلیل جفت شدن ارتعاشی - الکترونی پهن‌اند.
 (۲) جهش‌های $f \rightarrow f$ به دلیل شکل اوربیتال‌های f باریک‌اند.
 (۳) جهش‌های $f \rightarrow f$ از نوع $u \rightarrow u$ و بنابراین، نوارها باریک‌اند.
 (۴) جهش‌های $d \rightarrow d$ از نوع $g \rightarrow g$ و بنابراین نوارها پهن‌اند.

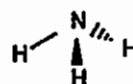
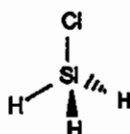
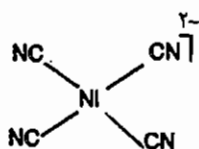
۳۰- رنگ یون کمپلکس‌های $[CoF_6]^{2-}$ و $Co(CN)_6^{2-}$ به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

(۱) زرد و آبی (۲) آبی و زرد (۳) هر دو زرد (۴) سبز و زرد

پاسخ آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۰

۱- گزینه ۲ صحیح می باشد.

ساختار گونه های زیر به صورت زیر است:



گروه نقطه ای این گونه ها به ترتیب از راست به چپ C_{3v} ، C_s و D_{2h} است.

۲- گزینه ۱ صحیح می باشد.

با توجه به نمودار اوربیتال مولکولی NO و CO گزینه ۱ درست است.

۳- گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$K^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

$$\sigma = (7 \times 0.25) + (8 \times 0.85) + 2 = 11/25$$

$$Z_k^* = 19 - 11/25 = 7/25$$

۴- گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$a = rd = 2 \times 2/12 \times 10^{-8} = 4/24 \times 10^{-8}$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nM}{Na^r} = \frac{4 \times 40/2}{6.02 \times 10^{23} \times (4/24 \times 10^{-8})^3} = 2/51$$

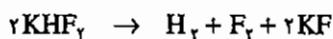
۵- گزینه ۲ صحیح می باشد.

۶- گزینه ۴ صحیح می باشد.

NO_2^+ با هیبرید sp ، I_3^- ، هیبرید dsp^2 و سه زوج ناپیوندی و XeF_2 با هیبرید dsp^3 و سه زوج ناپیوندی خطی هستند.

۷- گزینه ۳ صحیح می باشد.

۸- گزینه ۱ صحیح می باشد.



۹- گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۰- گزینه ۳ صحیح می باشد.

بار قراردادی اتم الکترون گاتیو اکسیژن در این ترکیب مثبت نیست.

۱۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

کمپلکس $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ شانزده الکترونی است.

۱۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

با وارد شدن الکترون به اوربیتال 2π در CO^* برانگیخته فرکانس ارتعاش به شدت کاهش یافته است یعنی پیوند خیلی ضعیف شده است به عبارت دیگر این اوربیتال به شدت ضدپیوندی است. با جدا شدن الکترون از 5σ در CO^+ فرکانس ارتعاش کمی بیش‌تر شده است یعنی اوربیتال 5σ قدری خصلت ضدپیوندی دارد.

۱۳ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

چون در $\text{Mo}(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_3$ فرکانس کششی CO به شدت کاهش یافته است می‌توان نتیجه گرفت دانسیته الکترونی روی فلز زیاد است که در نتیجه آن پیوند π برگشتی با CO تقویت شده است به عبارت دیگر CO پذیرنده π قوی بوده است که در مقایسه با PPh_3 توانسته است الکترون بیش‌تری وارد π^* خود کند. طبق فرکانس ارتعاش کشش CO در گونه‌های داده شده، PF_5 پذیرنده π قوی‌تر از CO است ($\pi, \text{py} - \pi$ دهنده است).

۱۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در انتهای نام فلز در کمپلکس‌های آنیونی لفظ ate آورده می‌شود. ترتیب نام لیگاندها با تقدم حروف لاتین تعیین می‌شود.

۱۵ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

لیگاندهای دو سر دندان ایزومری اتصال نشان می‌دهند.

۱۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

در کمپلکس‌های تغییرپذیر $t_{1/2}$ پایین است.

۱۷ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

CN^- لیگاند بسیار قوی است و Rh^{2+} در سری دوم عناصر واسطه قرار دارد.

۱۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$[\text{Mn}(\text{urea})_6]^{2+}$ کمپلکس کم‌اسپین است و نماد ترم حالت پایه آن ${}^2T_{1g}$ است.

111

۱۹ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در Cu^{2+} با آرایش $(e_g)^2(t_{2g})^6$ در میدان O_h ، به دلیل وجود یک الکترون منفرد در سطح e_g و دو سطح هم‌تراز واپیچش یان - تله دیده می‌شود.

۲۰ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ گروه نقطه‌ای D_3 است که مرکز تقارن ندارد. یعنی قاعده لاپورت در مورد آن صادق نیست. در سایر کمپلکس‌ها که مرکز تقارن دارند جهش‌های $d-d$ لاپورت غیرمجاز هستند.

۲۱- گزینه ۱ صحیح می باشد.

در آرایش های کم تر از نیمه پر J مینیمم حالت پایه است.

$$\frac{1}{+2} \quad \frac{1}{+1} \quad \frac{1}{0} \quad \frac{1}{-1} \quad \frac{1}{-2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L = \sum m_l = 2 \\ S = \sum m_s = 1 \Rightarrow 2S + 1 = 3 \Rightarrow {}^2F_7 \\ J = 4, 3, 2 \end{array} \right.$$

۲۲- گزینه ۳ صحیح می باشد.

RH اسید بسیار ضعیف است. بر این اساس R^- باز بسیار قوی است.

۲۳- گزینه ۴ صحیح می باشد.

با توجه به اوربیتال مولکولی مرتبه پیوند در گزینه های ۱ تا ۴ به ترتیب ۲/۵، ۲، ۱ و ۳ است.

۲۴- گزینه ۲ صحیح می باشد.

چنانچه در ضرب تقارنی محور بالاتر از C_2 وجود داشته باشد ضرب تقارنی تعویض پذیر نیست (به جز در گروه های حلقوی نظیر S_n و C_n).

۲۵- گزینه ۱ صحیح می باشد.

لیگاندهای π - پذیر قوی نظیر CO، اولفین ها، NO_2^- و CN^- درصد سری اسپکتروشیمیایی هستند.

۲۶- گزینه ۳ صحیح می باشد.

در گونه های پارامغناطیس وجود جفت الکترون سبب کاهش خصلت مغناطیسی می شود. در محاسبه χ باید این سهم دیامغناطیسی لحاظ شود.

۲۷- گزینه ۲ صحیح می باشد.

این گونه طبق روش بیلر ۱۵ دیاسترئومر و ۱۵ جفت انانتیومر، یعنی در مجموع ۳۰ ایزومر فضایی دارد.

۲۸- گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$Dq_t = -\frac{4}{9} Dq_o \quad , \quad Dq_c = 2Dq_t$$

۲۹- گزینه ۱ صحیح می باشد.

جهش های $f-f$ معمولاً تیز هستند چون اوربیتال های f داخلی هستند و جابه جایی الکترون در آن ها درجه پیوند را دستخوش تغییر نمی کند و سبب ارتعاش نمی شود.

۳۰- گزینه ۲ صحیح می باشد.

چون در CoF_6^{3-} اندازه Δ_o کوچک تر است رنگ با انرژی کم تر را جذب می کند و در نتیجه رنگ مکمل آن که دیده می شود باید انرژی بیش تری داشته باشد. رنگ آبی انرژی بیش تری از رنگ زرد دارد.

آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۱

۳۱ - گروه نقطه‌ای گونه‌های شیمیایی H_2O_2 و BrF_3 به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) C_{2v}, C_2 (۲) C_{2v}, C_{2v} (۳) D_{2h}, C_{2h} (۴) C_{2h}, C_2

۳۲ - حلال غیرآبی و بدون پروتون SO_2 مایع در اختیار است. سولفوریل کلرید در آن حل می‌شود کدام یک از گزینه‌های زیر درست است؟

- (۱) چون در سیستم SO_2^- وجود دارد پس سولفوریل کلرید اسید است.
 (۲) چون کاتیون SO_2^+ وجود دارد پس سولفوریل کلرید در این حلال یک اسید محسوب می‌شود.
 (۳) اساساً در حلال‌های بدون پروتون مفاهیم اسید بودن و باز بودن مطرح نیست.
 (۴) چون آنیون کلرید تولید می‌شود پس سولفوریل کلرید در این حلال یک باز محسوب می‌شود.

۳۳ - کدام یک از گزینه‌های زیر نادرست است؟

- (۱) CO_2 به صورت مولکولی در سیستم مکعبی انباشته متبلور می‌شود.
 (۲) SiO_2 ساختاری مشابه الماس دارد که در آن هر اتم سیلیسیم با چهار اتم اکسیژن مجاور خود پیوند کووالانسی دارد.
 (۳) تعداد اتم‌های کربن در ساختار مکعبی الماس چهار است.
 (۴) گرافیت ساختار لایه‌ای دارد و رسانای جریان برق است.

۳۴ - مرتبه پیوند در BF_3 ، NO^+ و O_3^- به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) $1\frac{1}{2}, 2, 1\frac{1}{2}$ (۲) $1, 2\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}$ (۳) $1\frac{1}{2}, 2, 1\frac{1}{2}$ (۴) $2, 2, 1$

۳۵ - کدام یک از گزینه‌های زیر درست است؟

- (۱) قطبش‌پذیری O^{2-} از S^{2-} بیش‌تر است.
 (۲) خصلت کووالانسی $TiCl_4$ از $TiCl_3$ بیش‌تر است.
 (۳) خصلت یونی $LiCl$ از $CsCl$ بیش‌تر است.
 (۴) قطبش‌پذیری O^{2-} از F^- کم‌تر است.

۳۶ - در دو گونه شیمیایی $NaCl$ و TiO_2 به ترتیب از راست به چپ کدام گزینه درست است؟

- (۱) عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در هر دو نمونه برابر است.
 (۲) عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در $NaCl$ برابر ۴ است.
 (۳) عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون در TiO_2 برابر ۶ است.
 (۴) عدد کوئوردیناسیون Ti برابر ۶ و عدد کوئوردیناسیون اکسیژن برابر ۳ است.

۳۷ - در کدام گونه شیمیایی زیر زاویه پیوندی نادرست است؟

- (۱) $NH_3, 107/3^\circ$ (۲) $N(CH_3)_3, 110/9^\circ$ (۳) $N(CF_3)_3, 117/9^\circ$ (۴) $N(SiH_3)_3, 111/5^\circ$

۳۸ - در کدام گونه شیمیایی زیر هیبرید اتم مرکزی نادرست است؟

- (۱) d^2s, MnO_4^- (۲) sp, XeF_4 (۳) sp^2, PH_4^+ (۴) $dsp^2, Ni(CN)_4^{2-}$

۳۹ - کدام گروه نقطه‌ای زیر به عنوان زیر گروه نقطه‌ای D_{2h} محسوب نمی‌شود؟

- (۱) D_{2h} (۲) D_{2d} (۳) C_{2v} (۴) D_4

۴۰- جمله‌های طیفی 2D ، 2P و 2S به کدام آرایش الکترونی مربوط است؟



۴۱- اوربیتال‌های d در میدان‌های دو هرمی مثلثی (D_{3h}) و مسطح مربعی (D_{4h}) به ترتیب از راست به چپ به چند تراز شکافته می‌شوند؟



۴۲- کدام کمپلکس تغییرپذیر (Labile) است؟



۴۳- کمپلکس‌های $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$ و $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ مربوط به کدام ایزومری‌اند؟



۴۴- فرکانس کششی CO برای کدام گونه شیمیایی بیشتر است؟



۴۵- طول پیوند C-O در کدام گونه شیمیایی بزرگتر است؟



۴۶- کدام گونه شیمیایی از قاعده عدد اتمی مؤثر (EAN Rule) یا قاعده ۱۸ الکترون پیروی نمی‌کند؟



۴۷- اندازه Δ یا Dq بر اساس نظریه میدان بلور (CFT)، برای کدام یون کمپلکس بیش‌تر است؟



۴۸- ترم طیفی مولکولی برای یون کمپلکس $_{28}Ni(H_2O)_6^{2+}$ کدام است؟



۴۹- در کدام گونه شیمیایی زیر اثر یان-تلمر انتظار می‌رود؟



۵۰- طیف الکترونی کدام گونه شیمیایی به طیف الکترونی حالت‌های اتمی شبیه‌تر است؟



۵۱- در کمپلکس‌های ML_6 (تقارن O_h) در صورتی که لیگاندها تنها خصلت‌دهندگی σ داشته باشند، اوربیتال‌های t_{2g} فلز مرکزی

کدام‌یک از خصلت‌های زیر را خواهند داشت؟

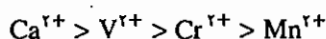


۵۲ - معمولاً شعاع عناصر از سمت چپ به راست در جدول تناوبی کوچک می‌شوند. با توجه به این مطلب شعاع یونی کمپلکس‌های

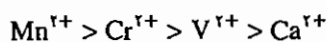
$[ML_6]^{2+}$ که M عناصر واسطه V^{2+} ، Cr^{2+} ، Mn^{2+} و Ca^{2+} باشد را به ترتیب از شعاع بزرگ به کوچک نوشته و علت اختلاف

شعاع یونی تجربی و محاسباتی را هم بیان نمایید.

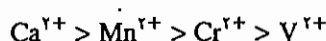
(۱) علت اختلاف در انرژی هیدراتاسیون آن‌ها می‌باشد.



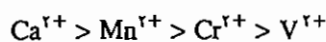
(۲) علت اختلاف این است که در موقع محاسبات انرژی پایداری میدان لیگاند را به حساب نیاورده‌اند.



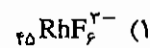
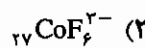
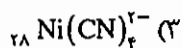
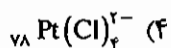
(۳) علت اختلاف این است که در موقع محاسبات، انرژی پایداری میدان لیگاند را به حساب نیاورده‌اند.



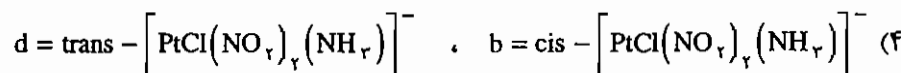
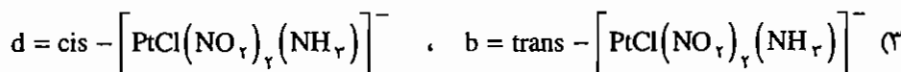
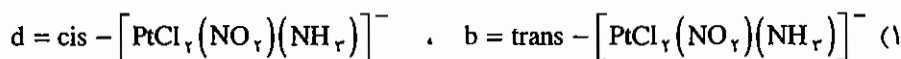
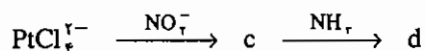
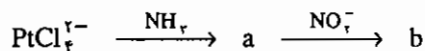
(۴) علت اختلاف این است که انرژی هیدراتاسیون مختلف دارند و ضمناً در اوربیتال‌های d کم‌تر از ۵ الکترون قرار دارند.



۵۳ - کدام یک از یون کمپلکس‌های زیر پارامغناطیس است؟



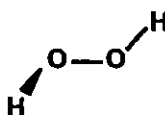
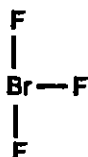
۵۴ - با توجه به اثر ترانس در واکنش‌های زیر b و d کدامند؟



پاسخ آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۱

۳۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

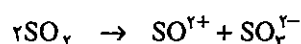
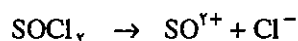
شکل هندسی مولکول های داده شده به صورت زیر است:



گروه نقطه ای مولکول های فوق به ترتیب C_{2v} و C_{2v} است.

۳۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

گونه ای که در محلول کاتیون حلال را تولید می کند اسید و گونه ای که آنیون حلال را تولید می کند باز است. واکنش تفکیک حلال به صورت زیر است:



۳۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\left(8 \times \frac{1}{8} \right) + \left(6 \times \frac{1}{2} \right) + 4 \times 1 = 8$$

۳۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

با توجه به نظریه اوربیتال مولکولی درجه پیوند در NO^+ و O_2^- به ترتیب ۳ و ۱/۵ است.

۳۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

طبق قاعده اول فاجانس هرچه پتانسیل یونش کاتیون یعنی نسبت بار به شعاع بیشتر باشد خصلت کووالانسی بیشتر است. نسبت بار به شعاع Ti^{+2} در TiCl_4 بیشتر از Ti^{+2} در TiCl_3 است.

۳۶ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

در NaCl عدد کوئوردیناسیون کاتیون و آنیون چهار است. در TiO_2 عدد کوئوردیناسیون کاتیون شش و عدد کوئوردیناسیون آنیون سه است.

۳۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

در $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ به دلیل وجود اوربیتال خالی d روی اتم Si و زوج ناپیوندی روی اتم N، پیوند $d\pi - p\pi$ می تواند ایجاد شود. برای ایجاد پیوند $d\pi - p\pi$ ساختار هرمی به ساختار مسطح یعنی به زاویه 120° نزدیک می شود.

۳۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\text{XeF}_2 \text{ در Xe روی زوج} = \frac{8+2}{2} = 5$$

۵ زوج روی اتم مرکزی نشان دهنده هیبرید dsp^2 است.

۳۹ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$D_z, C_{2v}, C_{2h}, C_2, D_{2h}, D_{2d}, C_{2v}, C_{2h}, C_s, C_i, C_2$

زیرگروه‌های گروه D_{2h} عبارتند از:

بنابراین هیچ کدام از گزینه‌ها صحیح نمی‌باشد.

۴۰ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

حالت پایه در بین ترم‌ها S^2 است. ترم حالت پایه S نشان‌دهنده آرایش‌های کاملاً پر یا نیمه پر است.

۴۱ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$D_{2h} : (d_{xz}, d_{yz})(d_{xy}, d_{x^2-y^2})(d_{z^2})$ دو هرمی مثلثی

$D_{2h} : (d_{xz}, d_{yz})(d_{z^2})(d_{xy})(d_{x^2-y^2})$ مسطح مربعی

۴۲ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$Ni(CN)_4^{2-}$ مسطح مربعی است و به دلیل وجود فضای خالی زیاد می‌تواند به راحتی در واکنش جانشینی از طریق مکانیسم A شرکت کند.

۴۳ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

در ایزومری کوئوردیناسیون لیگاندهای دو جزء کمپلکس با یکدیگر جابه‌جا می‌شوند.

۴۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در H_2BCO پیوند π برگشتی وجود ندارد و زوج ناپیوندی روی C گروه کربونیل که به‌طور جزئی ضدپیوندی است در اختیار اتم B قرار می‌گیرد و ν_{CO} را افزایش می‌دهد.

۴۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در فرآیند یونش، الکترون از $\sigma_{2s}(C)$ ناپیوندی برداشته می‌شود که تغییر چندانی در درجه پیوند ایجاد نمی‌کند ولی در حالت برانگیخته الکترون وارد یک اوربیتال ضدپیوندی می‌شود چون حالت برانگیخته یکتایی ناپایدارتر از حالت سه‌تایی است طول پیوند در آن بیش‌تر است.

۴۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ هفده الکترونی است.

۴۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در هر گروه از بالا به پایین Δ_0 افزایش می‌یابد.

۴۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در حالت پایه d^4 دو الکترون منفرد وجود دارد و حالت پایه سه‌تایی است.

۴۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$Mn(urea)_6^{2+}$ آرایش d^4 دارد که در هر دو حالت کم اسپین و پراسپین واپیچش یان - تکر دارد.

۵۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

در لانتانیدها و اکتینیدها طیف الکترونی شبیه حالت های اتمی است.

۵۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

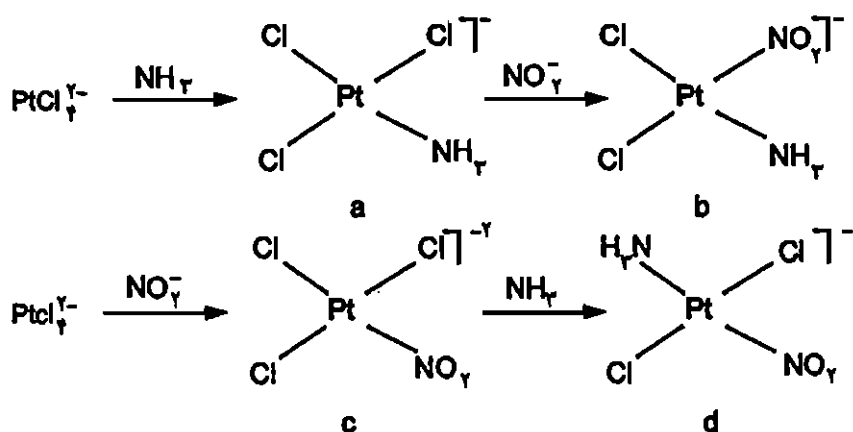
اگر لیگاندها فقط خصلت σ -دهندگی داشته باشد t_{2g} ناپیوندی است ولی چنانچه لیگاند π -دهنده وجود داشته باشند t_{2g} به ترتیب پیوندی و ضدپیوندی است.

۵۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۵۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

در $[CoF_6]^{2-}$ ، Co^{2+} آرایش d^6 پراسپین دارد و چهار الکترون منفرد دارد ($t_{2g}^4 e_g^2$).

۵۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.



ترتیب اثر ترانس به صورت $NO_2^- > Cl^- > NH_3$ است.

آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۲

۵۵ - گونه‌های SiH_3Cl ، ICl_4^- و SF_6 به ترتیب از راست به چپ به کدام گروه نقطه‌ای تعلق دارند؟

D_{4h} ، T_d ، T_d (۱) C_{2v} ، D_{4h} ، C_{2v} (۲) C_{4v} ، D_{4h} ، C_{2v} (۳) T_d ، T_d ، C_{2v} (۴)

۵۶ - در نمونه‌های XeF_4 ، MnO_4^- و PtCl_4^{2-} اتم‌های مرکزی به ترتیب از راست به چپ از کدام اوربیتال‌های هیبریدی استفاده می‌کنند؟

d^2s ، sp ، sp^2 (۱) d^2s ، sp ، sp^2 (۲) dsp^2 ، sp^2d^2 ، d^2s (۳) sp^2 ، sp^2d ، sp^2d^2 (۴)

۵۷ - نام کدام یون نادرست است؟

NO_2^+ نیترونیم (۱) O_2^+ دی‌اکسیژنیل

H_2PO_4^- دی‌هیدروژن هیپوفسفیت (۳) O^+ سوپر اکسید (۴)

۵۸ - تعداد گره‌ها در نمودار تابع موج احتمال شعاعی برای ترازهای $4p$ و $3d$ به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

۰، ۲ (۱) ۳، ۴ (۲) ۳، ۳ (۳) ۲، ۱ (۴)

۵۹ - گونه‌های شیمیایی B_2H_8^- ، B_2H_6 و B_2H_4 به ترتیب از راست به چپ دارای چند پیوند سه مرکزی‌اند؟

۲، ۳، ۳ (۱) ۴، ۲، ۲ (۲) ۳، ۲، ۰ (۳) ۳، ۳، ۲ (۴)

۶۰ - بار مؤثر هسته برای الکترون‌های تراز $4s$ و $3d$ در اتم ${}_{28}\text{Ni}$ به ترتیب از راست به چپ کدام‌اند؟

$7/55$ ، $4/05$ (۴) $7/9$ ، $3/7$ (۳) $2/45$ ، $23/95$ (۲) $7/20$ ، $4/4$ (۱)

۶۱ - کدام ترکیب غیرقطبی است؟

OF_2 (۱) BrF_5 (۲) BeCl_2 (۳) PCl_3 (۴)

۶۲ - عدد کوئوردیناسیون جامدهای فلزی در سیستم‌های بلوری انباشته هگزاگونال و مکعبی به ترتیب از راست به چپ کدام‌اند؟

۱۲، ۸ (۱) ۶، ۱۲ (۲) ۱۲، ۱۲ (۳) ۶، ۶ (۴)

۶۳ - خصلت کووالانسی پیوند در کدام دسته بیش‌تر است؟

SnCl_4 ، BeCl_2 (۱) SnCl_4 ، BeCl_2 (۲) MgCl_2 ، SnCl_4 (۳) SnCl_4 ، MgCl_2 (۴)

۶۴ - باز مزدوج NH_3 ، H_2PO_4^- و HCO_3^- به ترتیب از راست به چپ کدام‌اند؟

H_2CO_3 ، H_2PO_4^- ، NH_4^+ (۱) H_2CO_3 ، PO_4^{3-} ، NH_3 (۲)

CO_3^{2-} ، HPO_4^{2-} ، NH_3 (۳) CO_3^{2-} ، HPO_4^{2-} ، NH_4^+ (۴)

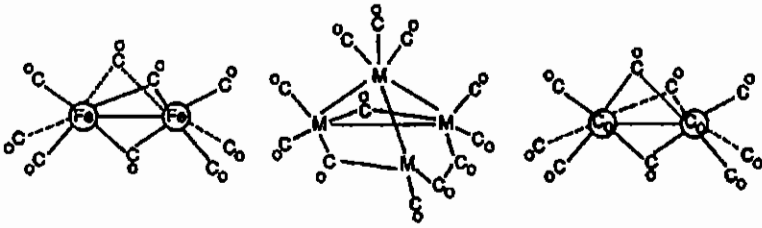
۶۵ - کدام اوربیتال مولکولی نسبت به مرکز تقارن، متقارن است؟

σ^* (۱) π (۲) π^* (۳) δ^* (۴)

۶۶ - تعداد حالت‌های ریز برای آرایش الکترونی d^2 کدام است؟

۴۵ (۱) ۱۲۰ (۲) ۲۱۰ (۳) ۲۵۲ (۴)

۶۷- گروه نقطه‌ای کمپلکس‌های زیر به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



C_{2v}, T_d, D_{2h} (۴) D_{2h}, C_{2v}, C_{2h} (۳) C_{2v}, T_d, C_{2v} (۲) D_{2h}, C_{2v}, C_{2v} (۱)

۶۸- اندازه Δ یا Dq ۱۰ بر اساس نظریه میدان بلور (CFT) برای کدام کمپلکس فلزی زیر بیش‌تر است؟

$_{28}Ni(CO)_4$ (۴) $_{57}W(CO)_6$ (۳) $_{24}Cr(CO)_6$ (۲) $_{42}Mo(CO)_6$ (۱)

۶۹- تعداد جهش‌های الکترونی $d \rightarrow d$ (مجاز از نظر اسپینی) برای یون کمپلکس $_{23}V(H_2O)_6^{3+}$ کدام است؟

۳ (۴) ۲ (۳) ۱ (۲) ۴ (۱)

۷۰- در کدام گونه شیمیایی زیر واپیچیش یان - تکر انتظار نمی‌رود؟ ($Cr = 24, Co = 27, Cu = 29$)

$K_2Ba[Co(NO)_6]$ (۲) $K_2Pb[Cu(NO)_6]$ (۱)

$K_2[Co(NH_3)_6]$ (۴) ساختار بلور کروم (II) کلرید (۳)

۷۱- شدت نوارهای جذبی در طیف الکترونی کدام نمونه زیر بیش‌تر است؟

$_{25}Mn(H_2O)_6^{2+}$ (۴) $_{28}Ni(en)_3^{2+}$ (۳) $_{28}NiCl_4^{2-}$ (۲) $_{25}MnO_4^-$ (۱)

۷۲- حالت پایه یون $_{28}Ni^{2+}$ در میدان هشت‌وجهی (O_h) کدام است؟

$^2A_{1g}$ (۴) $^2T_{1g}(F)$ (۳) $^2T_{2g}$ (۲) $^2T_{1g}(P)$ (۱)

۷۳- فرکانس کششی CO برای کدام گونه شیمیایی زیر بیش‌تر است؟

$_{26}Fe(CO)_5^{2-}$ (۴) $_{23}V(CO)_6^-$ (۳) CO (۲) H_2BCO (۱)

۷۴- کدام گونه شیمیایی زیر از قاعده ۱۸ الکترون یا قاعده عدد اتمی مؤثر پیروی نمی‌کند؟

$Re = 75; Cp^* Re(\eta^5-C_5H_5)Cl_2$ (۲) $Co = 27; [CpCo(NO)]_2$ (۱)

$_{26}Fe(CO)_5$ (۴) $_{42}Mo(\eta^6-C_6H_6)$ (۳)

۷۵- در کدام میدان شکافتگی ترازهای انرژی d بیش‌تر است؟

(۴) مسطح مربعی (D_{2h}) (۳) چهاروجهی (T_d) (۲) مکعبی (O_h) (۱) هشت‌وجهی (O_h)

۷۶- برای کمپلکس $Mabcd$ با ساختار هشت‌وجهی چند ایزومر امکان‌پذیر است؟

۱۵ (۴) ۲۰ (۳) ۳۰ (۲) ۱۰ (۱)

۷۷ - نمونه‌های زیر جزء کدام دسته از ایزومرهاست؟



$\text{bpy} = 2,2'$ -بی‌پیریدین

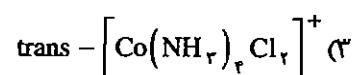
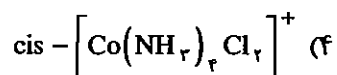
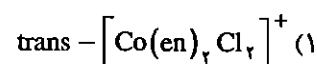
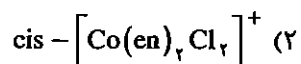
(۴) یونش

(۳) اتصال

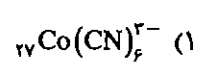
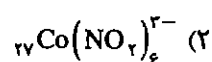
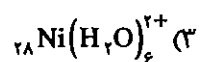
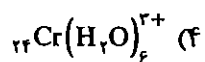
(۲) پلیمریزاسیون

(۱) کوئوردیناسیون

۷۸ - برای کدام ساختار فضایی ایزومری نوری پیش‌بینی می‌شود؟



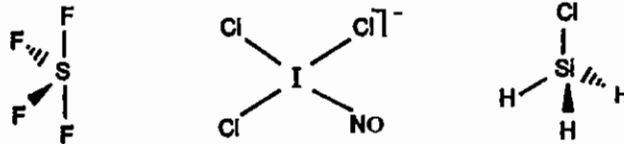
۷۹ - کدام یون کمپلکس زیر تغییرپذیر (Labile) است؟



پاسخ آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۲

۵۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

ساختار گونه های داده شده به صورت زیر است:



گروه این گونه ها به ترتیب C_{2v} ، D_{4h} و C_{2v} است.

۵۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

MnO_4^- چهاروجهی است و چون آرایش الکترونی آن d^0 است هیبرید آن از نوع sd^2 است. در XeF_4 پنج زوج اتم مرکزی وجود دارد و هیبرید آن از نوع dsp^2 است. در $[PtCl_4]^{2-}$ آرایش مسطح مربعی و هیبرید dsp^2 است (در صورت سؤال آزمون به جای sp^2d^2 هیبرید sp^2d^2 نوشته شده است).

۵۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

یون سوپراکسید فرمول O_2^- دارد.

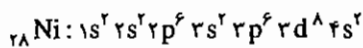
۵۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

تعداد گره ها از رابطه $n-1-1$ به دست می آید برای اوربیتال $4p$ تعداد گره $4-1-1=2$ و برای $3d$ تعداد گره $3-2-1=0$ است.

۵۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

تعداد پیوندهای سه مرکزی - دو الکترونی از جمع جبری اتم های بور و بار گونه به دست می آید. برای $B_3H_8^-$ این تعداد برابر ۲ ($3-1=2$) و برای B_2H_6 و B_3H_8 برابر ۲ و ۴ می باشد.

۶۰ - گزینه ۴ صحیح می باشد.



$$\sigma_{4s} = (1 \times 0.25) + (16 \times 0.15) + 10 \times 1 = 23/95 \Rightarrow Z_{4s}^* = 28 - 23/95 = 4/05$$

$$\sigma_{3d} = (7 \times 0.25) + (18 \times 1) = 20/45 \Rightarrow Z^* = 28 - 20/45 = 7/55$$

۶۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

مولکول هایی که به گروه نقطه ای C_s ، C_n و C_{nv} تعلق دارند قطبی هستند. گروه نقطه ای مولکول های داده شده به ترتیب C_{2v} ، C_{2v} و $D_{\infty h}$ است.

۶۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

در ساختارهای انباشته مکعبی (ccp) و هگزاگونالی (hcp) عدد کوئوردیناسیون ۱۲ است.

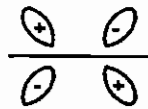
۶۳ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

هرچه پتانسیل یونش کاتیون یعنی نسبت بار به شعاع بیش تر باشد ترکیب کووالانسی تر است. بر این اساس در SnCl_4 چون Sn^{2+} بار بیشتری دارد خصلت کووالانسی زیاد است. بین BeCl_2 و MgCl_2 چون Be^{2+} شعاع کمتری دارد پتانسیل یونش آن بیش تر است و کووالانسی تر می‌باشد.

۶۴ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۶۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

شکل اوربیتال π^* به صورت زیر است:



۶۶ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تعداد ریزحالت‌های آرایش d^2 برابر $10 \times \frac{9}{4} \times \frac{8}{3} = 120$ است.

۶۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۶۸ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

در هر گروه از بالا به پایین Δ_0 افزایش می‌یابد. Δ_0 برابر $\frac{9}{4} \Delta t$ است.

۶۹ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

V^{2+} آرایش d^2 دارد. ترم طیفی یون آزاد d^2 به صورت 3F و 3P است که در میدان به حالت‌های ${}^3T_{1g}$ ، ${}^3T_{2g}$ ، ${}^3A_{2g}$ و ${}^3T_{1g}(P)$ شکافته می‌شوند. یعنی یک حالت پایه و سه حالت برانگیخته داریم که منجر به سه جهش الکترونی زیر می‌شود:

$$\begin{aligned} v_1 &= 8 Dq & {}^3T_{2g} &\leftarrow {}^3T_{1g} \\ v_2 &= 6 Dq + 15 B' & {}^3T_{1g} &\leftarrow {}^3T_{1g} \\ v_3 &= 18 Dq & {}^3T_{2g} &\leftarrow {}^3T_{1g} \\ v_3 - v_1 &= \Delta_0 \end{aligned}$$

۷۰ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

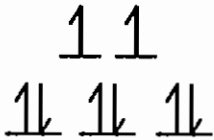
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ آرایش $(t_{2g})^6$ دارد و فاقد الکترون فرد است.

۷۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در MnO_4^- جهش‌های فجاز LMCT وجود دارد.

۷۲- گزینه ۴ صحیح می باشد.

ترم حالت پایه یون آزاد Ni^{2+} با آرایش F, d^8 در میدان O_h به ${}^2T_{1g}$ ، ${}^2T_{2g}$ ، ${}^2A_{1g}$ و ${}^2T_{1g}$ شکافته می شود. حالت پایه در میدان O_h ترم ${}^2A_{1g}$ است:



۷۳- گزینه ۱ صحیح می باشد.

در H_2BCO کربونیل زوج ناپیوندی HOMO ($\sigma_{rs}(C)$) در اختیار اوربیتال خالی اتم B قرار می دهد. چون این زوج ناپیوندی به مقدار بسیار جزئی ضدپیوندی است، سبب می شود پیوند C-O قوی تر شود و ν_{CO} افزایش می یابد (توجه داشته باشید که این وضعیت ضدپیوندی اوربیتال HOMO زمانی در نظر گرفته می شود که اثرات پیوند π - برگشتی وجود نداشته باشد).

۷۴- گزینه ۳ صحیح می باشد.

$Mo(\eta^5-C_5H_5)$ دوازده الکترونی است.

۷۵- گزینه ۴ صحیح می باشد.

در میدان های هشت وجهی، مکعبی و چهاروجهی اوربیتال های d به دو تراز شکافته می شوند ولی در میدان مسطح مربعی اوربیتال های d به چهار تراز شکافته می شوند.

۷۶- گزینه ۲ صحیح می باشد.

بر اساس روش بیلر این گونه ۱۵ دیاستریومر دارد که با توجه به این که همه آنها گروه نقطه ای C_1 دارند و فعال نوری هستند ۱۵ انانتیومر نیز دارند که در مجموع این ترکیب سی ایزومر فضایی دارد.

۷۷- گزینه ۳ صحیح می باشد.

گونه های دو سر دندانه ایزومری اتصال دارند.

۷۸- گزینه ۲ صحیح می باشد.

ترکیب هایی که به گروه نقطه ای C_n و D_n ، T و O تعلق دارند فعال نوری هستند. گزینه های ۱ تا ۴ به ترتیب به گروه های نقطه ای C_{2v} ، D_{2h} ، C_2 ، D_{2h} تعلق دارند.

۷۹- گزینه ۳ صحیح می باشد.

در بین گزینه های داده شده در $Ni(H_2O)_6^{2+}$ واکنش های جاننشینی سریع تر است زیرا در این گونه در سطح e_g الکترون وجود دارد. سایر گونه های داده شده بی اثر هستند. $Ni(H_2O)_6^{2+}$ حد واسط گونه های بی اثر و تغییرپذیر است.

آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۳

۸۰ - گونه‌های شیمیایی SF_6 ، BrF_3 و BF_3 به ترتیب از راست به چپ به کدام گروه نقطه‌ای تعلق دارند؟

- (۱) D_{2h} ، C_{2v} ، T_d (۲) D_{2h} ، C_{2v} ، C_{2v} (۳) D_{2h} ، C_{2v} ، D_{2h} (۴) D_{2h} ، C_{2h} ، T_d

۸۱ - حاصل ضرب کدام اعمال تقارن زیر نادرست است؟

- (۱) $\sigma_{yz} \sigma_{xz} = S_2(z)$ (۲) $i\sigma_{yz} = C_2(z)$ (۳) $C_2(z) \sigma_{xy} = i$ (۴) $C_2(x)C_2(y) = C_2(z)$

۸۲ - ترم طیفی (جمله طیفی) حالت پایه آرایش الکترونی p^2 کدام است؟

- (۱) 2P (۲) 2D (۳) 4P (۴) 4S

۸۳ - بار مؤثر هسته برای الکترون لایه والانس (ظرفیت) به ترتیب در اتم K و یون K^+ به روش اسلیتر کدام است؟

- (۱) $7/75$ ، $2/20$ (۲) $11/25$ ، $16/80$ (۳) $7/75$ ، $2/20$ (۴) $16/80$ ، $11/25$

۸۴ - تعداد حفره‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی حاصل از مکعبی وجوه مرکز پر به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

- (۱) 4 ، 8 (۲) 8 ، 4 (۳) 4 ، 4 (۴) 8 ، 8

۸۵ - درجه سختی در کدام گونه شیمیایی زیر بیش‌تر است؟

- (۱) $12MgO$ (۲) MgS (۳) CaO (۴) CaS

۸۶ - کدام نقص، نقص استوکیومتری است؟

- (۱) فرنکل (۲) کاتیونی (۳) اسکاتکی (۴) پیچشی

۸۷ - شبکه‌های سه بُعدی (بلوری)، به ترتیب از راست به چپ، شامل چند سیستم بلوری و شبکه براوه (شبکه فضایی) است؟

- (۱) 28 ، 7 (۲) 32 ، 7 (۳) 14 ، 7 (۴) 14 ، 32

۸۸ - کدام گونه داده شده نارسا است؟

- (۱) C_8Br (۲) C_8K (۳) گرافیت (۴) الماس

۸۹ - کسر انباشتگی در کدام یک از سیستم‌های زیر کوچک‌تر است؟

- (۱) مکعبی وجوه مرکز پر (۲) مکعبی مرکز پر (۳) مکعبی ساده (۴) انباشته هگزاگونالی

۹۰ - در کدام یک از ترکیب‌های کمپلکس زیر، ممان مغناطیسی اسپینی (تنها) برابر صفر است و قاعده عدد اتمی مؤثر (EAN) درباره آن رعایت شده است؟

- (۱) $[26Fe(NH_3)_6]^{2+}$ (۲) $[27Co(NH_3)_6]^{2+}$ (۳) $23V(CO)_6$ (۴) $[27Co(en)_3]^{2+}$

۹۱ - کدام یک از گونه‌های شیمیایی زیر دارای ایزومری هندسی (سیس یا ترانس) می‌تواند باشد؟

- (۱) $26Fe(CO)_5Ph$ (۲) $[28NiCl_2F_2]^{2-}$ (۳) $28Pt(NH_3)_4Cl_2$ (۴) $28Ni(CO)_4(PPh_3)_2$

۹۲ - کدام گزینه در مورد مقدار OSPE (OSSE) را بر حسب Dq در دو کمپلکس $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ وقتی که یک بار $n = 4$ و بار

دیگر $n = 6$ در نظر گرفته شود، صادق است؟

- (۱) $-2/66$ (۲) $-1/34$ (۳) $-3/66$ (۴) $-8/54$

۹۳ - کدام گزینه درباره نامگذاری بر اساس آیوپاک (IUPAC) برای کمپلکس زیر صحیح است؟ $[\text{Fe}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2][\text{FeBr}_4]$

- (۱) تتراپرموفرات (II) دی کلرو بیس (۲،۲) بی‌پیریدین آهن (III)
 (۲) بیس (۲،۲) بی‌پیریدین دی‌کلرو آهن (III) تتراپرموفرات (III)
 (۳) بیس (۲،۲) بی‌پیریدین دی‌کلرو آهن (II) تتراپرموفرات (III)
 (۴) تتراپرموفرات (III) دی‌کلرو بیس (۲،۲) بی‌پیریدین آهن (III)

۹۴ - کدام یک از گزینه‌های شیمیایی زیر آرایش فضایی هشت‌وجهی نامنظم دارد؟

- (۱) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (۲) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (۳) $[\text{MnF}_6]^{2-}$ (۴) $[\text{CrF}_6]^{3-}$

۹۵ - در کدام یک از گونه‌های شیمیایی زیر ایزومری پیوندی (اتصال یا Linkage) وجود دارد؟

- (۱) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ (۲) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{en})]^{2+}$
 (۳) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)]^{2+}$ (۴) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^{2+}$

۹۶ - شدت نوارهای جذبی در طیف الکترونی کدام گونه شیمیایی زیر بیش تر است؟

- (۱) $[\text{CrO}_4]^{2-}$ (۲) $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)]^{2+}$
 (۳) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (۴) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$

۹۷ - اوربیتال‌های d و p در میدان دو هرمی مثلثی با تقارن (D_{3h}) (از سمت راست به چپ) به چند تراز شکافتگی حاصل

می‌کنند؟

- (۱) ۲، ۳ (۲) ۴، ۲ (۳) هم‌تراز و ۳ (۴) ۳، ۲

۹۸ - تعداد جهش‌های الکترونی ممکن (مجاز از نظر اسپینی) برای یون Cr^{2+} در میدان هشت‌وجهی کدام است؟

- (۱) ۳ (۲) ۴ (۳) ۲ (۴) ۱

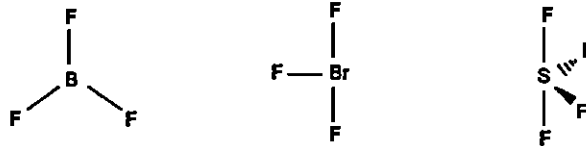
۹۹ - در کمپلکس $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، نماد ترم طیفی حالت پایه کدام است و چند جهش مجاز می‌تواند وجود داشته باشد؟

- (۱) 6F ، ۲ (۲) 6D ، ۲ (۳) 6S و نبود جهش (۴) 6F ، ۴

پاسخ آزمون ورودی دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۳

۸۰ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

ساختار گونه‌های داده شده به صورت زیر است:



گروه نقطه‌ای مولکول‌های فوق از راست به چپ به ترتیب C_{2v} ، C_{2v} و D_{3h} است.

۸۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\sigma_{yz} \sigma_{xz} [x, y, z] = \sigma_{yz} [x, \bar{y}, z] = [\bar{x}, \bar{y}, z] = C_v(z)$$

$$i \sigma_{xy} [x, y, z] = i [x, y, \bar{z}] = [\bar{x}, \bar{y}, z] = C_v(z)$$

$$C_v(z) \sigma_{xy} [x, y, z] = C_v(z) [x, y, \bar{z}] = [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}] = i$$

$$C_v(x) C_v(y) [x, y, z] = C_v(x) [\bar{x}, y, \bar{z}] = [\bar{x}, \bar{y}, z] = C_v(z)$$

۸۲ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

حالت پایه آرایش‌های کاملاً نیمه‌پر نظیر p^2 و d^5 همواره S است.

$$\begin{cases} \sum m_l = L = 0 \\ \sum m_s = S = \frac{2}{2} \end{cases} \Rightarrow 2S + 1 = 2 \Rightarrow {}^1S$$

$$m_l \quad \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ +1 & 0 & -1 \end{matrix}$$

۸۳ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$${}_{11}K: 1s^1 2s^1 2p^1 3s^1 3p^1 4s^1$$

$$\sigma_{rs} = (0 \times 0 / 25) + (1 \times 0 / 15) + 1 \times 1 = 16/8 \quad Z^* = Z - \sigma = 19 - 16/8 = 2/2$$

روی یون K^+ محاسبه به صورت زیر است:

$$\sigma_{rp} = (7 \times 0 / 25) + (1 \times 0 / 15) + 2 = 11/25$$

$$Z^* = 19 - 11/25 = 7/25$$

۸۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در ساختار مکعبی مرکز وجوه پر به تعداد رأس‌ها، یعنی هشت حفره چهاروجهی وجود دارد. تعداد حفره‌های هشت‌وجهی نصف حفره‌های چهاروجهی است.

۸۵ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

هرچه فاصله بین دو یون کم‌تر باشد سختی بیش‌تر است. بین کاتیون‌های داده شده Mg^{2+} کم‌ترین شعاع و بین آنیون‌های داده شده O^{2-} کوچک‌ترین شعاع را دارد.

۸۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

نقص های کاتیونی و آنیونی از نوع استوکیومتری هستند.

۸۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

شبکه سه بعدی هفت سیستم بلوری، ۱۴ شبکه براوه و ۳۲ گروه نقطه ای و ۲۳۰ گروه فضایی دارند.

۸۸ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

الماس نارسانا است.

۸۹ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

شبکه های fcc و hcp انباشته هستند و آرایش bcc (مکعبی مرکز پر) نیمه انباشته است.

۹۰ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

گزینه ۳ صحیح می باشد. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ آرایش $(t_{2g})^6$ دارد که چون الکترون فرد ندارد دیامغناطیس است. Co^{2+} دارای ۶ الکترون ظرفیت است که با ۱۲ الکترونی که ۶ گروه NH_3 به فلز می دهد مجموع الکترون های اطراف فلز به عدد ۱۸ می رسد.

۹۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

گونه های مسطح مربعی ایزومری هندسی دارند. ترکیبات چهاروجهی ایزومری هندسی ندارند.

۹۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} : \text{CFSE}_o = 4(-4Dq_o) + 2(6Dq_o) = -4Dq_o$$

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} : \text{CFSE}_t = 2(-6Dq_t) + 2(6Dq_t) = -6Dq_t$$

$$\text{OSSE} = (\text{CFSE})_o - (\text{CFSE})_t = -4Dq_o - (-6Dq_t) = -4Dq_o + 6\left(\frac{4}{9}Dq_o\right) = -1/34$$

۹۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

عددهای اکسایش معمول آهن به صورت Fe^{+2} و Fe^{+3} است. برای این که جزء سمت چپ کاتیون باشد عدد اکسایش آهن باید +۳ باشد (چون دو Cl^- دارد) بر این اساس جزء کاتیونی بار کلی +۱ دارد و جزء آنیونی باید بار ۱- داشته باشد و با توجه به وجود ۴ Br^- عدد اکسایش آهن در آن نیز باید +۳ باشد. افزون بر این، در نامگذاری ابتدا نام کاتیون و سپس نام آنیون آورده می شود.

۹۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

در $[\text{MnF}_6]^{2-}$ یون Mn^{2+} آرایش d^5 پراسپین دارد و به علت این که در سطح e_g یک الکترون فرد و دو سطح همتراز دارد واپیچش یان - تله نشان می دهد.

۹۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

ایزومری اتصال با لیگاندهای دو سر دندانده دیده می شود. NO_2^- دو سر دندانده است زیرا می تواند از سر O یا N به فلز متصل شود.

۹۶ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

به علت وجود لیگاند π -دهنده O^{2-} در $[CrO_4]^{2-}$ این گونه جهش‌های LMCT نشان می‌دهد. این جهش‌ها مجاز هستند و ϵ بسیار بالای ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ دارند.

۹۷ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

اوربیتال‌های p با توجه به این که p_z در راستای لیگاندهاست و همپوشانی محوری با لیگاندها دارد ولی p_x و p_y همپوشانی جانبی دارند و دو تراز شکافته می‌شوند. شکافتگی اوربیتال‌های d به صورت $(d_{z^2}) (d_{x^2-y^2}, d_{xy}) (d_{xz}, d_{yz})$ است.

۹۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

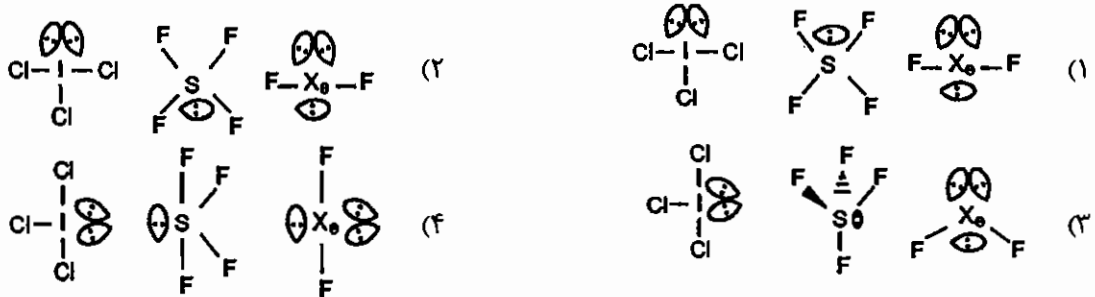
Cr^{2+} آرایش d^2 دارد، که این یون آزاد به ترم‌های 3F و 3P شکافته می‌شود (فقط مجاز اسپینی) ترم 3F در میدان O_h به جمله‌های ${}^3A_{2g}, {}^3T_{2g}, {}^3T_{1g}$ و ترم 3P به جمله ${}^3T_{1g}$ تبدیل می‌شود. بر این اساس می‌توان جهش‌های ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{1g} \leftarrow {}^3T_{1g}, {}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ را انتظار داشت.

۹۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

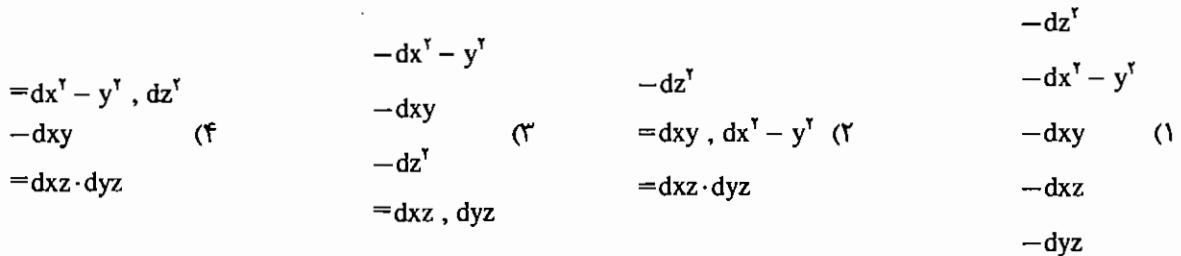
Mn^{2+} آرایش d^5 دارد. این یون آزاد ترم 6S دارد که در میدان هشت‌وجهی به ${}^6A_{1g}$ تبدیل می‌شود و نمی‌تواند جهش اسپین مجاز داشته باشد.

آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۴

۱۰۰ - شکل ساختمانی ترکیبات زیر را ارائه دهید.



۱۰۱ - الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d با ساختار مسطح مربعی کدام است؟



۱۰۲ - ممان مغناطیسی یک کمپلکس چگونه به دست می‌آید؟

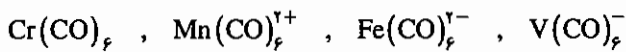
(۱) توسط ترازوی گوی اندازه‌گیری می‌شود.

(۲) توسط ترازوی گوی محاسبه می‌شود (از فرمول $\chi = \frac{C}{T}$ به دست می‌آید).

(۳) هم ممان مغناطیسی و هم مغناطیس‌پذیری اندازه‌گیری می‌شوند با در میان گذاشتن ممان مغناطیسی مغناطیس‌پذیری به دست می‌آید.

(۴) با اندازه‌گیری مغناطیس‌پذیری و از رابطه مغناطیس‌پذیری ممان مغناطیسی محاسبه می‌شود.

۱۰۳ - در کدام یک از نمونه‌های زیر فرکانس کششی پیوند CO از همه ضعیف‌تر است؟



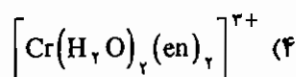
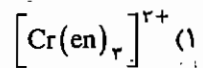
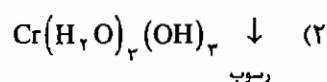
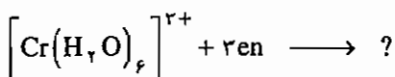
(۱) $Cr(CO)_6$ دارای کمترین و ضعیف‌ترین فرکانس کششی می‌باشد چون مولکول خنثی است.

(۲) $V(CO)_6^-$ دارای ضعیف‌ترین فرکانس کششی می‌باشد چون دارای بار منفی است.

(۳) $Fe(CO)_6^{2-}$ دارای کمترین و ضعیف‌ترین فرکانس کششی است چون حاوی ۲ بار منفی است.

(۴) $Mn(CO)_6^{2+}$ دارای کمترین و ضعیف‌ترین فرکانس است چون ۲ بار مثبت دارد.

۱۰۴ - محصول واکنش زیر را ارائه دهید؟



(۳) واکنش نمی‌دهد.

۱۰۵ - فرق اصلی نظریه میدان لیگاند و نظریه پیوند ظرفیت در چیست؟

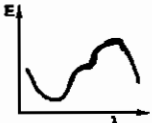
- (۱) در نظریه میدان لیگاند عامل اصلی پیوند نیروی الکتروستاتیکی است ولی در نظریه پیوند ظرفیت از همپوشانی اوربیتال صحبت به عمل می‌آید.
- (۲) در نظریه میدان بلور عمل هیبریداسیون وجود ندارد ولی در نظریه پیوند ظرفیت انجام می‌پذیرد.
- (۳) در نظریه میدان لیگاند اوربیتال d شکافته می‌شود ولی در نظریه پیوند ظرفیت شکافتگی اوربیتال d نداریم.
- (۴) تفاوتی وجود ندارد و نظریه میدان بلور نظریه پیوند ظرفیت را تأیید می‌کند.

۱۰۶ - با استفاده از ماتریس عناصر تقارن $C_{2v}(z)$ ، σ_{yz} و σ_{zx} حاصل ضرب مجموعه‌های زیر را به دست آورید. (در گروه تقارنی C_{2v})

- a) $C_{2v}(z) \times \sigma_{xz}$ ، b) $\sigma_{yz} \times \sigma_{xz}$ ، c) $C_{2v}(z) \times \sigma_{xz} \times \sigma_{yz}$
- | | | | |
|-----------------------|--------------|-------------------|-------------------|
| a = E | a = $C_2(z)$ | a = σ_{xz} | a = σ_{yz} |
| b = σ_{yz} (۴) | b = E (۳) | b = E (۲) | b = $C_2(z)$ (۱) |
| c = $C_2(z)$ | c = C_2 | c = $C_2(z)$ | c = E |

۱۰۷ - بین NH_3 و NF_3 ممان دوقطبی کدام بیشتر است؟ چرا؟

- (۱) ممان دوقطبی NH_3 کوچک‌تر است چون اتصال به اندازه NF_3 قطبی نیست و به علاوه اندازه اتم فلئور از اتم H بزرگتر است.
- (۲) ممان دوقطبی NF_3 از NH_3 کوچک‌تر است به دلیل این که جهت از اتم به F می‌باشد و در NH_3 جهت همسو بودن به سمت اتم دارای ممان دوقطبی بیش‌تری است.
- (۳) تقریباً هر دو ممان کوچک می‌باشد ولی NF_3 به دلیل الکترونگاتیو بودن فلئور قدری ممان مغناطیسی را افزایش می‌دهد.
- (۴) اصلاً ممان دوقطبی ندارند و مولکول‌هایی خنثی ارائه می‌دهند.

۱۰۸ - طیف UV ترکیب $Ti(H_2O)_6^{2+}$ به صورت  می‌باشد. دلیل نامتقارن بودن طیف در چیست؟

- (۱) چون یک الکترون در اوربیتال‌های d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} می‌باشد. باعث به هم خوردن این تراز انرژی می‌گردد و طیف را نامتقارن می‌کند (اثر یان - تلمر).
- (۲) چون لیگاند H_2O یک لیگاند ضعیف می‌باشد و نمی‌تواند روی ترازهای انرژی d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} اثر بگذارد در تراز انرژی تغییری حاصل نمی‌شود و این باعث نامتقارن بودن طیف می‌باشد.
- (۳) از اثر انتقال از d_{xy} به دو تراز دیگر d_{xz} و d_{yz} توسط نور UV باعث نامتقارن شدن پیک می‌شود.
- (۴) از انتقال الکترون به تراز d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ باعث به هم خوردن تراز انرژی و به وجود آمدن اثر یان - تلمر می‌شود.

۱۰۹ - درجه پیوند در یون‌های NO^- ، O_2^{2-} و O_2^+ کدام است؟

- (۱) درجه پیوند در NO^- برابر ۲، درجه پیوند در O_2^- برابر $1\frac{1}{2}$ و درجه پیوند در O_2^+ برابر ۱ می‌باشد.
- (۲) درجه پیوند در NO^- برابر $1\frac{1}{2}$ ، درجه پیوند در O_2^{2-} برابر $\frac{1}{2}$ و درجه پیوند در O_2^+ برابر $1\frac{1}{2}$ می‌باشد.
- (۳) درجه پیوند در NO^- برابر ۲، درجه پیوند در O_2^{2-} برابر ۱ و درجه پیوند در O_2^+ برابر $1\frac{1}{2}$ می‌باشد.
- (۴) درجه پیوند در NO^- برابر $1\frac{1}{2}$ ، درجه پیوند در O_2^- برابر ۲ و درجه پیوند در O_2^+ برابر ۱ می‌باشد.

۱۱۰- تعداد ایزومرهای ترکیبات $[Co(en)Cl_2]^+$ و $[PtCl_2(NH_3)_2]$ و $[Co(NH_3)_5NO_2]$ کدام است؟

- (۱) ایزومر $a=2$ ، ایزومر $b=2$ ، ایزومر $c=2$
 (۲) ایزومر $a=2$ ، ایزومر $b=2$ ، ایزومر $c=2$
 (۳) ایزومر $a=2$ ، ایزومر $b=2$ ، ایزومر $c=1$
 (۴) ایزومر $a=2$ ، ایزومر $b=2$ ، ایزومر $c=1$

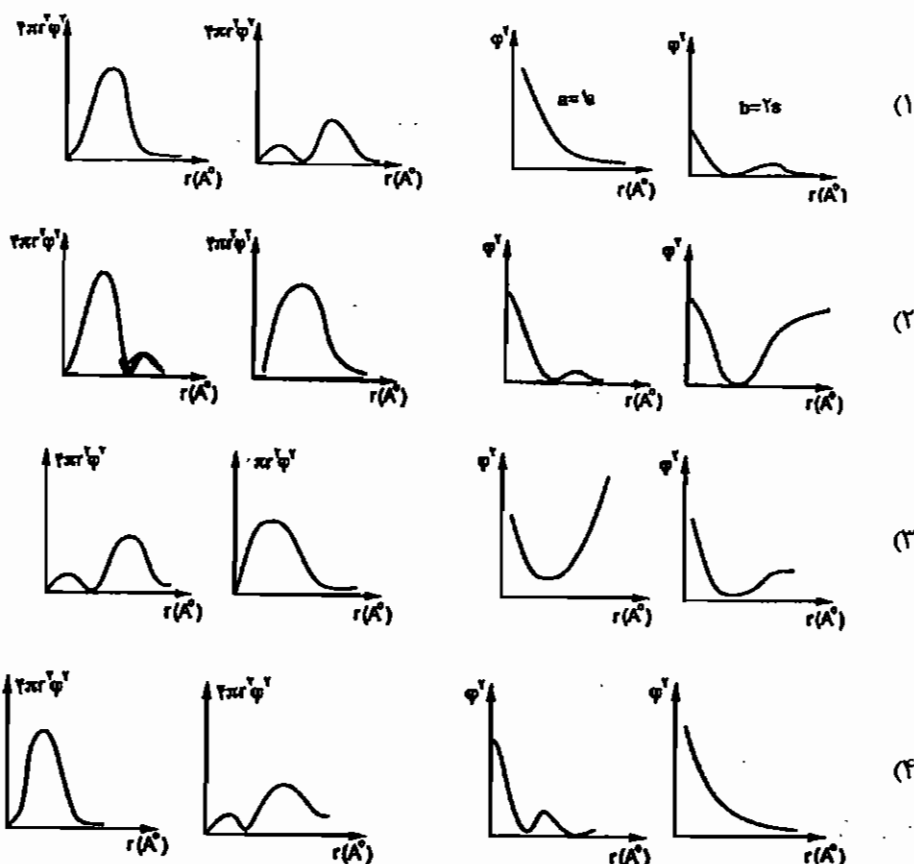
۱۱۱- آرایش الکترونی یک سیستم d^1 را با لیگاند قوی مسطح مربعی تعیین کنید (به ترتیب افزایش انرژی از چپ به راست).

- (۱) $(d_{xy})^1, (d_{xz})^0, (d_{yz})^0, (d_{z^2})^0, (d_{x^2-y^2})^0$
 (۲) $(d_{xz})^1, (d_{yz})^0, (d_{z^2})^0, (d_{xy})^0, (d_{x^2-y^2})^0$
 (۳) $(d_{z^2})^1, (d_{xy})^0, (d_{yz})^0, (d_{x^2-y^2})^0, (d_{xz})^0$
 (۴) $(d_{xz})^1, (d_{xy})^0, (d_{x^2-y^2})^0, (d_{yz})^0, (d_{z^2})^0$

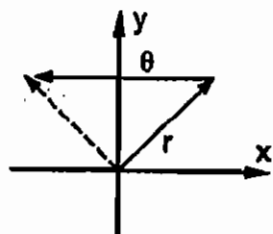
۱۱۲- از ترکیبات سیانور آهن $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ کدام سمی است؟

- (۱) هر دو سمی هستند چون دارای لیگاند CN^- که خود سمی است می‌باشند و دارای ساختمان ۳۵ و ۳۶ الکترونی می‌باشد.
 (۲) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ سمی‌تر است چون آهن دو ظرفیتی احیاءکننده با ۳۶ الکترون دارد.
 (۳) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ سمی‌تر است چون آهن سه ظرفیتی با ۳۵ الکترون دارد.
 (۴) هیچ کدام سمی نیستند چون در هر دو کمپلکس CN^- به صورت لیگاند تشکیل کمپلکس داده‌اند و سمیت ندارند.

۱۱۳- منحنی تابع ψ^2 را برای اوربیتال $b=2s$ و $a=1s$ و منحنی‌های توزیع شعاعی ψ^2 را برای آن‌ها نسبت به $r(A^\circ)$ کدام است؟



۱۱۴ - کدام یک از ماتریس‌های زیر که حاصل ضرب $C_n \times \sigma_n$ می‌باشد نمایش ماتریس S_n است که از شکل زیر به دست می‌آید.



(چرخش به اندازه θ ، محور چرخشی $C_n(z)$.)

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & \cdot \\ \sin \theta & -\cos \theta & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix} \quad (۲) \quad \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & \cdot \\ \cos \theta & \sin \theta & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{bmatrix} \quad (۱)$$

$$\begin{bmatrix} \sin \theta & \cos \theta & \cdot \\ \cos \theta & -\sin \theta & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{bmatrix} \quad (۴) \quad \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & \cdot \\ -\sin \theta & \cos \theta & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{bmatrix} \quad (۳)$$

۱۱۵ - تعداد حالت‌های ریز مجاز برای یک سیستم $\ell = 1$ و $n = 2$ کدام است؟

(۱) ۳۰ حالت ریز برای $\ell = 1$ و $n = 2$ به دست می‌آید.

(۲) ۱۵ حالت ریز برای $\ell = 1$ و $n = 2$ در نظر گرفته می‌شود.

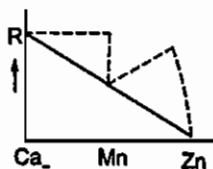
(۳) ۴۵ حالت ریز برای $\ell = 1$ و $n = 2$ به دست می‌آید.

(۴) ۲۵ حالت ریز برای $\ell = 1$ و $n = 2$ حاصل می‌شود.

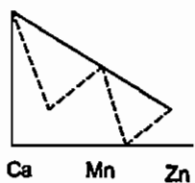
۱۱۶ - منحنی نمایش یونی تجربی و محاسباتی در فلزات واسطه کدام است و چرا این دو بر هم منطبق نیستند (نقطه چین تجربی

است و خط تیره محاسباتی است.)

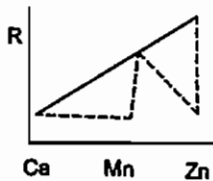
(۱) چون در محاسباتی از ۵ اوربیتال d فقط اوربیتال‌های d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} در نظر گرفته می‌شوند.



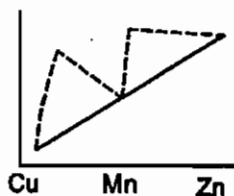
(۲) چون در موقع محاسبات انرژی پایداری میدان لیگاند را به حساب نیاورده‌اند.



(۳) چون در موقع محاسبات انرژی مولکولی و انرژی میدان لیگاند را به حساب نیاورده‌اند.



(۴) چون در محاسبات مولکول را به صورت گازی در نظر می‌گیرند ولی در بلور و تجربی به صورت شبکه است.



۱۱۷ - با اثر دادن میدان مغناطیسی بر روی طیف خط اتمی عنصر سدیم، شاهد چگونه طیفی خواهیم بود و چرا؟

- (۱) یک طیف پهنی که از ده خط درست شده است دیده می‌شود. زیرا ترم‌های S و P در میدان مغناطیسی (طبق اثر زیمان) شکافته می‌شود.
- (۲) یک طیف پهن که از ۱۲ خط درست شده است دیده می‌شود زیرا ترم‌های P به ۴ و ۶ تایی در میدان مغناطیسی شکافته می‌شود و ترم S به دوتایی تبدیل می‌شود.
- (۳) یک طیفی از ۲ خط درست شده و رنگ زرد دارد. یکی انتقال $D_1 - \text{line}$ و دیگری انتقال $D_2 - \text{line}$ می‌باشد.
- (۴) یک طیفی که از ۲ خط درست شده یکی انتقال $s \rightarrow p$ و دیگری نشر آن یعنی $p \rightarrow s$ که رنگ زرد را نشان می‌دهد.

۱۱۸ - ترکیب $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ چه شکل ساختمانی را دارا می‌باشد و چرا؟

- (۱) هشت وجهی نامنظم، چون لیگاند آب لیگاند نسبتاً قوی می‌باشد و شکافتگی بزرگی را در اوربیتال‌های d به وجود می‌آورد که کمپلکس را از حالت هشت‌وجهی منظم خارج می‌کند.
- (۲) هشت‌وجهی نامنظم، چون لیگاند آب یک لیگاند نسبتاً قوی است (از طرف اکسیژن به فلز مس متصل می‌باشد). به علاوه بسیاری از ترکیبات مس مسطح مربع است.
- (۳) هشت‌وجهی منظم، چون H_2O لیگاند نرمی است و به دو سطح انرژی t_{2g} و e_g شکافته می‌شود.
- (۴) هشت‌وجهی نامنظم، کمپلکس t_{2g} و یک سیستم d^1 می‌باشد و به دلیل وجود سه الکترون در اوربیتال e_g ، اثر یان - تلر در آن ظاهر و باعث انحراف از حالت هشت‌وجهی می‌باشد.

۱۱۹ - شرط نوسان در ترکیبات کمپلکس‌ها چیست؟

- (۱) شرط نوسان در ترکیبات معدنی این است که ترکیب فاقد مرکز تقارن باشد.
- (۲) شرط نوسان در ترکیبات کمپلکس‌ها این است که تغییرات قطبش نسبت به زمان $\frac{d\alpha}{dq}$ مخالف صفر باشد.
- (۳) شرط نوسان در ترکیبات کمپلکس این است که تغییرات ممان دوقطبی نسبت به مکان $\frac{d\mu}{dq}$ مخالف صفر باشد.
- (۴) شرط نوسان این است که تغییرات ممان دوقطبی و قطبش نسبت به مکان مساوی صفر باشد.

پاسخ آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۴

۱۰۰ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

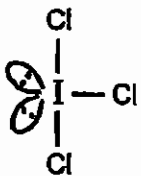
تعداد زوج‌های روی اتم مرکزی به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$\text{تعداد زوج روی اتم مرکزی} = \frac{\text{بار مثبت} - \text{بار منفی} + \text{تعداد گروه‌های متصل به آن (جز S و O)} + \text{شماره اتم مرکزی}}{2}$$

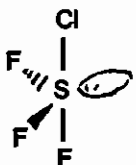
با داشتن تعداد زوج روی اتم مرکزی هیبرید و ساختار منتظم از جدول زیر تعیین می‌شود:

تعداد زوج	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
هیبرید	sp	sp ^۲	sp ^۳	dsp ^۲	d ^۲ sp ^۲	d ^۲ sp ^۳	d ^۲ sp ^۳
ساختار	خطی	مثلثی	چهاروجهی	دوهرمی مثلثی	هشتوجهی	دوهرمی پنج ضلعی	ضدمنشور مربعی

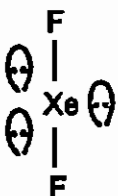
در ساختار دوهرمی مثلثی زوج ناپیوندی در موقعیت استوایی قرار می‌گیرد:



$$\text{ICl}_3 \text{ در اتم مرکزی روی تعداد زوج} = \frac{۷+۳}{۲} = ۵$$



$$\text{SF}_6 \text{ در اتم مرکزی روی تعداد زوج} = \frac{۶+۶}{۲} = ۵$$



$$\text{XeF}_4 \text{ در اتم مرکزی روی تعداد زوج} = \frac{۸+۴}{۲} = ۵$$

۱۰۱ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

الگوی شکافتگی در ساختار مسطح مربعی به صورت $(d_{x^2-y^2})(d_{xy})(d_{z^2})(d_{xz}, d_{yz})$ است.

۱۰۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

٪ تأثیر پذیری مغناطیسی است.

۱۰۳ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

هرچه بار مثبت روی فلز بیش‌تر باشد پیوند π - برگشتی ضعیف‌تر و الکترون کم‌تری وارد π^* کربونیل می‌شود و فرکانس کششی CO افزایش می‌یابد. هرچه بار منفی روی فلز بیش‌تر باشد الکترون بیش‌تری وارد π^* کربونیل می‌شود و ν_{CO} کاهش می‌یابد.

۱۰۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

واکنش گونه‌های کی لیت‌دهنده با یون هگزاکوا به دلیل پایداری ناشی از آنتروپی تا مرحله آخر جانشینی پیش می‌رود.

۱۰۵ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۱۰۶ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

a) $C_v(z) \sigma_{xz} [x, y, z] = C_v(z) [x, \bar{y}, z] = [\bar{x}, y, z] = \sigma_{yz}$

b) $\sigma_{yz} \sigma_{xz} [x, y, z] = \sigma_{yz} [x, \bar{y}, z] = [\bar{x}, \bar{y}, z] = C_v(z)$

c) $C_v(z) \sigma_{xz} \sigma_{yz} [x, y, z] = C_v(z) \sigma_{xz} [\bar{x}, y, z] = C_v(z) [\bar{x}, \bar{y}, z] = [x, y, z] = E$

۱۰۷ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در NF_2 جهت ممان دوقطبی ناشی از پیوند N-F به سمت F است که در جهت مخالف زوج ناپیوندی روی نیتروژن است به همین علت ممان دوقطبی این گونه پایین است.

۱۰۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در $Ti(H_2O)_6^{2+}$ واپیچش یان - تدر از نوع z-in وجود دارد که سبب نامتقارن بودن پیک می‌شود.

۱۰۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

نمودارهای اوربیتال مولکولی NO و O_2 را ببینید.

۱۱۰ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

گونه α می‌تواند ایزومرهای کنفورماسیون مسطح مربعی و چهاروجهی را داشته باشد. گونه b مسطح مربعی است و می‌تواند ایزومری هندسی سیس و ترانس داشته باشد. گونه c شبه هشت وجهی با تقارن C_{2v} است و فقط یک ایزومر دارد.

۱۱۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

بر اساس شکافتگی در میدان مسطح مربعی داریم:

$$(d_{xz}, d_{yz})^2 (d_{z^2})^2 (d_{xy})^2 (d_{x^2-y^2})^2$$

۱۱۲ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ با آرایش d^5 تمایل به حالت پراسپین دارد ولی لیگاند قوی CN^- آن را کم‌اسپین می‌کند. این گونه ۳۵ الکترونی است.

۱۱۳ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۱۱۴ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$S_n = C_n \sigma_h = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & \cdot \\ -\sin \theta & \cos \theta & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & \cdot \\ -\sin \theta & \cos \theta & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix}$$

۱۱۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\left(6 \times \frac{5}{2} = 15 \right)$$

سیستم مورد اشاره شامل اوربیتال‌های $2p$ است که در آرایش $2p^2$ پانزده ریز حالت دارد.

۱۱۶ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

این منحنی یکی از شواهد تجربی شکافتگی اوربیتال‌های d است.

۱۱۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۱۱۸ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

آرایش $(e_g)^2 (t_{2g})^6$ واپیچش یان - تله دارد. چون در سطح e_g تعداد الکترون‌های منفرد کم‌تر از تعداد سطوح هم‌تراز است.

۱۱۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

شرط ثبت ارتعاش کششی متقارن در IR این است که مولکول ممان دوقطبی داشته باشد.

آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۵

۱۲۰ - کدام یک از نمونه‌های زیر دارای تقارن O_h است؟



۱۲۱ - فرق عمده بین نظریه میدان لیگاند و نظریه پیوند ظرفیت در چیست؟

- (۱) در نظریه میدان لیگاند اوربیتال‌های d شکافته می‌شود ولی در نظریه پیوند ظرفیت شکافته نمی‌شود.
- (۲) در نظریه پیوند ظرفیت هیبریداسیون به وقوع می‌پیوندد در صورتی که در تئوری میدان لیگاند هیچ هیبریداسیون به وقوع نمی‌پیوندد.
- (۳) نظریه پیوند ظرفیت به صورت اشتراکی فلز و لیگاند الکترون به شراکت می‌گذارند همین‌طور در نظریه میدان لیگاند و هیچ فرقی از لحاظ اتصالی وجود ندارد.
- (۴) در نظریه میدان لیگاند بر مبنای نیروی الکتروستاتیکی لیگاند و فلز به هم متصل هستند ولی در نظریه پیوند ظرفیت از همپوشانی اوربیتال‌ها صحبت می‌شود.

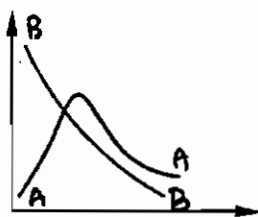
۱۲۲ - علت رنگی بودن کمپلکس‌ها در تقارن O_h کدام است؟

- (۱) به دلیل این‌که فلزات واسطه در کمپلکس‌ها شرکت می‌کنند.
- (۲) به دلیل وجود لیگاند و انتقالات الکترونی درون لیگاند می‌باشد.
- (۳) به دلیل انتقال الکترون از t_{2g} به e_g برگشت آن‌که در محدوده قابل رؤیت قرار دارد.
- (۴) انتقال الکترون از s به p می‌باشد.

۱۲۳ - کدام یک از جمله‌های طیفی (حالت‌های اتمی) زیر مربوط به حالت اتم اکسیژن می‌باشد؟

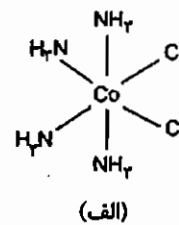
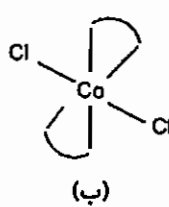
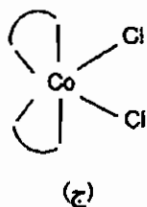
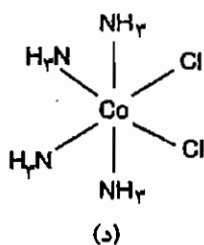


۱۲۴ - کدام یک از نمودارهای زیر نشان‌دهنده خاصیت پارامغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس است؟



- (۱) A آنتی‌فرومغناطیس و B پارامغناطیس
- (۲) A پارامغناطیس و B آنتی‌فرومغناطیس
- (۳) تنها A خاصیت پارامغناطیس را بیان می‌کند.
- (۴) تنها B خاصیت پارامغناطیس را بیان می‌کند.

۱۲۵ - کدام یک از نمونه‌های زیر دارای گروه نقطه‌ای C_2v بوده و فعال نوری است؟



- (۱) فقط (الف) و (ب) دارای فعالیت نوری هستند.
- (۲) فقط (ج) دارای فعالیت نوری می‌باشد.
- (۳) فقط (ب) دارای فعالیت نوری می‌باشد.
- (۴) (ج) و (ب) دارای فعالیت نوری هستند.

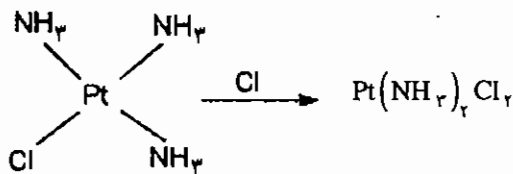
۱۲۶ - یون M^{2+} از فلزات واسطه سری اول در میدان مکعبی بالاترین رقم انرژی پایداری میدان بلور را دارد و در یک میدان هشت‌وجهی قوی و ضعیف خواص مغناطیسی کاملاً متمایز از یکدیگر دارد این یون کدام است؟

Mn (۱) Fe (۲) Cr (۳) Co (۴)

۱۲۷ - کدام یک از فلزات واسطه زیر دارای بزرگ‌ترین انرژی پایداری میدان لیگاند است و کوچک‌ترین شعاع یونی را در حوزه میدان ضعیف Mn, Cr, V, Ti و Sc دارد.

- (۱) Ti و Sc دارای بزرگ‌ترین انرژی پایداری میدان لیگاند و کوچک‌ترین شعاع یونی هستند.
- (۲) Mn دارای بزرگ‌ترین انرژی پایداری لیگاند و کوچک‌ترین شعاع یونی است.
- (۳) V دارای بزرگ‌ترین انرژی پایداری میدان لیگاند و دارای کوچک‌ترین شعاع یونی است.
- (۴) Cr دارای بزرگ‌ترین انرژی پایداری میدان لیگاند و کوچک‌ترین شعاع یونی است.

۱۲۸ - اگر در واکنش استخلافی زیر فقط یکی از آمونیاک‌ها را تعویض کنیم کدام ایزومر حاصل می‌شود و چرا؟

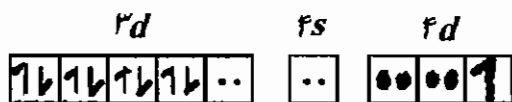


- (۱) فقط ایزومر ترانس حاصل می‌شود و به دلیل اثر افکت ترانس
- (۲) فقط ایزومر ترانس حاصل می‌شود به دلیل اثر فضایی که کلر دارد.
- (۳) فقط ایزومر cis به دلیل اثر NH_3 و اثرپذیری آن با فلز Pt
- (۴) فقط ایزومر cis به دلیل این‌که اثرپذیری (cis-cis) آمونیاک - آمونیاک کم‌تر از کلر - کلر می‌باشد.

۱۲۹ - در یک کمپلکس ML_6 و سیستم d^4 کدام یک از شکل‌های ساختمانی را مشاهده می‌کنید؟

- (الف) اکتادرال O_h (ب) اکتادرال منحرف شده (ج) منشوری (د) مکعبی
- (۱) O_h منظم، هشت‌وجهی منظم چون انتقال الکترونی در سیستم d^4 مشاهده نمی‌شود.
 - (۲) منشوری چون از ۶ مثلث متساوی‌الاضلاع درست شده است.
 - (۳) هشت‌وجهی منحرف شده به دلیل وجود اثر یان تیلر در سیستم d^4
 - (۴) مکعبی چون به صورت چندوجهی ۲:۲:۲ ظاهر می‌شود.

۱۳۰ - شمای اوربیتال زیر معرف کدام یک از هیبریداسیون در یک سیستم ML_4 و $V \cdot B \cdot$ می‌باشد. (نقطه چین الکترون‌های لیگاند می‌باشد.)

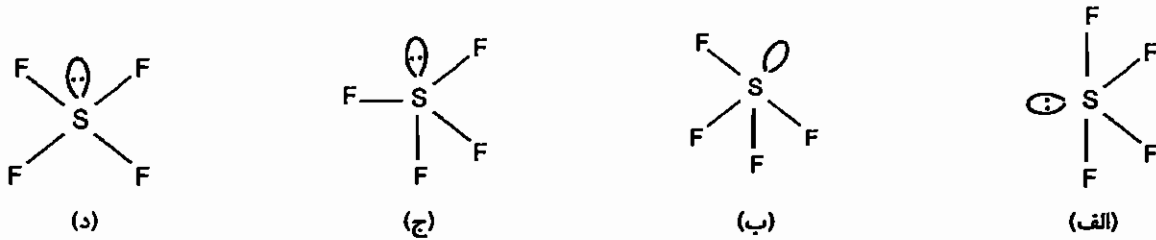


- (۱) معرف یک هیبریداسیون منحرف شده sp^2
- (۲) معرف یک هیبریداسیون dsp^2 و مسطح مربعی
- (۳) معرف هیبریداسیون dsp^2 و دو هرمی مثلثی
- (۴) معرف هیبریداسیون sp^2 و هرم مربعی

۱۳۱ - چگونه می‌توان ممان مغناطیسی را اندازه‌گیری کرد؟

- (۱) ممان مغناطیسی را با ترازوی گوی اندازه‌گیری می‌کنند.
- (۲) ممان مغناطیسی را با اندازه‌گیری الکترون‌های فرد توسط ترازوی گوی اندازه‌گیری می‌کنند.
- (۳) ممان مغناطیسی و مغناطیس‌پذیری را با ترازوی گوی اندازه‌گیری می‌کنند.
- (۴) ممان مغناطیسی را نمی‌توان اندازه‌گیری کرد بلکه محاسبه می‌شود.

۱۳۲ - شکل پایدار مولکول SF_6 کدام است؟



- (۱) پنج ضلعی که فلونئور و جفت الکترون آزاد در یک صفحه قرار گیرند.
 (۲) دو هرمی مثلثی با جفت الکترون آزاد در موقعیت محوری
 (۳) دو هرمی مثلثی با جفت الکترون آزاد در موقعیت استوایی
 (۴) هرم مربعی با جفت الکترون آزاد در موقعیت محوری

۱۳۳ - در مولکول PF_5 چند نوع فلونئور هم‌ارز (در دمای معمولی) وجود دارد؟

- (۱) دو نوع فلونئور هم‌ارز محوری و استوایی وجود دارد.
 (۲) ۵ نوع فلونئور مختلف وجود دارد.
 (۳) یک نوع فلونئور و همه به هم تبدیل می‌شوند.
 (۴) سه نوع فلونئور هم‌ارز در مولکول وجود دارد.

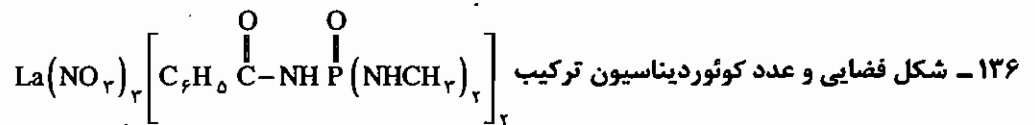
۱۳۴ - شکل فضایی و عدد کوئوردیناسیون مولکول $TiCl_4$ (diars) چیست؟ (ارتوفنیلین بیس (دی فنیل آرسین) = diars)

- (۱) هشت وجهی، ۶
 (۲) دوازده وجهی، ۸
 (۳) دوازده وجهی، ۶
 (۴) دو هرمی با قاعده پنج ضلعی، ۶

۱۳۵ - ماتریس زیر نشان‌دهنده کدام یک از عناصر تقارن می‌باشد؟

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & \cdot \\ -\sin \theta & \cos \theta & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{bmatrix}$$

- (۱) محور چرخشی متعارف C_n
 (۲) محور چرخشی متعارف و نامتعارف $S_n + C_n$
 (۳) محور چرخشی نامتعارف S_n
 (۴) مرکز وارونگی و محور چرخشی $C_n + i$



- (۱) دوازده وجهی دوکلاهی و ۱۰
 (۲) هشت وجهی و ۶
 (۳) دوازده وجهی یک کلاهی و ۶
 (۴) دو هرمی مربعی و ۶

۱۳۷ - گروه نقطه‌ای مولکول SF_6 چیست؟

- (۱) C_{2v}
 (۲) D_{2h}
 (۳) C_s
 (۴) C_{2v}

۱۳۸ - کمپلکس $Co(NH_3)_6NO_2$ چند نوع ایزومر دارد؟

- (۱) یک نوع
 (۲) دو نوع
 (۳) هیچ ایزومری ندارد.
 (۴) چهار نوع ایزومر دارد.

۱۳۹ - طرز شناسایی اکسید آهن مصنوعی به چه صورتی می‌باشد؟

- (۱) با HCl گرم و غلیظ
 (۲) با محلول CN^-
 (۳) با استفاده از H_2SO_4
 (۴) با آب مقطر

پاسخ آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۵

۱۲۰ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$Cr(EN)_3^{2+}$ تقارن D_3 و $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ به علت واپیچش یان - تتر تقارن D_{2h} و کمپلکس $[Pt(CN)_4]^{2-}$ مسطح مربعی نیز تقارن D_{2h} دارد.

۱۲۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۱۲۲ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱۲۳ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$m_l \quad \begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ +1 & 0 & -1 \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} L = \sum m_l = 1 \\ S = 1 \Rightarrow 2S + 1 = 3 \end{array} \right. \Rightarrow {}^3P$$

۱۲۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در گونه‌های آنتی‌فرومغناطیس در دماهای پایین χ زیاد است و با افزایش دما تا دمای نیل χ افزایش و بعد از آن کاهش می‌یابد.

۱۲۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

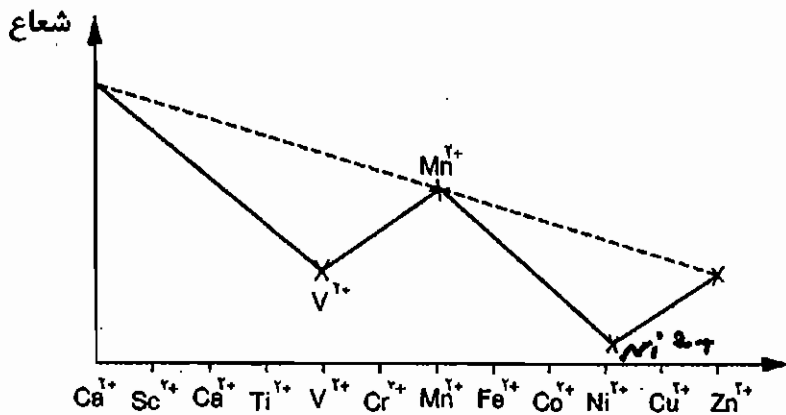
گروه نقطه‌ای گونه‌های (الف) تا (د) به ترتیب D_{2h} ، D_{2h} ، C_2 و C_{2v} است. گروه‌های نقطه‌ای O ، T ، O ، C_n و D_n فعال نوری هستند.

۱۲۶ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

Fe^{2+} در میدان قوی آرایش $t_{2g}^4 e_g^2$ دارد و دیامغناطیس است و در میدان ضعیف آرایش $t_{2g}^4 e_g^2$ دارد و پارامغناطیس است.

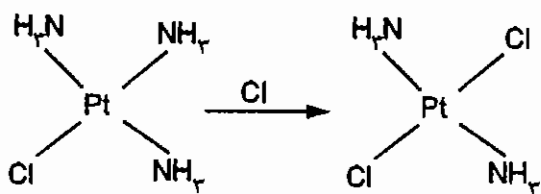
۱۲۷ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

ترتیب شعاع یونی برای یون‌های هگزا اکوا M^{2+} سری اول واسطه به صورت زیر است:



۱۲۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

اثر ترانش Cl از NH_3 بیشتر است.



۱۲۹ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

آرایش الکترونی d^1 و اپیچش یان - تدر دارد.

۱۳۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۳۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۱۳۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۳۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

در PF_5 اتم های F محوری و استوایی وجود دارد.

۱۳۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

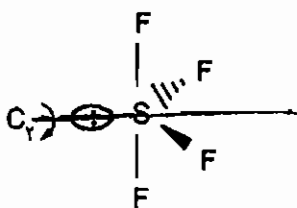
در $TiCl_4$ (diars) عدد کوئوردیناسیون ۸ است و ساختار آن دوازده وجهی است.

۱۳۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۳۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

در لاتانیدها و اکتینیدها به طور معمول عدد کوئوردیناسیون بالاست.

۱۳۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.



۱۳۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

دو ایزومر اتصال نیترو و نیتريتو دارد.

۱۳۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۶

۱۴۰ - کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) مرتبه پیوند در NO^+ مساوی ۳ است.
 (۲) مرتبه پیوند در NO^+ مساوی ۲/۵ است.
 (۳) مرتبه پیوند در NO^+ مساوی ۲ است.
 (۴) مرتبه پیوند در NO^+ قابل محاسبه نیست.

۱۴۱ - کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) پیوندهای با خصلت s بالاتر در یک مولکول دارای طول‌های پیوندی بلندتر است.
 (۲) پیوندهای با خصلت s بالاتر در یک مولکول دارای طول‌های پیوندی کوتاه‌تر است.
 (۳) پیوندهای با خصلت p بالاتر در یک مولکول دارای طول‌های پیوندی کوتاه‌تر است.
 (۴) ارتباطی بین طول پیوند و خصلت s پیوند وجود ندارد.

۱۴۲ - در شکافتگی اوربیتال‌های d در کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای π - پذیر کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) مقدار شکافتگی اوربیتال‌های d افزایش می‌یابد.
 (۲) مقدار شکافتگی اوربیتال‌های d تغییر نمی‌یابد.
 (۳) مقدار شکافتگی اوربیتال‌های d کاهش می‌یابد.
 (۴) همه موارد ذکر شده صحیح هستند.

۱۴۳ - کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) در کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای فسفین اوربیتال‌های π فلز لیگاند نقش‌پذیرنده دارند.
 (۲) در کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای فسفین اوربیتال‌های π^* فلز نقش‌پذیرنده دارند.
 (۳) در کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای فسفین اوربیتال‌های σ^* پیوند P - R نقش‌پذیرنده را دارند.
 (۴) تمام موارد صحیح است.

۱۴۴ - طیف الکترونی MnCl_4^{2-} و MnBr_4^{2-} همانند طیف الکترونی $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ است کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) انتقالات الکترونی MnCl_4^{2-} ، MnBr_4^{2-} اسپین غیرمجاز ولی انتقالات الکترونی $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ اسپین مجاز است.
 (۲) مقدار شدت باندهای جذبی برای MnCl_4^{2-} و MnBr_4^{2-} بالاتر از مورد $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ است.
 (۳) کلیه انتقالات در هر سه مورد d-d اسپین مجازند.
 (۴) ارتباطی بین انتقالات در دو مورد وجود ندارد.

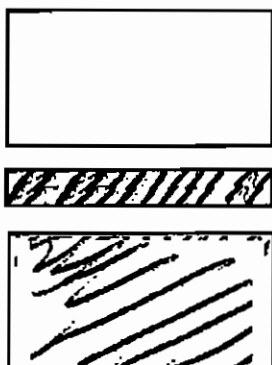
۱۴۵ - مقدار β میزان دافعه‌های بین الکترونی را در یون مرکزی کمپلکس‌های فلزات واسطه نمایش می‌دهد. کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) در کمپلکس‌ها با لیگاندهای π - دهنده مقدار β به واحد نزدیک‌تر است.
 (۲) در مواردی که β به واحد نزدیک‌تر می‌گردد مقدار دافعه الکترون - الکترون ماکزیمم است.
 (۳) در کمپلکس‌ها با لیگاندهای π - پذیر همانند CN، مقدار β به واحد نزدیک‌تر است.
 (۴) هر سه مورد صحیح است.

۱۴۶ - کدام مورد صحیح است؟

- (۱) رنگ یاقوت مربوط به جذب انرژی در انرژی‌های بسیار بالاست.
- (۲) نور لیزر یاقوت از انتقال‌های الکترونی از نوع $\Delta S \neq 0$ حاصل می‌شود.
- (۳) نور لیزر یاقوت از انتقال‌های الکترونی از نوع $\Delta S = 0$ حاصل می‌شود.
- (۴) نور لیزر یاقوت از انتقال‌های الکترونی که انتقالات مجازند بدست می‌آید.

۱۴۷ - ساختار باندهای انرژی نوعی نیم‌هادی در شکل داده شده است کدام یک از موارد زیر صحیح است؟



- (۱) این باندهای انرژی مربوط به نیم‌هادی‌های از نوع n است.
- (۲) این باندهای انرژی مربوط به نیم‌هادی‌های از نوع p و n هر دو است.
- (۳) به هیچ‌یک از نیم‌هادی‌های یاد شده تعلق ندارد.
- (۴) این باندهای انرژی مربوط به نیم‌هادی‌های از نوع p است.

۱۴۸ - کدام مورد صحیح است؟

- (۱) طیف‌های جذبی انتقال بار همیشه در انرژی‌های پائین اتفاق می‌افتد.
- (۲) باندهای انتقال بار و باندهای طیف‌های جذبی معمولاً در انرژی‌های پایین‌تر صورت می‌گیرد.
- (۳) طیف‌های جذبی در میدان‌های لیگاندی قوی در انرژی‌های بالاتر و در منطقه نزدیک به فرابنفش اتفاق می‌افتد.
- (۴) طیف‌های انتقال بار معمولاً دارای شدت‌های بالایی نیستند.

۱۴۹ - گروه نقطه‌ای $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ cis- کدام است؟

- D_{2h} (۴) C_{2v} (۳) D_{2h} (۲) C_{2v} (۱)

۱۵۰ - کدام مورد صحیح است؟

- (۱) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ یک اسپینل از نوع طبیعی است.
- (۲) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ به هر دو صورت می‌تواند وجود داشته باشد.
- (۳) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ دارای ساختار هگزاگونالی است.
- (۴) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ یک اسپینل از نوع معکوس است.

۱۵۱ - از باریم تیتانات که ساختمان آن پرووسکیت است می‌توان یک نیم‌هادی ساخت، کدام مورد صحیح است؟

- (۱) با جایگزین کردن تعدادی از یون‌های باریم به وسیله Ln^{2+}
- (۲) با جایگزین کردن تعدادی از یون‌های باریم به وسیله Ca^{+2}
- (۳) نیم‌هادی ساخته شده از تیتانات باریم همیشه نیمه هادی مثبت است.
- (۴) از تیتانات باریم نمی‌توان نیمه هادی ساخت.

۱۵۲ - از حرارت دادن NiO و مقدار کمی Li₂O در هوا در ۱۲۰۰°C فاز واحدی به فرمول Li_xNi_{1-x}O تشکیل می‌شود کدام

مورد صحیح است؟

- (۱) این ترکیب نیم‌هادی نیست.
- (۲) این ترکیب یک نیم‌هادی از نوع مثبت به فرمول Li_xNi_xNi_{1-2x}O است.
- (۳) این ترکیب یک نیم‌هادی از نوع منفی است.
- (۴) این ترکیب یک نیم‌هادی از نوع پرووسکیت است.

۱۵۳ - فرکانس کششی CO در مجموعه زیر داده شده‌اند:

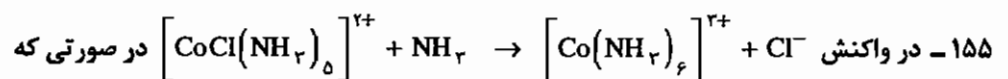
۱۹۴۳	۱۹۳۶	۲۰۶۸	W(CO) ₅ (P-nBu) ₃
۱۹۴۴	۱۹۴۴	۲۰۷۵	W(CO) ₅ (PPh) ₃
۱۹۵۷	۱۹۴۷	۲۰۷۹	W(CO) ₅ [P(OBu) ₃]

کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) ترتیب تغییر قدرت بازی فسفین‌ها به صورت P(n-Bu)₃ < PPh₃ < P(OBu)₃ است.
- (۲) هر چه قدرت بازی فسفین بیشتر باشد به همان اندازه فرکانس ارتعاش CO کمپلکس بالاتر است.
- (۳) قدرت بازی فسفین به ترتیب P(OBu)₃ < PPh₃ < P(n-Bu)₃ است.
- (۴) ارتباطی بین قدرت بازی لیگاند فسفین و فرکانس ارتعاش CO در کمپلکس وجود ندارد.

۱۵۴ - واکنش احیاء Co^{III}_{aq} به وسیله Co^{II} به کندی صورت می‌گیرد علت چیست؟

- (۱) Co^{II} احیاء کننده خوبی نیست.
- (۲) Co^{III} بی‌اثر و Co^{II} فعال است.
- (۳) Co^{II} و Co^{III} هر دو هشت‌وجهی هستند.
- (۴) عامل پل‌دهنده‌ای وجود ندارد تا از طریق آن انتقال الکترون میسر گردد.



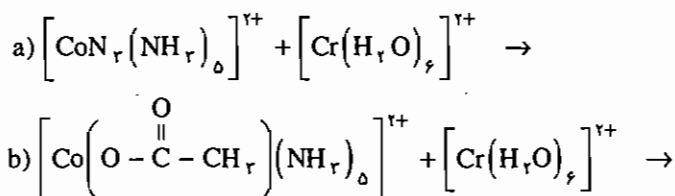
$\left[\text{NH}_3 \right] = 0.2, 0.4 \text{ mol}$, $\left[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5 \right]^{2+} = 0.001$ باشد کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) سرعت با افزایش NH₃ تغییری نمی‌یابد.
- (۲) سرعت با افزایش NH₃ افزایش می‌یابد.
- (۳) سرعت با افزایش NH₃ کاهش می‌یابد.
- (۴) اصولاً واکنشی صورت نمی‌گیرد.

۱۵۶ - محصول هیدرولیز اسیدی ایزومر ترانس $[COXClen_r]^+$ با $X = NCS^-$ محتوی ۲۰ - ۵۰% محصول cis است در حالی

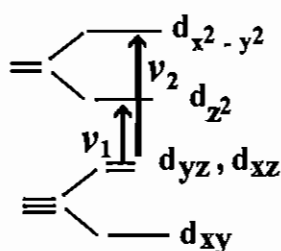
- که با $X = NO_2^-$ محصول، صددرصد ترانس است کدام گزینه صحیح است؟
- (۱) برای $X = NCS^-$ مکانیسم S_{N2} و برای $X = NO_2^-$ مکانیسم S_{N1} است.
 - (۲) برای $X = NCS^-$ مکانیسم S_{N1} و برای $X = NO_2^-$ مکانیسم S_{N2} است.
 - (۳) برای $X = NCS^-$ مکانیسم S_{N1} و برای $X = NO_2^-$ مکانیسم S_{N1} است.
 - (۴) برای $X = NCS^-$ مکانیسم S_{N2} و برای $X = NO_2^-$ مکانیسم S_{N2} است.

۱۵۷ - در مورد سرعت دو واکنش اکسید و احیاء زیر کدام مورد صحیح است؟



- (۱) سرعت مورد a و مورد b با هم یکی است. چون که در هر مورد لیگاند پل دهنده وجود دارد.
- (۲) سرعت برای مورد a بزرگتر از b است چون که ازت دهنده الکترون بهتری است.
- (۳) سرعت برای مورد b بزرگتر از مورد a است چون که N_r^- با توجه به متعامد بودن پیوندهای π به انتقال الکترون کمک می کند.
- (۴) سرعت a و b با هم یکی است زیرا در هر دو مورد Co^{III} بی اثر و Cr^{II} فعال است.

۱۵۸ - در کمپلکس های $M(CO)_6L$ ، تابش دهی v_1 (شکل مقابل) موجب چه تغییری می گردد؟



- (۱) تابش دهی v_1 موجب تغییرپذیری (lability) لیگاند در امتداد z می شود.
- (۲) تابش دهی v_1 موجب تغییرپذیری لیگاند واقع در صفحه xy می شود.
- (۳) تابش دهی v_2 موجب تغییرپذیری لیگاند واقع در امتداد محور z می شود.
- (۴) تابش دهی v_1 و v_2 بهم وابسته اند.

۱۵۹ - عبارت طیفی (Term) برای یون d^v پراسپین در حالت پایه کدام است؟

1F (۴)

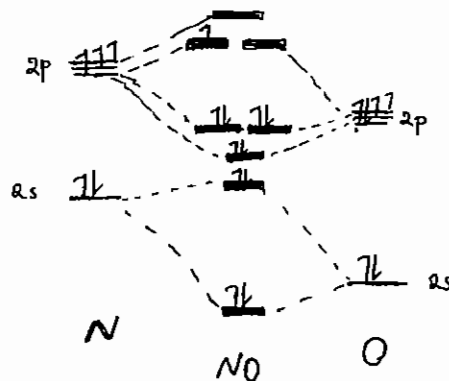
2P (۳)

2F (۲)

2P (۱)

پاسخ آزمون دانشگاه آزاد اسلامی - ورودی ۱۳۸۶

۱۴۰ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
 نمودار اوربیتال مولکولی NO به صورت زیر است:



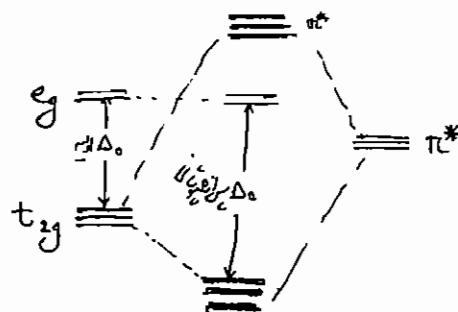
در NO^+ الکترون موجود در بالاترین اوربیتال مولکولی جدا می‌شود و درجه پیوند برابر $\frac{6-4}{2} = 2$ می‌شود.

۱۴۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

هرچه درصد خلصت s بیشتر باشد درجه پیوند بیشتر و طول پیوند کوتاه‌تر است.

۱۴۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در حضور لیگاندهای π -پذیر همپوشانی بین π^* خالی لیگاندها و اوربیتال‌های ناپیوندی t_{2g} امکان‌پذیر می‌شود. در این همپوشانی اوربیتال‌های t_{2g} پایدارتر می‌شوند و Δ_0 افزایش می‌یابد.



۱۴۳ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

مدتها تصور می‌شد که اوربیتال‌های خالی ۲d اتم فسفر به عنوان اوربیتال‌های پذیرنده عمل می‌کنند. بنابراین هرچه گروه‌های متصل به فسفر الکترون‌گاتر باشد، بیشتر الکترون‌ها را از فسفر خارج کرده و در نتیجه فسفر مثبت‌تر می‌شود ولی بهتر می‌تواند الکترون‌های فلز را بپذیرد.

در سال ۱۹۸۵ شکل جدیدی از نحوه ایجاد پیوند در فسفین‌ها ارائه شد. طبق این نظریه اوربیتال پذیرنده اصلی در فسفین‌ها ترکیبی از اوربیتال ۳d و یک اوربیتال σ^* حاصل از پیوند P-R است. در بیشتر موارد، منفی‌تر شدن بار فلز، طول پیوند P-R را افزایش می‌دهد. این مشاهده با ورود چگالی الکترونی اضافه به یک اوربیتال ضدپیوندی P-R مطابقت دارد.

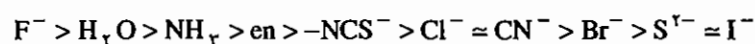
۱۴۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در $MnCl_4^{2-}$ و $MnBr_4^{2-}$ انتقالات بار لیگاند به فلز (LMCT) که شدت جذب بالایی دارند دیده می‌شود. در $Mn(H_2O)_6^{2+}$ انتقال بار وجود ندارد. در هر سه مورد جهش‌های d-d اسپین غیرمجاز هستند.

۱۴۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در یون‌های آزاد دافعه بین الکترونی (B) نسبت به کمپلکس‌ها (B') بیشتر است علت این است که در کمپلکس‌ها فضای بیشتری برای استقرار الکترون‌ها وجود دارد. پارامتر نفلوکس، $\beta = \frac{B'}{B}$ است. هرچه دافعه بین الکترونی در کمپلکس بیشتر باشد B' به B نزدیکتر

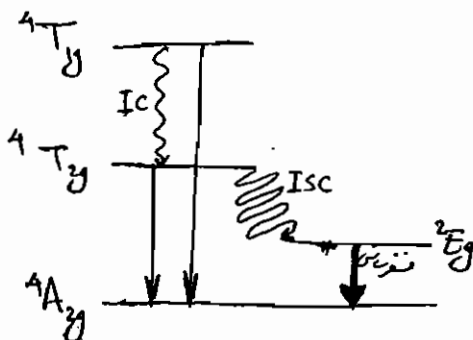
است و مقدار β به واحد نزدیکتر می‌شود. در کمپلکس‌های $[ML_6]^{n+}$ ترتیب B^- به صورت زیر است (سری نفلوکس):



در واقع لیگاندهای قطبش‌پذیرتر مقدار B' کمتری دارند.

۱۴۶ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

یاقوت شامل یون‌های Cr^{3+} در میدان هشت‌وجهی اکسیژن‌های Al_2O_3 است. علت رنگ در یاقوت نشرهای اسپین غیرمجاز فسفرسانس است که در آن $\Delta S \neq 0$ است (${}^2E_g \leftarrow {}^2A_{1g}$)



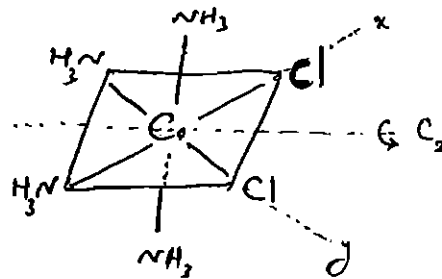
۱۴۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

چون شکاف نوار با گونه‌ای که الکترون بیشتری دارد کاهش داده شده است تیم رسانای مورد نظر از نوع n است.

۱۴۸ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

طیف‌های CT مجاز هستند و شدت‌های بالایی دارند. طیف‌های جذبی در میدان لیگاند قوی در ناحیه فرابنفش یا نزدیک به آن قرار می‌گیرند.

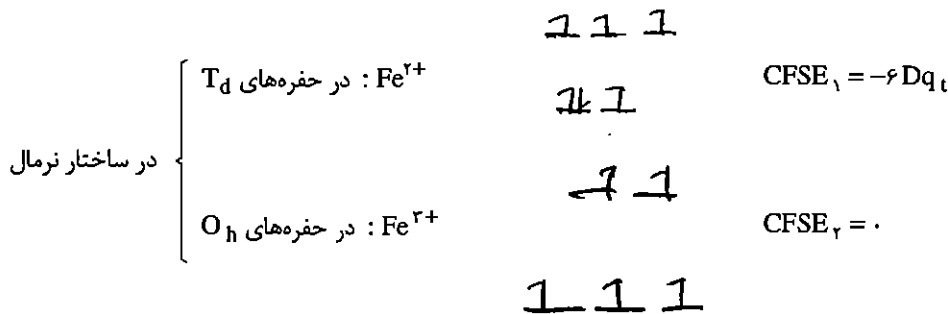
۱۴۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



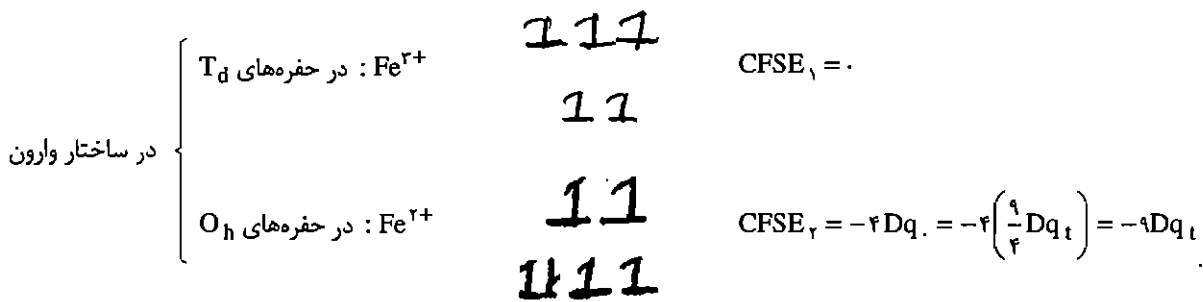
یکی از صفحه‌های σ_v ، صفحه xy است.

۱۵۰ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

Fe_3O_4 ساختار اسپینل وارون دارد. مقادیر CFSE ساختار اسپینل را مشخص می‌کند.



در ساختار نرمال CFSE کل = -۶Dq_t



در ساختار وارون CFSE کل = - $\frac{8}{3}Dq_t$

چون انرژی ساختار وارون کمتر است این ساختار انتخاب می‌شود.

۱۵۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

اگر تعدادی از یون‌های Ba^{2+} در $BaTiO_3$ با Ln^{2+} جای‌جا شوند ساختار $Ln_xBa_{1-x}Ti_{1-x}^{IV}Ti_x^{III}O_3$ به دست می‌آید. این نیمه‌رسانا از نوع n است چون تعدادی از Ti^{2+} به Ti^{3+} تبدیل شده است که الکترون بیشتری دارد.

۱۵۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

در این گونه x اتم Li^+ جایگزین Ni^{2+} شده است. برای خنثی سازی بار در این حالت x اتم Ni^{2+} نیز به Ni^{2+} اکسید می شود (که الکترون کمترین نسبت به فلز اصلی شبکه بلور یعنی Ni^{2+} دارد) و فرمول کلی ترکیب حاصل $\text{Li}_x \text{Ni}_x \text{Ni}_{1-2x} \text{O}$ می شود. این نیم رسانا مثبت است.

۱۵۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

چون $\text{P}(n-\text{Bu})_3$ باز قوی تری است الکترون بیشتری روی مرکز فلزی می ریزد و به همین ترتیب الکترون بیشتری وارد π^* کربونیل می شود و ν_{CO} کاهش می یابد.

۱۵۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

Co^{2+} با آرایش t_{2g}^6 بی اثر است و تمایلی به انجام واکنش ندارد.

۱۵۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

در گونه های هشت وجهی به طور معمول واکنش از مسیر D یا I_h پیش می روند که سرعت این واکنش ها بستگی چندانی به نوع لیگاند وارد شونده ندارند.

۱۵۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۵۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۵۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

تابش دهی ν_1 دانسیته الکترونی در اوربیتال d_{z^2} را افزایش می دهد چون این اوربیتال در راستای لیگاندهای محور z است تغییر پذیری آن ها را افزایش می دهد.

۱۵۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

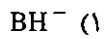
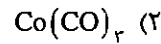
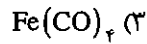
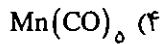
ترم طیفی یون آزاد d^7 به صورت 4F است.

$$m_l \quad \begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum m_l = L = 3 \\ \sum m_s = S = \frac{3}{2} \end{array} \right. \Rightarrow 2S + 1 = 4 \Rightarrow {}^4F$$

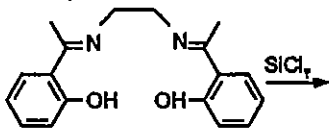
آزمون دانشگاه سراسری - ورودی ۱۳۸۴

(Fe = ۲۶ , Mn = ۲۵ , Co = ۲۷)

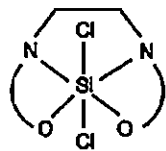
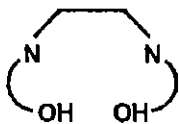
۱۶۰ - گونه شیمیایی مربوط به کدام گزینه با متیلن هم لپ است؟



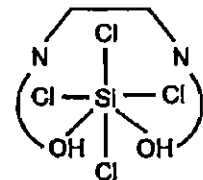
۱۶۱ - محصول سیلیسیم‌دار واکنش زیر کدام است؟



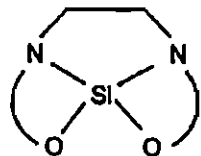
توجه: در گزینه‌ها برای لیگاند علامت اختصاری زیر به کار رفته است:



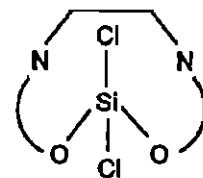
(۲)



(۱)



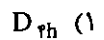
(۴)



(۳)

۱۶۲ - با در نظر گرفتن الگوی شکافتگی اوربیتال‌های d در میدان‌های الکتروستاتیک مختلف در کدام گروه نقطه‌ای اوربیتال d_{z²}

در بالاترین سطح انرژی قرار می‌گیرد؟



۱۶۳ - کمپلکس Fe(phen)_۳^{۲+} در ۵۱۰ nm جذب دارد. این جذب برحسب cm⁻¹ کدام است؟

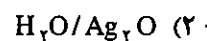
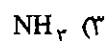
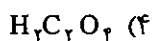
۵۱۰۰۰ (۴)

۲۵۵۰۰ (۳)

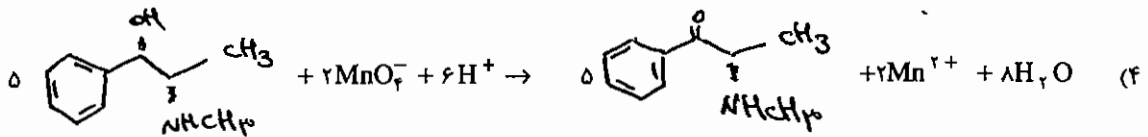
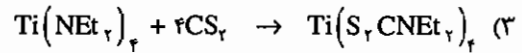
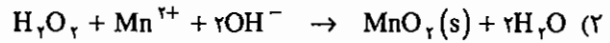
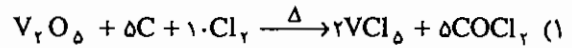
۱۹۶۰۸ (۲)

۵۱۰۰ (۱)

۱۶۴ - برای رسیدن از K_۲(PtCl_۴) به C_۲O_۴Pt(NH_۳)_۲ به کدام ماده شیمیایی نیاز نیست؟

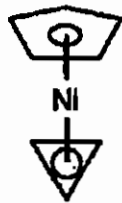


۱۶۵ - کدام واکنش نادرست است؟

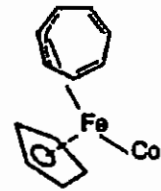


۱۶۶ - در کدام ترکیب یون تروپیلیموم به عنوان لیگاند به کار رفته است؟

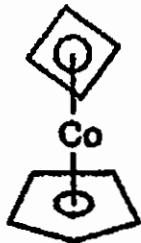
(Cr = ۲۴, Fe = ۲۶, Co = ۲۷, Ni = ۲۸)



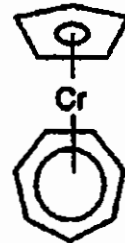
(۲)



(۱)



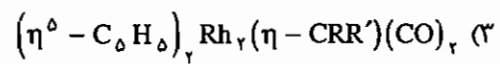
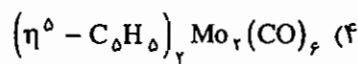
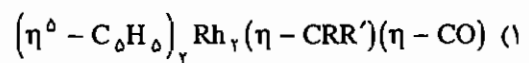
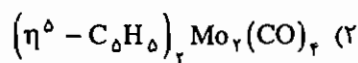
(۴)



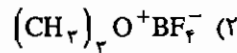
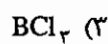
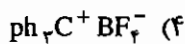
(۳)

(Mo = ۴۲, Rh = ۴۵)

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



۱۶۸ - برای تهیه کاربن از $Cr(CO)_6$ در مرحله اول از کدام واکنشگر استفاده می شود؟



۱۶۹ - چه تعداد از لیگاندهای زیر چهار دندانه است؟

(۲) تریس (۲-آمینو اتیل) آمین

(۱) تری اتیلن تترا آمین

(۴) تریس (۲-دی فنیل آرسینوفنیل) آرسین

(۳) نیتریلوتری استاتو

۱۷۰ - محلول آبی $6H_2O \cdot (NH_4)_2Cu(SO_4)_2$ در غیاب اثریان - تلو در حضور اثریان - تلو به ترتیب از راست به چپ چند

جهش الکترونی $d \rightarrow d$ مجاز از نظر اسپین دارد؟

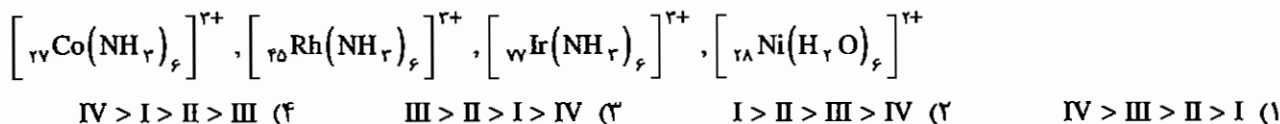
(۴) ۱ و ۳

(۳) ۱ و ۳

(۲) ۱ و ۲

(۱) ۲ و ۱

۱۷۱ - کدام گزینه ترتیب درست سرعت واکنش جانشینی H_2O را در یون کمپلکس‌های زیر نشان می‌دهد؟



۱۷۲ - گونه‌های شیمیایی زیر به ترتیب از راست به چپ به کدام گروه‌های نقطه‌ای تعلق دارند؟

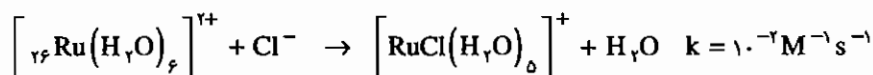
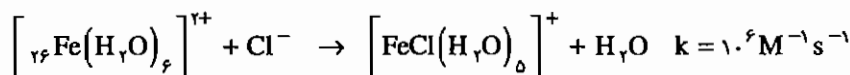


۱۷۳ - بر اساس نظریه میدان بلور یون‌های منفی نسبت به مولکول‌های خنثی میدان‌های لیگاند قوی‌تری ایجاد می‌کنند. ترتیب

کاهش میدان لیگاندهای $CO > H_2O > OH^-$ را چگونه توجیه می‌کنید؟

- (۱) OH^- پذیرنده π قوی و CO دهنده π قوی است. (۲) CO و H_2O هر دو پذیرنده π قوی هستند.
 (۳) H_2O دهنده π قوی و CO پذیرنده π قوی است. (۴) OH^- دهنده π قوی و CO پذیرنده π قوی است.

۱۷۴ - با توجه به ثابت سرعت واکنش‌های زیر عبارت کدام گزینه درست است؟



(۱) $\left[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$ پایدار است. (۲) $\left[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$ تغییرپذیر است.

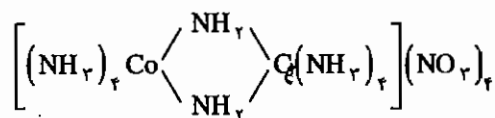
(۳) $\left[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$ تغییرپذیر است. (۴) $\left[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$ ناپایدار است.

۱۷۵ - لیگاند NO_2^- در گونه‌های شیمیایی $\text{Co}(\text{NO}_2)_4$ ، $\left[\text{Au}(\text{NO}_2)_4 \right]^-$ و $\left[\text{Ce}(\text{NO}_2)_6 \right]^{3-}$ به ترتیب از راست به چپ به

صورت چند داندانه عمل می‌کند؟

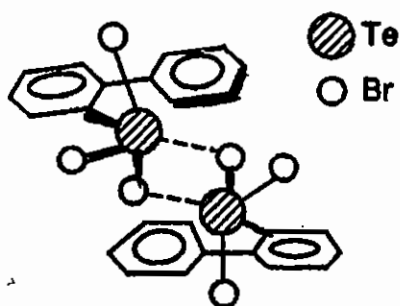
- (۱) در هر سه دو داندانه (۲) دو داندانه، یک داندانه، دو داندانه
 (۳) در هر سه یک داندانه (۴) یک داندانه، یک داندانه، دو داندانه

۱۷۶ - نام کمپلکس زیر طبق روش استوک و با توجه به قاعده‌های ایوپاک کدام است؟



- (۱) دی - μ - آمیدوبیس [تترا آمین کبالت (III)] آنیترات
 (۲) دی - μ - ایمیدوبیس [تترا آمین کبالت (III)] آنیترات
 (۳) دی - μ - آمیدوبیس [تترا آمین کبالت (III)] آنیترات
 (۴) دی - μ - ایمیدوبیس [تترا آمین کبالت (۴+)] آنیترات

۱۷۷ - مولکول دایمر بی-فنیل تلورتری برمید را در نظر بگیرید. حالت اکسایش، عدد کوئوردیناسیون، نوع اوربیتال‌های هیبریدی و آرایش فضایی پیوندها در اطراف اتم تلور به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



(۱) $sp^2 d^2$, ۶, +۴, هشت وجهی

(۲) $sp^2 d$, ۵, +۵, دو هرمی مثلث القاعده

(۳) $sp^2 d^2$, ۵ + ۴, هرم با قاعده مربع

(۴) $sp^2 d^2$, ۶ + ۶, هشت وجهی

۱۷۸ - برای گسستگی جور هسته مولکول O_2 ، ۲۴۹ کیلوژول به ازای هر مول اتم اکسیژن لازم است. انرژی لازم برای گسستگی $IE_1 = 1310 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، $E.A = -141 \text{ kJ mol}^{-1}$ ناچور مولکول O_2 به O^+ و O^- کدام است؟

(۴) +۱۶۶۷ kJ

(۳) +۱۴۱۸ kJ

(۲) -۱۴۱۸ kJ

(۱) -۱۶۶۷ kJ

۱۷۹ - مثل کدام گزینه نیم رسانای نوع p است؟

(۲) سیلیسیم خالص

(۱) سیلیسیم دوپه شده با گالیم

(۴) سیلیسیم دوپه شده با قفسر

(۳) سیلیسیم دوپه شده با کربن

۱۸۰ - ساختار بلور فلز پالادیم مکعبی مرکز وجوه پر است. چند درصد از حجم این سلول واحد به وسیله اتم‌های فلز اشغال شده است؟

(۴) ۷۴%

(۳) ۶۴%

(۲) ۵۴%

(۱) ۵۲%

۱۸۱ - پیوند در ترکیب آب پوشیده گاز رادون $Rn \cdot 6H_2O$ از چه نوع است؟

(۴) کووالانسی کوئوردیناسی

(۳) دو قطبی - دو قطبی

(۱) کووالانسی

۱۸۲ - تعداد هیدروژن‌های یونش‌پذیر در اسیدهای PO_3H_2 و PO_2H_3 به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

(۴) ۲ و ۲

(۳) ۲ و ۲

(۲) ۱ و ۲

(۱) ۲ و ۱

۱۸۳ - گروه نقطه‌ای IF_7O_2 کدام است؟

(۴) D_{rh}

(۳) C_{rh}

(۲) C_{2v}

(۱) C_s

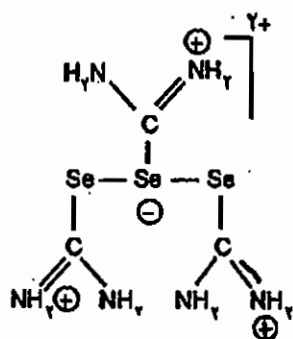
۱۸۴ - در یون زیر تعداد اتم‌های نیتروژن با هیبرید sp^2 و هیبرید sp^3 و تعداد اتم‌های se با هیبرید sp^2 و sp^3 به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

(۲) ۰, ۲, -۲, ۲

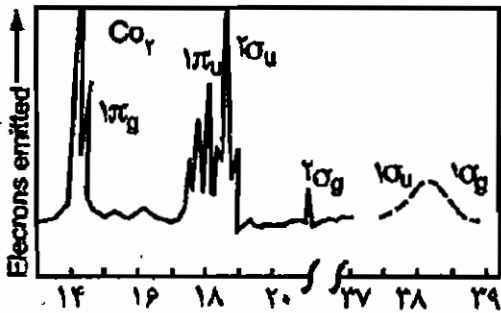
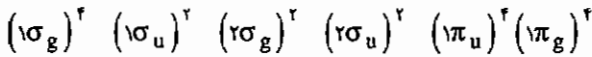
(۱) ۱, ۲, -۲, ۲

(۴) ۱, ۲, -۶, ۰

(۳) ۲, ۰, -۲, ۲



۱۸۵ - طیف فوتوالکترون و آرایش الکترونی مولکول CO_2 به قرار زیر است. عبارت کدام گزینه درست است؟

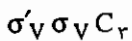


(۱) تنها اوربیتال‌های $1\pi_u$ پیوندی‌اند.

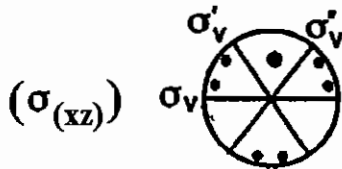
(۲) اوربیتال‌های $2\sigma_g$, $2\sigma_u$ و $1\pi_g$ پیوندی‌اند.

(۳) اوربیتال‌های $1\sigma_g$, $1\sigma_u$ و $1\pi_u$ پیوندی‌اند.

(۴) تنها اوربیتال‌های $1\sigma_g$, $1\sigma_u$ و $1\pi_u$ پیوندی‌اند.



۱۸۶ - با توجه به شکل روبه‌رو حاصل ضرب عمل‌های تقارن زیر برای دایره توپر بزرگ‌تر (*) کدام است؟



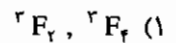
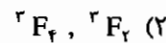
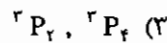
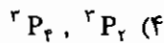
(۱) E

(۲) σ_v

(۳) C_r^2

(۴) σ'_v

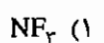
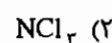
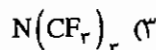
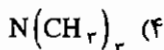
۱۸۷ - طبق قاعده‌های هوند جمله طیفی حالت پایه d^7 و d^8 به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



۱۸۸ - جمله‌های طیفی 3P , 3D و 3S به کدام آرایش الکترونی مربوط است؟



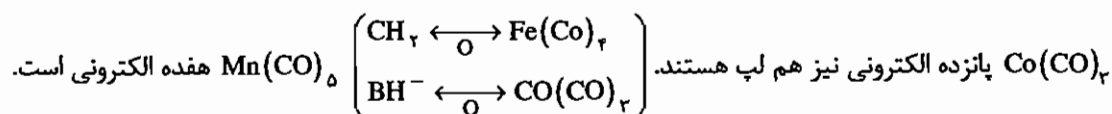
۱۸۹ - ساختار کدام گونه شیمیایی به مسطح نزدیک‌تر است؟



پاسخ آزمون دانشگاه سراسری - ورودی ۱۳۸۴

۱۶۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

در گونه‌های هم لپ تعداد الکترون لازم برای پایدار شدن با هم برابر است. اجزاء عنصرهای اصلی با رسیدن به هشت‌تایی لوپس و گونه‌های آلی فلزی با رسیدن به EAN هجده الکترونی پایدار می‌شوند. CH_2 با شش الکترون، دو الکترون برای پایداری نیاز دارد. $\text{Fe}(\text{CO})_4$ شانزده الکترونی نیز با گرفتن دو الکترون پایدار می‌شود. بنابراین این دو گونه هم لپ هستند. BH^- پنج‌الکترونی، و



۱۶۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

لیگاند مسطح داده شده با از دست دادن دو پروتون (H^+) گروه OH می‌تواند از چهار موقعیت (دو اتم N و دو اتم O) به فلز کوئوردینه شود. دو پروتون توسط دو Cl^- گونه SiCl_4 جدا می‌شود و کمپلکس شش کوئوردینه (عدد کوئوردیناسیون معمول) به دست می‌آید (کمپلکس‌های داده شده در گزینه‌های ۲ و ۴ چهار کوئوردینه هستند).

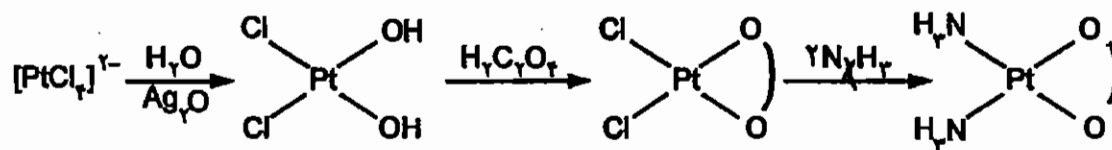
۱۶۲ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

شکافتگی در ML_5 دو هرمی مثلثی به صورت $(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ است.

۱۶۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{51.0 \text{ nm}} \times \frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = 19608 \text{ cm}^{-1}$$

۱۶۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



(OO نشان دهنده $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ است.)

۱۶۵ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

تنها هالید شناخته شده V^{+5} گونه VF_5 است.

۱۶۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

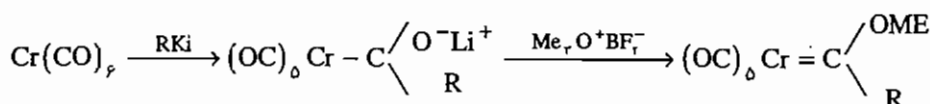
یون تروپیلیم C_7H_7^+ مسطح و آروماتیک است.

۱۶۷ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

دیمر $(\eta^5 - C_5H_5)_2 Mo_2(CO)_4$ با پیوند سه‌گانه فلز - فلز از قاعده EAN تبعیت می‌کند.

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

۱۶۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

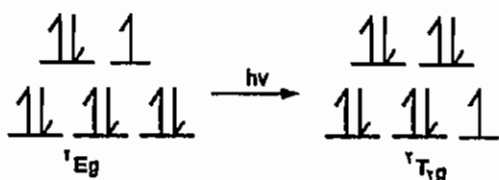


۱۶۹ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

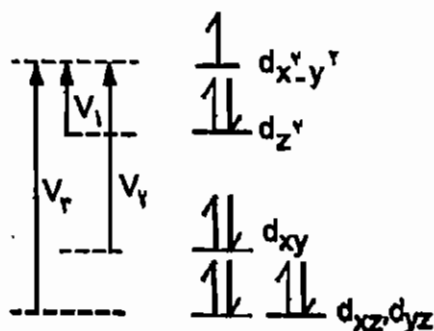
هر چهار لیگاند داده شده چهار دندان هستند.

۱۷۰ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در غیاب اثر یان - تلر Cu^{2+} با آرایش d^9 در میدان O_h فقط یک جهش از ${}^1E_g \leftarrow {}^1T_{2g}$ نشان می‌دهد.

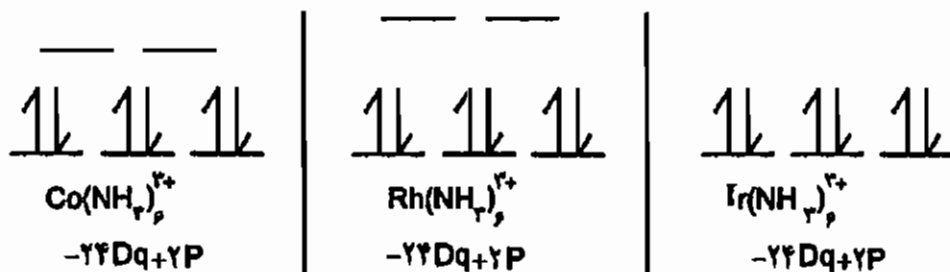


در حضور واپیچش یان - تلر سطوح انرژی به صورت زیر تغییر می‌کند که در نتیجه آن سه جهش امکان پذیر است.



۱۷۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

حد واسط گونه‌های تغییرپذیر و بی‌اثر است ولی سه گونه دیگر که آرایش d^6 کم اسپین دارند بی‌اثر هستند. در $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ گونه‌های بی‌اثر هر چه پایداری بیشتر باشد سرعت واکنش جانشینی کم‌تر است. مقدار CFSE در هر سه گونه $-24Dq + 2P$ است ولی چون مقدار Dq در کمپلکس Ir^{2+} بزرگ‌تر است پایداری میدان بلور در آن بیشتر است و سرعت واکنش جانشینی در آن کم‌تر است.



۱۷۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

در کمپلکس سمت راست محور C_2 از اتم Cr و عمود بر صفحه کاغذ وجود دارد و افزودن بر این صفحه کاغذ تیز σ_h است، بنابراین گروه نقطه‌ای C_{2h} است. دو کمپلکس دیگر افزون بر این عمل‌های تقارنی دو محور C_2 عمود نیز وجود دارند و گروه نقطه‌ای D_{2h} است.

۱۷۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

در گونه‌های π دهنده قوی نظیر OH^- ، Δ_o کوچک ولی در گونه‌های π -پذیر قوی نظیر CO ، Δ_o افزایش می‌یابد.

۱۷۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

ثابت سرعت پارامتر سینتیکی است و به پایداری و ناپایداری مرتبط نیست ثابت سرعت بالای جانشینی در $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ نشان دهنده تغییرپذیر بودن آن است که با آرایش $(e_g)^2 (t_{2g})^4$ آن هم‌خوانی دارد.

۱۷۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

آرایش d^8 میدان قوی تمایل زیادی به ساختار مسطح مربعی نشان می‌دهد. چون Au^{3+} آرایش d^8 دارد در گونه $[\text{Au}(\text{NO}_2)_4]^-$ لیگاند نیترات به صورت یک دندان عمل می‌کند تا ساختار مسطح مربعی به دست آید. در فلزات غیر d^8 سری اول عناصر واسطه پایدارترین عدد اکسایش شش است بر این اساس در $\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ لیگاند نیترات به صورت دو دندان عمل می‌کند. با افزایش اندازه فلز امکان وجود عدد کوئوردیناسیون بالا فراهم می‌شود به همین دلیل در $[\text{Ce}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ نیز NO_2^- به صورت دو دندان عمل می‌کند.

۱۷۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

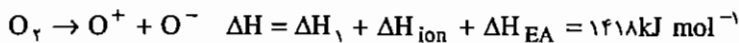
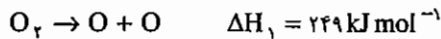
نام NH_4^+ آمیدو است و در انتهای نام فلز در کمپلکس‌های آنیونی لفظ ate^- آورده می‌شود. در گونه داده شده جزء کمپلکس کاتیونی است و نباید در انتهای نام فلز لفظ ate^- آورده می‌شود.

۱۷۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

با توجه به حضور 6Br^- و 2Ar^- هشت بار منفی و دو تلور وجود دارد، بر این اساس عدد اکسایش هر اتم تلوریم $+4$ می‌شود و چون به هر Te پنج لیگاند متصل شده است عدد کوئوردیناسیون پنج است.

۱۷۸ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

بر اساس قانون هس می‌توان نوشت:



۱۷۹ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

اگر به عنصری از گروه چهارم عنصری از گروه سوم اضافه شود حفره ایجاد می‌شود که این حفره مسئول رسانش است. در نتیجه این نوع دوپیکنگ نیم‌رسانای نوع p به دست می‌آید.

۱۸۰ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$r_{\text{Pd}} = \text{قطر وجه مکعب} = \sqrt{2}a \Rightarrow a = \frac{r_{\text{Pd}}}{\sqrt{2}}$$

در سلول واحد تعداد اتم Pd برابر چهار $\left(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \right)$ است.

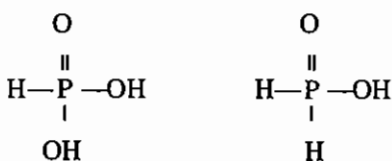
$$\text{درصد فضای اشغال شده} = \frac{\text{حجم اتم‌ها}}{\text{حجم سلول واحد}} \times 100 = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \times r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}} \right)^3} \times 100 = 74\%$$

۱۸۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

Rn گاز نجیب است و پیوند در آن از نوع دو قطبی - دو قطبی القایی است.

۱۸۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

هیدروژن متصل به اکسیژن یونش پذیر است.



۱۸۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

ساختار IF_4O_2 به صورت TBP است و طبق قاعده بنت به صورت زیر است:

۱۸۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

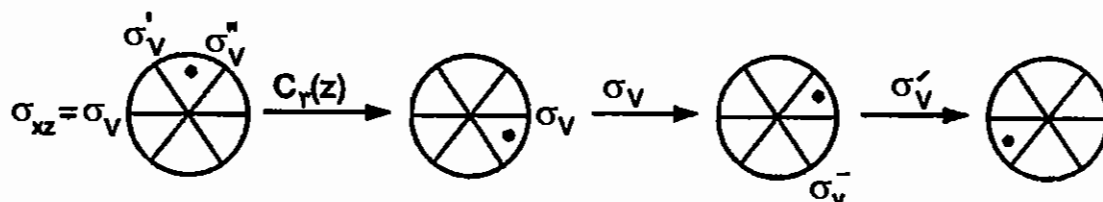
Se عنصری از گروه ششم است و زمانی که با دو گونه پیوند دارد هیبرید آن sp^2 است. Se مرکزی هیبرید dsp^2 دارد.

۱۸۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

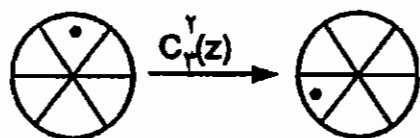
اوربیتال‌های π_g ناپیوندی هستند چون پیک مربوط به آن در طیف فوتو الکترون تیز است. با توجه به ساختار $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ انتظار وجود دو اوربیتال پیوندی σ و دو اوربیتال پیوندی π می‌رود. با توجه به گزینه‌های داده شده، فقط گزینه ۳ درست است.

۱۸۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

چون ضرب تقارنی از راست عمل می کند در حاصل ضرب $C_r(z) \sigma_V \sigma'_V$ ابتدا عمل $C_r(z)$ سپس σ_V و در نهایت σ'_V انجام می شود. این عمل ها را روی نقطه اولیه دنبال می کنیم و در پایان بررسی می کنیم با چه عمل تقارنی به طور مستقیم نقطه اولیه به نقطه انتهایی تبدیل می شود. این عمل تقارنی پاسخ حاصل ضرب است.



حاصل ضرب تقارنی به دست آمده معادل $C_r^2(z)$ است:



۱۸۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

برای آرایش های کمتر از نیمه پر J مینیمم و برای آرایش های بیش تر از نیمه پر J ماکزیمم حالت پایه است.

$$d^2 \Rightarrow {}^2F \begin{cases} L=2 \\ S=1 \end{cases} \Rightarrow J=4, 3, 2, 1, 0 \Rightarrow {}^2F \begin{cases} L=2 \\ S=1 \end{cases}, J=4, 3, 2$$

۱۸۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

در بین ترم های داده شده طبق قواعد هوند حالت پایه 4S است (این مورد فقط با آرایش p^2 همخوانی دارد (سایر آرایش ها امکان چندگانگی ۴، یعنی سه الکترون منفرد را ندارند).

۱۸۹ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

CF_4 به دلیل حجم بیش تر زاویه پیوندی بزرگ تر دارد و به ساختار مسطح نزدیک تر است.

آزمون سراسری - ورودی ۱۳۸۵

۱۹۰ - یون $B_{11}H_{12}^{2-}$ دارای پیوند $\sigma - \pi$ (دو الکترونی - سه مرکزی)، تقارن و ساختار است.

(به ترتیب از راست به چپ)

(۱) $I_h, 10$ بیست وجهی (۲) $I_h, 12$ دوازده وجهی (۳) $I, 14$ بیست و چهار وجهی (۴) $I, 10$ دوازده وجهی

۱۹۱ - همه عبارات زیر در مورد طیف‌های فوتوالکترون اتم‌های هیدروژن و مولکول‌های H_2 صحیح‌اند، به جز:

(۱) طیف فوتوالکترون اتم‌های هیدروژن یک پیک تیز در 13.6eV نشان می‌دهد.

(۲) طیف فوتوالکترون مولکول‌های H_2 یک پیک جذبی تیز نشان می‌دهد.

(۳) طیف فوتوالکترون اتم هیدروژن یک پیک تیز مربوط به $1s^0 + e \rightarrow 1s^1$ نشان می‌دهد.

(۴) طیف فوتوالکترون مولکول‌های H_2 ساختار ظریف نشان می‌دهد.

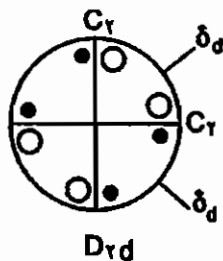
۱۹۲ - بار مؤثر هسته کدام اتم برای آخرین الکترون لایه خارجی با توجه به قاعده اسلیتر بزرگ‌تر است؟

(۱) Ne (۲) Na (۳) Ar (۴) K

۱۹۳ - با افزودن مرکز وارونگی به گروه نقطه‌ای D_{2d} ، کدام گروه نقطه‌ای حاصل می‌شود؟

(۱) D_{2h} (۲) D_{2d}

(۳) D_{2d} (۴) C_{2h}



۱۹۴ - عدد کوئوردیناسیون کاتیون در کدام ساختار بزرگ‌تر است؟

(۱) بلاندری (ZnS) (۲) روتیل (TiO_2) (۳) فلوئوریت (CaF_2) (۴) ورتزیت ($N(SiH_3)_4$)

۱۹۵ - همه گونه‌های شیمیایی زیر دارای همان دو قطبی‌اند، به جز:

(۱) BrF_5 (۲) XeO_2F_2 (۳) $N(CH_3)_3$ (۴) $N(SiH_3)_4$

۱۹۶ - وجود محور دوران C_n و یک محور C_2 عمود بر آن، مولد چند محور C_2 دیگر است؟

(۱) $\frac{n}{2}$ (۲) $n - 1$ (۳) n (۴) $n + 1$

۱۹۷ - کدام مطلب در ارتباط با نظریه اسید و باز سخت و نرم، درست است؟

(۱) اتم عنصرهای سنگین‌تر گروه‌های جدول تناوبی، گونه‌های سخت‌تری‌اند.

(۲) هر چه انرژی الکترونخواهی اتم یا یون، بیش‌تر و انرژی یونش آن کم‌تر باشد، سختی آن بیش‌تر است.

(۳) هر چه تفاوت انرژی HOMO و LUMO در مورد گونه‌ای کم‌تر باشد، قطبش‌پذیری و نرمی آن بیش‌تر است.

(۴) بر اساس قاعده پیرسن، واکنش، $HgI_2 + BeF_2 \rightarrow HgF_2 + BeI_2$ خودبه‌خودی است.

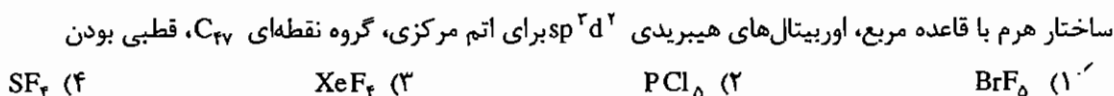
۱۹۸ - مناسب ترین ساختار لوویس برای یون SCN^- کدام است؟



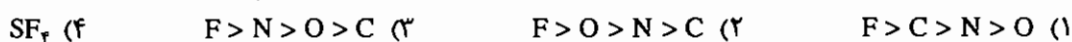
۱۹۹ - ویژگی‌های داده شده زیر در مورد کدام مولکول صادق است؟



۲۰۰ - ویژگی‌های داده شده زیر در مورد کدام مولکول صادق است؟



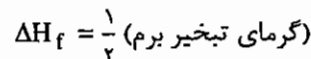
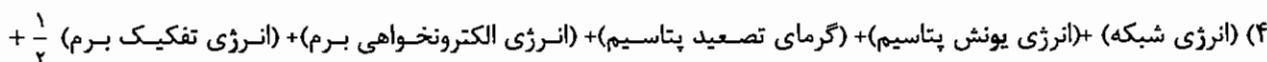
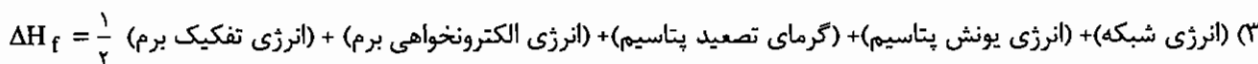
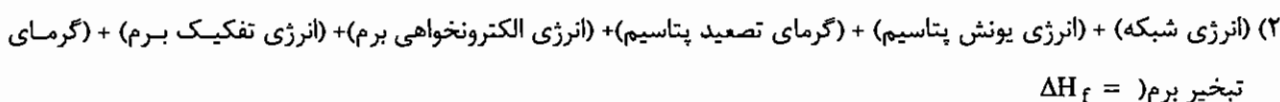
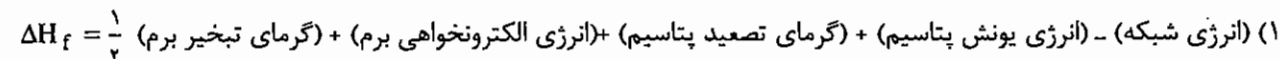
۲۰۱ - ترتیب پتانسیل یونش برای عناصر F, O, N, C چگونه است؟



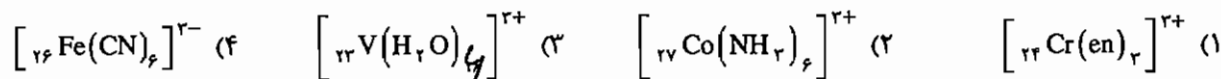
۲۰۲ - تعداد عمل‌های تقارن با فرد و زوج بودن عدد n در محور دوران - انعکاس S_n به ترتیب از راست به چپ کدام است؟



۲۰۳ - آنتالپی تشکیل KBr از واکنش برم و پتاسیم از کدام رابطه به دست می‌آید؟



۲۰۴ - مقدار Δ_o برای کدام کمپلکس از همه بیش تر است؟



۲۰۵ - برای کدام کمپلکس تنها یک ایزومر امکان پذیر است؟ (ترپیریدیل = tpy، بی‌پیریدیل = bpy و پیریدین = py)



۲۰۶ - چندگانگی اسپین برای کدام آرایش الکترونی از همه کم تر است؟

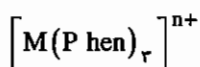


۲۱۷- عبارت کدام گزینه در مورد طول پیوند $C = C$ در نمک زایس درست است؟

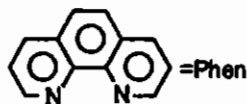
- (۱) با طول پیوند $C = C$ در اتیلن برابر است.
 (۲) از طول پیوند $C = C$ در اتیلن کم تر است.
 (۳) از طول پیوند $C = C$ در اتیلن بیش تر است.
 (۴) طول پیوند $C = C$ در نمک جامد زایس با طول پیوند $C = C$ در مولکول اتیلن قابل مقایسه نیست.

۲۱۸- عبارت کدام گزینه برای محاسبه انرژی پایداری میدان بلور در کمپلکس $[Co(CN)_6]^{3-}$ درست است؟

- (۱) $4Dq + 3p$ (۲) $24Dq + 3p$ (۳) $4Dq$ (۴) $4Dq + p$



۲۱۹- ایزومرهای نوری کدام کمپلکس‌های زیر را می‌توان به آسانی جدا نمود؟



- (۱) Co^{III} , Ti^{II} (۲) Cr^{III} , Ti^{II}
 (۳) Co^{II} , Ti^{II} (۴) Cr^{III} , Co^{III}

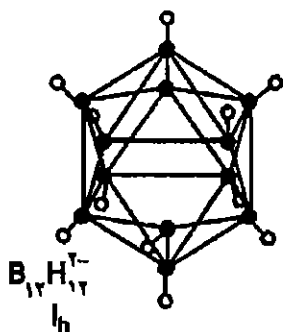
۲۲۰- ترتیب سرعت واکنش PPh_3 با ترکیب‌های (۱) $Cr(CO)_3$, (۲) $Fe(CO)_3$, (۳) $Ni(CO)_3$ کدام است؟

- (۱) $2 > 1 > 3$ (۲) $1 > 2 > 3$ (۳) $3 > 1 > 2$ (۴) $1 > 3 > 2$

پاسخ آزمون سراسری - ورودی ۱۳۸۵

۱۹۰ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تعداد پیوندهای ۲c - ۲e از جمع جبری تعداد اتم‌های بور و بار گونه به دست می‌آید. بنابراین در $B_{12}H_{12}^{2-}$ تعداد این پیوندها $10 (12 - 2 = 10)$ است ساختار $B_{12}H_{12}^{2-}$ بیست‌وجهی است و به گروه نقطه‌ای I_h تعلق دارد.



۱۹۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در طیف‌های فوتوالکترون چنانچه الکترون از اوربیتال ناپیوندی جدا شود پیک مربوط به آن تیز است ولی اگر الکترون از اوربیتال پیوندی با ضد پیوندی برداشته شود درجه پیوند تغییر می‌کند و ساختارهای ظریف ارتعاشی و یا پیک پهن مشاهده می‌شود.

۱۹۲ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

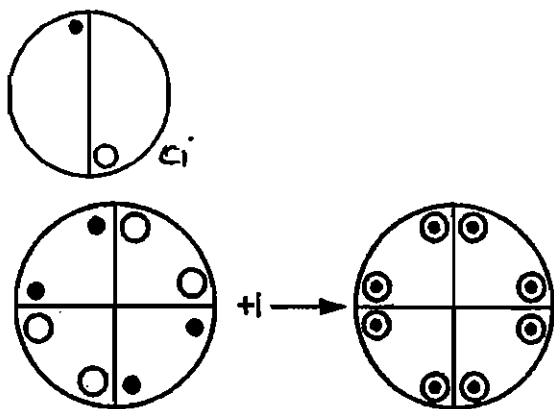
در هر دوره فلزات قلیایی، کم‌ترین مقدار و گازهای نجیب بیش‌ترین مقدار بار مؤثر هسته را نسبت به عنصرهای اصلی دیگر همان دوره دارد. در هر گروه نیز افزایش عدد اتمی عنصرها مقدار بار مؤثر هسته اتم افزایش می‌یابد.

۱۹۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

برای جمع و تفریق عمل‌های تقارنی از تصاویر برجسته نما استفاده می‌شود.

به عبارت دیگر لازمه وجود مرکز تقارن وجود نقاط توپر (+z) و

توخالی (-z) در مقابل یکدیگر است:



تصویر به دست آمده مربوط به گروه نقطه‌ای D_{2h} است.

۱۹۴ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

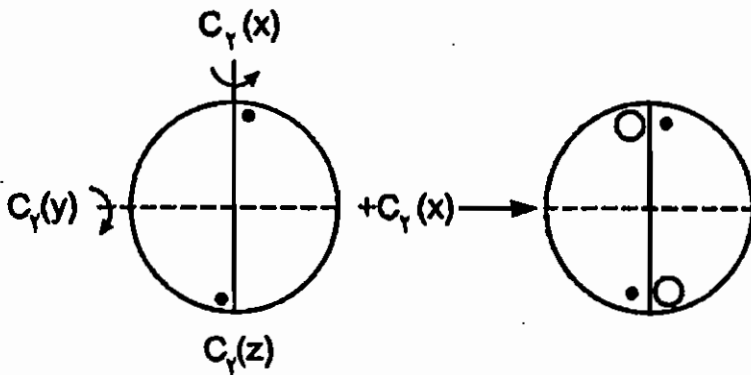
در روی بلاتند عدد کوئوردیناسیون Zn^{2+} برابر ۴، در روتیل عدد کوئوردیناسیون Ti^{4+} برابر ۶ در فلوئوریت عدد کوئوردیناسیون Ca^{2+} برابر هشت و در وورتزیت عدد کوئوردیناسیون Zn^{2+} برابر چهار است.

۱۹۵ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

گونه‌های قطبی به گروه‌های نقطه‌ای C_s , C_n و C_{nv} تعلق دارند. با توجه به شکل هندسی گونه‌های داده شده BrF_6 به گروه نقطه‌ای C_{2v} , C_{2v} , XeO_4F_2 به گروه نقطه‌ای C_{2v} و $N(CH_3)_3$ به گروه نقطه‌ای C_{3v} تعلق دارند. مولکول $N(SiH_3)_3$ به علت وجود پیوند $d\pi - p\pi$ مسطح است و به گروه نقطه‌ای D_{3h} تعلق دارد.

۱۹۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

چنانچه یک محور C_2 عمود بر C_n وجود داشته باشد نشان دهنده وجود $C_2 \perp C_n$ است که با نماد D_n مشخص می شود. به عبارت دیگر اگر یک محور C_2 عمود بر C_n وجود داشته باشد $n - 1$ محور C_2 دیگر خود به خود ایجاد می شود. تولید این محورها را می توان با تصاویر برجسته نما مورد بررسی قرار داد. برای مثال اگر به گروه نقطه‌ای $C_2(z)$ یک محور $C_2(x)$ بزنیم $C_2(y)$ خود به خود ایجاد می شود.



۱۹۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

هر چه اختلاف HOMO و LUMO کم تر باشد پیوند کووالانسی تر و قطبش پذیری بیش تر است.

۱۹۸ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

در ساختار لوپس مناسب هم اتم‌ها هشت تایی دارند، تمرکز بار وجود ندارد و بار منفی روی اتم الکترون گاتیوتر است.

$$[\ddot{S} = C = \ddot{N}]^-$$

$$N \text{ بار قراردادی} : 5 - 4 - \frac{4}{2} = -1$$

$$S \text{ بار قراردادی} : 6 - 4 - \frac{4}{2} = 0$$

۱۹۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$Br \text{ تعداد زوج روی} = \frac{7+5}{2} = 6$$

شش زوج روی اتم مرکزی با هیبرید $d^1 sp^3$ همخوانی دارد و چون فقط پنج اتم به اتم مرکزی متصل است، یک زوج غیرپیوندی در ساختار هشت وجهی وجود دارد که شکل هندسی مولکول را به هرم مربعی تبدیل می کند که گروه نقطه‌ای آن C_{2v} است، (گروه‌های C_{nv} قطبی هستند).

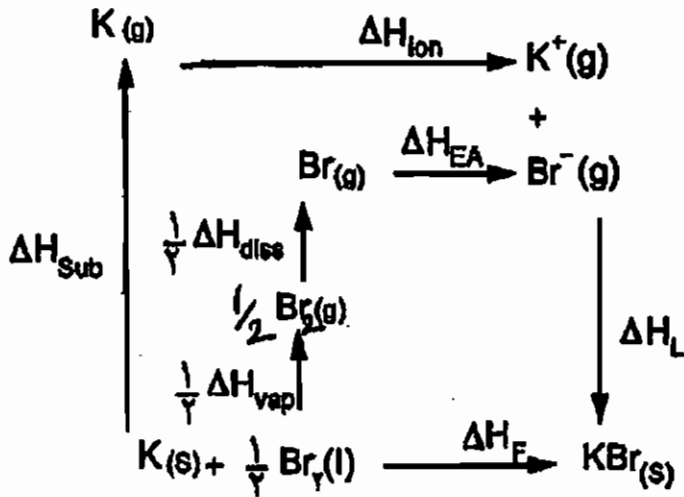
۲۰۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

انرژی یونش N به دلیل پایداری آرایش نیمه پر p^2 بیش تر از O است.

۲۰۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

S_n با n فرد هم ارز C_{nh} است و $2n$ عمل تقارن دارد. S_n با n زوج n عمل تقارن دارد.

۲۰۴ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



بر اساس قانون هس می‌توان نوشت:

$$\Delta H_f = \Delta H_{sub} + \Delta H_{ion} + \frac{1}{2}\Delta H_{vap} + \frac{1}{2}\Delta H_{diss} + \Delta H_{EA} + \Delta H_L$$

۲۰۴ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

CN^- لیگاند بسیار قوی است و همراه با CO در صدر سری اسپکتروشیمیایی قرار دارد.

۲۰۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

Tpy لیگاند سه دندانده مسطح است و به دلیل مسطح بودن نمی‌تواند در موقعیت fac (وجهی) قرار گیرد. $Ru(py)_3Cl_3$ دو ایزومر

fac و mer دارد. کمپلکس $[Ru(bpy)_3Cl_3]^+$ دو ایزومر سیس و ترانس دارد. $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ شامل دو ایزومر نوری Δ و Λ است.

۲۰۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

هر چه تعداد الکترون منفرد کم‌تر باشد چندگانگی $(2S + 1)$ کم‌تر است.

۲۰۶ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

آرایش‌های d^1, d^6, d^7, d^8 ترم حالت پایه D دارند. Ti^{2+} آرایش d^2 , V^{2+} آرایش d^3 , Mn^{2+} آرایش d^5 , Fe^{2+} آرایش d^6 , Co^{2+} آرایش d^7 , Cu^{2+} آرایش d^9 دارد.

۲۰۸ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

واپس‌پیش‌یابی - تله ناشی از سطح e_g بسیار مشهودتر است. Cu^{2+} آرایش $(t_{2g})^6 (e_g)^1$ و Mn^{2+} آرایش $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ دارد.

۲۱۶ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

گونه $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ نوزده الکترونی است:

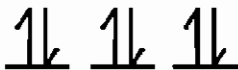
$$(2 \times 5) [2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)] (+9(\text{Co})) = 19$$

۲۱۶/ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در نمک زایس $[\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ به علت پیوند π -برگشتی الکترون وارد π^* اتیلن می‌شود و سبب می‌شود درجه پیوند در اتیلن کاهش یابد و در نتیجه طول پیوند آن افزایش یابد.

۲۱۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

CN^- لیگاند بسیار قوی است و $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ کم‌اسپین است:



$$\text{CFSE} = -24 Dq + 2p$$

چون در d^6 پراسپین یک اوربیتال زوج شده وجود دارد و تعداد P در کم اسپین از اختلاف تعداد اوربیتال‌های زوج شده در حالت کم اسپین و پراسپین به دست می‌آید تعداد 2P درست است.

۲۱۸ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

چون کمپلکس‌های Cr^{III} و Co^{III} پایداری زیادی دارند CFSE آن‌ها زیاد است) ایزومرهای نوری آن‌ها قابل جداسازی هستند.

۲۱۹ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

منابع و ماخذ

۱- شیمی معدنی ۲، جلد اول و دوم، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تربیت معلم، دکتر آقا بزرگ، دکتر یوسفی، دکتر نفیسی

۲- شیمی آلی فلزی اسپسارد و میسلر، انتشارات تکرنگ، ترجمه دکتر یوسفی، کریمی

۳- خلاصه مباحث اساسی کارشناسی ارشد شیمی معدنی، انتشارات پردازش، یوسفی، مولایی

۴- تست‌های کارشناسی ارشد شیمی معدنی انتشارات پردازش، محمد یوسفی

۵- مبانی شیمی معدنی کاتن، ویلکینسون، گاوس، ترجمه عابدینی، فرهنگی، انتشارات مرکز نشر دانشگاهی

5. Physical Inorganic Chemistry S.F.A Kettle

۶- گزیده شیمی معدنی ۱، نشر علوم دانشگاهی، صفری، محمد پورامینی

۷- نظریه گروه و تقارن در شیمی، کاتن، ترجمه صفری، زاهدی

8. Inorganic Chemistry, D.F. Shriver, Second Edition, oxford

9. The Concept of Inorganic Chemistry, Douglass, Alexander

