

[www.salampnu.com](http://www.salampnu.com)

## سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

[www.salampnu.com](http://www.salampnu.com)



دانشگاه پیام نور

عنوان درس : شیمی معدنی ۲

تعداد واحد : ۴ واحد

منبع : شیمی معدنی ۲ (رشته شیمی)

مؤلف : دکتر محمد حکیمی

تهیه کننده : دکتر محمد حکیمی

فصل ۱	مقدمه
فصل ۲	نامگذاری کمپلکس های فلزی
فصل ۳	نظریه های مربوط به ترکیبات کوئوردیناسیون (I)
فصل ۴	نظریه های مربوط به ترکیبات کوئوردیناسیون (II)
فصل ۵	خصوصیات طیفی و مغناطیسی کمپلکس های فلزی
فصل ۶	پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون
فصل ۷	کیلیت ها
فصل ۸	ایزومری در کمپلکس های فلزی
فصل ۹	واکنش های کمپلکس های فلزی (I)
فصل ۱۰	واکنش های کمپلکس های فلزی (II)
فصل ۱۱	شیمی توصیفی عناصر واسطه
فصل ۱۲	کاربردهای ترکیبات کوئوردیناسیون

## فصل اول: مقدمه

### اهداف کلی:

- آشنایی با ترکیبات کوئوردیناسیون و ساختار آنها
- تعیین عدد کوئوردیناسیون و عدد اکسیداسیون در کمپلکس ها
- بررسی ویژگیهای ترکیبات کوئوردیناسیون
- بررسی انواع لیگند ها

## معرفی ترکیبات کوئوردیناسیون:

ترکیبات کوئوردیناسیون ، ترکیبی از یک فلز و تعداد معینی از گونه ها (یون یا مولکول) به نام لیگند می باشند. مثال:



این ترکیب از واکنش محلول آهن (II) سولفات با محلول پتاسیم سیانید تشکیل می شود:



پیوند میان فلز و لیگندها از نوع کووالانسی یک جانبه (Coordination Covalent) است.

تعداد پیوندهای کوئوردیناسیون میان لیگندها و اتم مرکزی ، عدد کوئوردیناسیون نام دارد.

عدد کوئوردیناسیون و عدد اکسایش تعدادی از یونهای فلزی در کمپلکس ها:

کمپلکس	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
عدد کوئوردیناسیون	6	5	4	2
عدد اکسایش	+3 (III)	0	+2 (II)	+1 (I)

## ویژگیهای ترکیبات کوئوردیناسیون:

۱- انواع مختلف کاتیونی ، آنیونی یا خنثی دارند. مثال:



۲- لیگندها می توانند مولکول های خنثی یا آنیون باشند.

۳- تشکیل ترکیب کمپلکس باعث پایداری حالت اکسایش گونه فلزی می شود.

۴- تشکیل کمپلکس همراه با تغییر رنگ شدید است. مثال:



زرد



قرمز خونی

۵- ساختار مولکول ها یا یون ها وابسته به تعداد لیگندها است.

۶- کمپلکس ممکن است دیامغناطیس یا پارامغناطیس باشد.

۷- از انحلال کمپلکسها در آب ، یون- کمپلکس تشکیل می شود:



۸- انحلال پذیری کمپلکس ها ، متفاوت است.

## انواع لیگندها:

(۱) لیگندهای تک دندانه:

لیگندهایی که یک اتم کوئوردینه دهنده دارند.

$F^-$	فلوئورو
$Cl^-$	کلرو
$Br^-$	برمو
$I^-$	یدو
$OH^-$	هیدروکسو
$CN^-$	سیانو
$O^{2-}$	اکسو
$SO_4^{2-}$	سولفاتو
$S_2O_3^{2-}$	تیوسولفاتو
$NO_2^-$	نیترو
$ONO^-$	نیتريتو
$SCN^-$	تیوسیاناتو
$NCS^-$	ایزوتیوسیاناتو
$NO_3^-$	نیتراتو
$N_3^-$	آزیدو
$CH_3COO^-$	استاتو
$H^-$	هیدریدو

$H_2O$	آکوا
$NH_3$	آمین
$CO$	کربونیل
$NO$	نیتروزیل
$CH_3NH_2$	متیل آمین
$C_5H_5N$	پیریدین
$PPh_3$	تری فنیل فسفین
$NH_2NH_2$	هیدرازین
$Et_2O$	دی اتیل اتر

لیگندهای تک دندانه خنثی

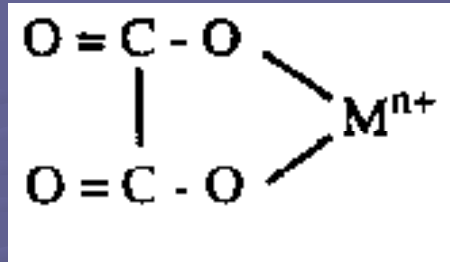
لیگندهای تک دندانه آنیونی



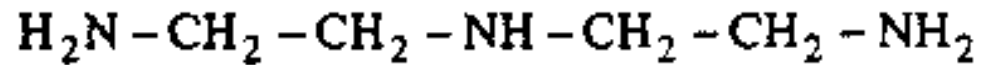
## انواع لیگندها:

(۲) لیگندهای چند دندانه:

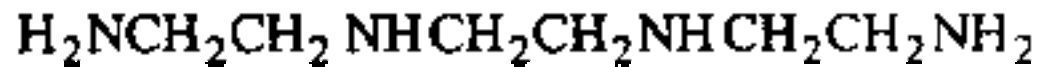
لیگندهایی که چند اتم کوئوردینه دهنده دارند.



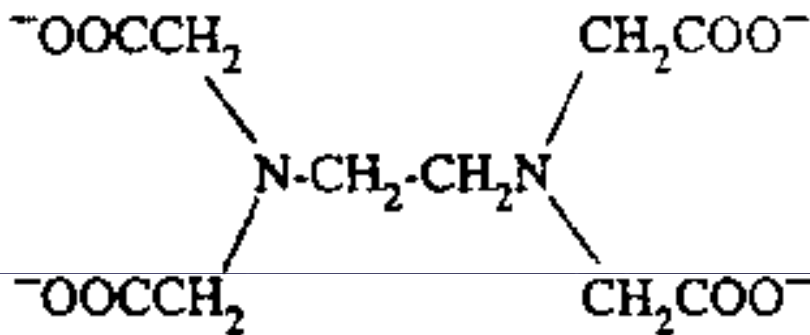
تشکیل کیلیت توسط لیگند دودندانه اگرزالات



دی اتیلن تری آمین



تری اتیلن تترا آمین



اتیلن دی آمین تترااستیک اسید

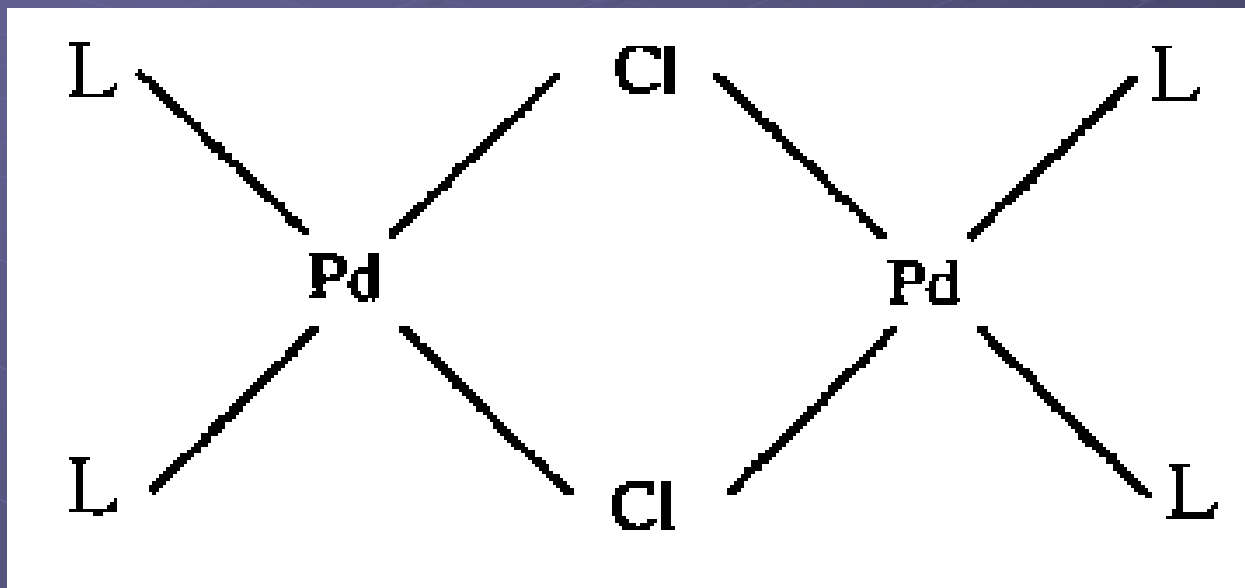
برخی از لیگندهای چند دندانه:

فرمول	نام لیگاند	تعداد دندانه
$\text{CO}_3^{2-}$	کربناتو	2
$(\text{COO}^-)_2$	اگزالاتو	2
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$	گلايسیناتو	2
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\underset{\text{O}^-}{\text{C}}-\text{CH}_3$	استیل استوناتو	2
$\text{CH}_3-\underset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-\text{OH}$	دی متیل گلی اکسیماتو	2
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{O}-$		
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	دی پیریدیل	2
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	اتیلن دی آمین	2
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	دی اتیلن تری آمین	3
$\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	۲،۲،۲ - ترپیریدین	3
$\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_3$	نیتریلو تری استاتو	4
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	تری اتیلن تترا آمین	4
$(^- \text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{COO}^-$	اتیلن دی آمین تری استاتو	5
$(^- \text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$	اتیلن دی آمین تترا استاتو	6

## انواع لیگندها:

(۳) لیگندهای پل ساز:

لیگندهایی که همزمان با دو یا چند اتم فلزی پیوند می دهند.



## انواع لیگندها:

(۴) لیگندهای دوسردنانه ای:

لیگندهایی که در کمپلکس های مختلف ، اتم های مختلفی را در کوئوردیناسیون شرکت می دهد.

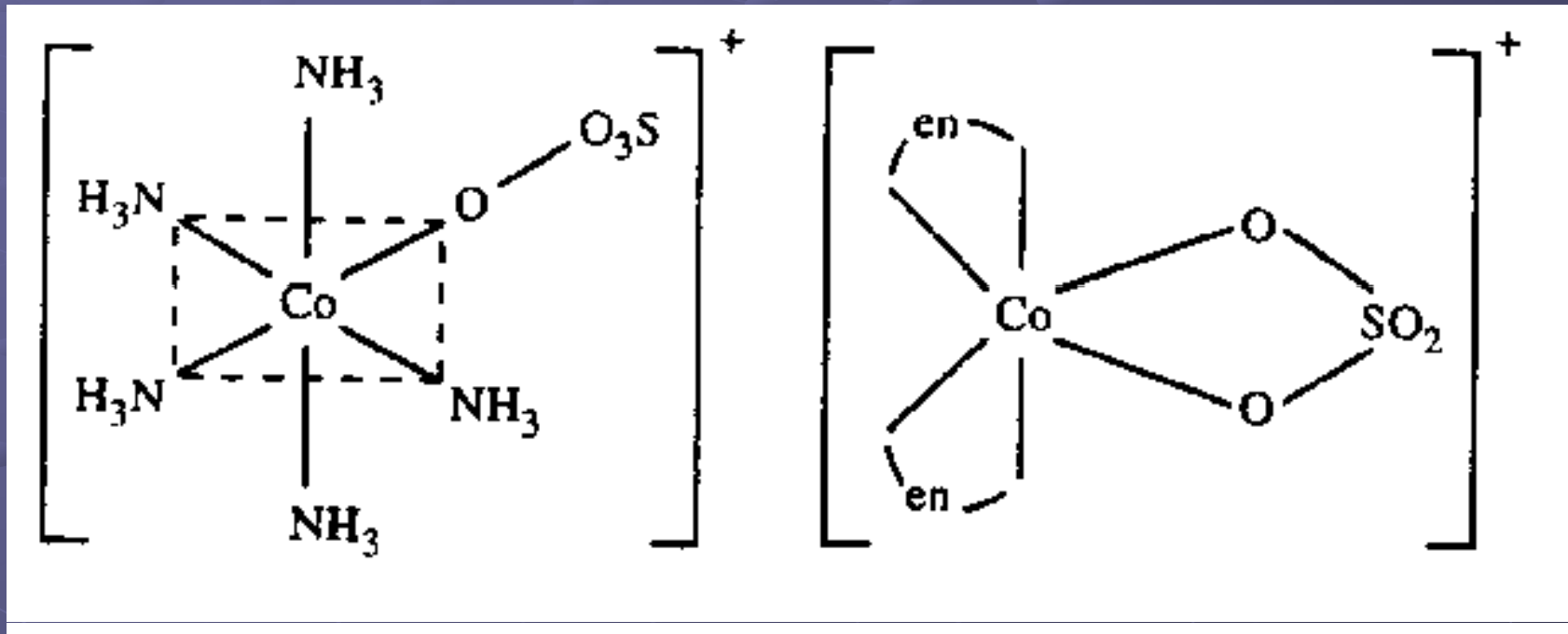
$\text{CN}^-$	سیانو	$\text{M-CN}$
	ایزوسیانو	$\text{M-NC}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	تیوسولفاتو-S	$\text{M-SSO}_3$
	تیوسولفاتو-O	$\text{M-OSO}_2\text{S}$

کمپلکس های مختلف حاصل از این لیگندها دارای خواص مختلفی می باشند. مثال:

$[(\text{NH}_3)_5\text{Co-ONO}]\text{Cl}_2$	قرمز
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co-NO}_2]\text{Cl}_2$	زرد

## انواع لیگندها:

۴) لیگندهای دندانه متغیر: لیگندهایی که در شرایط مختلف با تعداد متفاوتی از دندانه های خود به اتم فلزی وصل می شود.

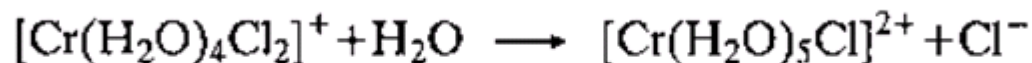


## تمرین:

مشاهدات زیر را توضیح دهید:

(الف)  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  پس از انحلال در آب با  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  رسوبی سفیدرنگ می‌دهد. اگر جامد صاف شود و مایع زیر صافی گرم شود، باز هم مقدار بیشتری از  $\text{AgCl}$  تشکیل می‌شود.  
(ب) ترکیب  $\text{CoBr}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  در محلول، مانند یک الکترولیت متشکل از ۴ یون رفتار می‌کند؛ فرمول درست آن را بنویسید.

(الف) کمپلکس باید  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  یا  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  باشد. در آغاز، یون‌های  $\text{Cl}^-$  خارج از قشر کوئوردیناسیون،  $\text{AgCl}$  تشکیل می‌دهند. در اثر گرم شدن،  $\text{H}_2\text{O}$  جایگزین  $\text{Cl}^-$  در قشر کوئوردیناسیون می‌شود. و  $\text{Cl}^-$  آزاد شده باعث تشکیل  $\text{AgCl}$  بیشتر می‌شود.

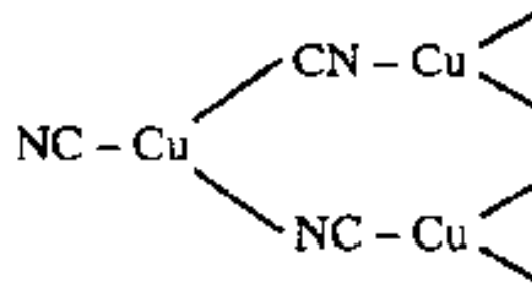


(ب)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$  در اثر انحلال ۴ یون تولید می‌کند.

## تمرین:

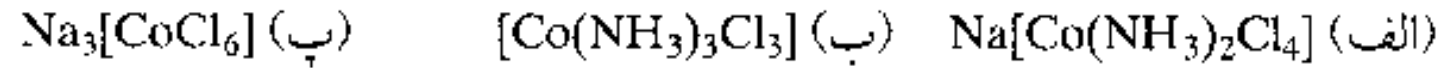
مثال‌هایی برای کمپلکس‌هایی با اعداد کوئوردیناسیون پایین بیاورید.

$[Ag(NH_3)_2]^+$ : مسؤل تفکیک  $AgCl(s)$  در مقدار اضافی  $NH_3(aq)$ .  $[Cu(CN)_2]^-$ : در حالت جامد در نمک  $K[Cu(CN)_2]$  وجود دارد؛ این ترکیب، پلیمرهایی با اتم‌های مس سه کوئوردینه‌ای تشکیل می‌دهد:



تمرین:

ترکیبات زیر را به ترتیب افزایش رسانایی مولی مرتب کنید:

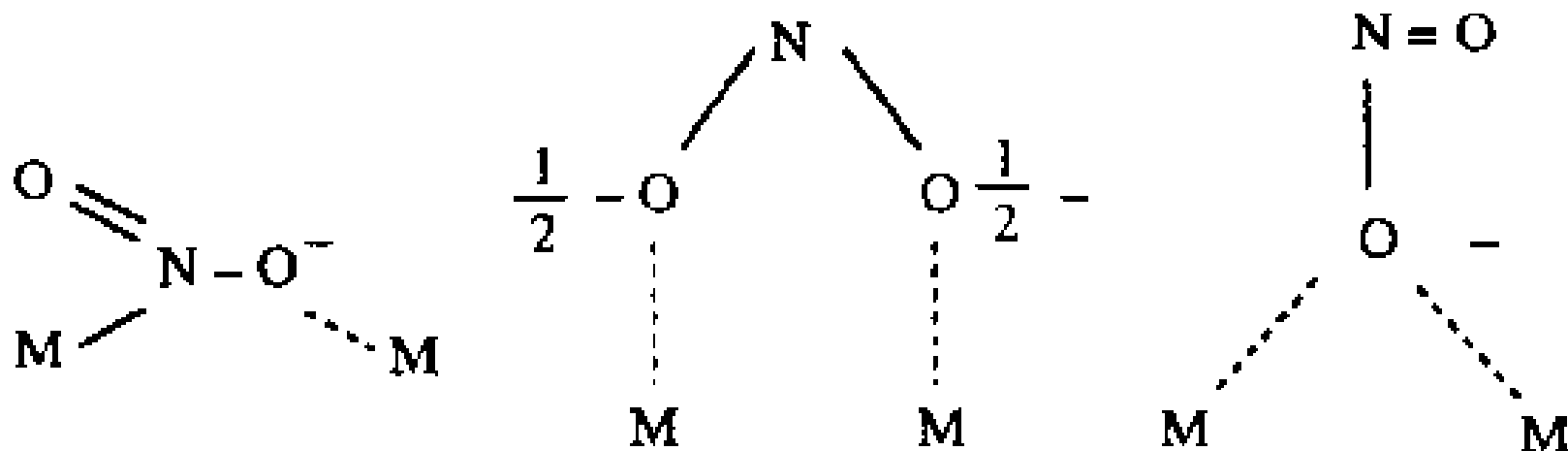


(پ) < (الف) < (ب).



## تمرین:

$\text{NO}_2^-$  می تواند به عنوان لیگند پل ساز عمل کند؛ شیوه های متفاوتی را که می تواند بین دو فلز (M) پل ایجاد کند، رسم کنید.



## فصل دوم: نامگذاری کمپلکس های فلزی

اهداف کلی:

- آشنایی با شیوه های کلی نامگذاری کمپلکس ها
- آشنایی با نامگذاری انواع لیگندها

## نامگذاری کمپلکسهای کاتیونی و خنثی:

تعداد لیگندها + نام لیگندها به ترتیب حروف الفبا + نام فلز + عدد اکسایش فلز با عدد رومی

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	یون هگزاآمین کروم(III)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	تتراآمین مس(II) سولفات
$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$	تتراآمین سولفاتوکبالت(III) نترات
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	تتراکربونیل نیکل(0)
$[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_2\text{NH}_3)]^+$	یون آکوادیل کلروهیدرازین پلاتین(II)

## نامگذاری کمپلکسهای آنیونی:

تعداد لیگندها + نام لیگندها به ترتیب حروف الفبا + نام فلز + پسوند ات + عدد اکسایش فلز با عدد رومی

$K_4[Fe(CN)_6]$	پتاسیم هگزا سیانوفرات (II)
$Na_2[ZnCl_4]$	سدیم تتراکلرو زینکات (II)
$[PtCl_6]^{2-}$	یون هگزا کلروپلاتینات (IV)
$[CrCl_3(NO_2)_3]^{3-}$	یون تری کلروتري نیتروکرومات (III)

## نامگذاری لیگندها:

الف- لیگندهای منفی

نام لیگندهای منفی به «...و» ختم می شود

فرمول	نام	فرمول	نام	فرمول	نام
$\text{HS}^-$	مرکاپتو	$\text{H}^-$	هیدریدو	$\text{F}^-$	فلوئورو
$\text{Br}^-$	برومو	$\text{OH}^-$	هیدروکسو	$\text{Cl}^-$	کلرو
$\text{I}^-$	یدو	$\text{CN}^-$	سیانو	$\text{O}^{2-}$	اکسو
$\text{SO}_4^{2-}$	سولفاتو	$\text{NO}_2^-$	نیترو	$\text{O}_2^{2-}$	پروکسو
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	استاتو	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	تیوسولفاتو	$\text{SCN}^-$	تیوسیاناتو
$\text{HN}^{2-}$	ایمیدو	$\text{H}_2\text{N}^-$	آمیدو	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	اگزالاتو

## نامگذاری لیگندها:

### ب- لیگندهای خنثی

به پایان نام لیگندهای خنثی پسوند خاصی افزوده نمی شود

فرمول	نام	فرمول	نام	فرمول	نام
CO	کربونیل	H <sub>2</sub> O	آکوا	NH <sub>3</sub>	آمین
N <sub>2</sub>	دی نیتروژن	O <sub>2</sub>	دی اکسیژن	NO	نیتروزیل
PF <sub>3</sub>	تری فلوروفسفرین	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	اتیلن دی آمین	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	پیریدین

توجه:

هنگامی که نام خود لیگند، چند قسمتی، طولانی یا دارای پیشوندی نظیر دی، تری، تترا و غیره باشد، برای نشان دادن تعداد لیگندها از پیشوندهای بیس (=دی)، تریس (=تری)، تتراکیس (=تترا) استفاده می شود:

$[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4$  بیس (اتیلن دی آمین) مس (II) سولفات

$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  تریس (اتیلن دی آمین) کروم (III) کلرید

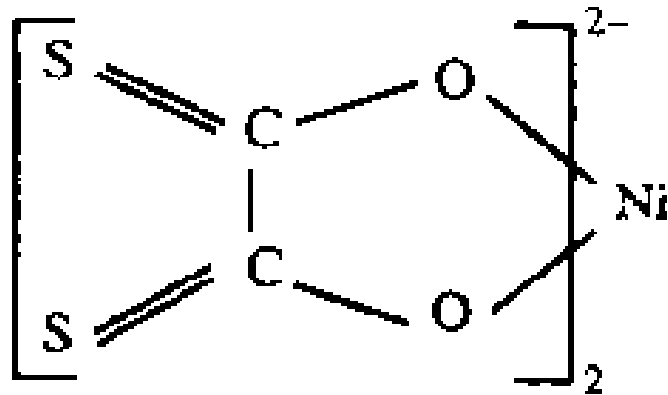
$[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$  تتراکیس (تری فلورو فسفین) نیکل (0)

## نامگذاری لیگندهای دوسردخانه ای:

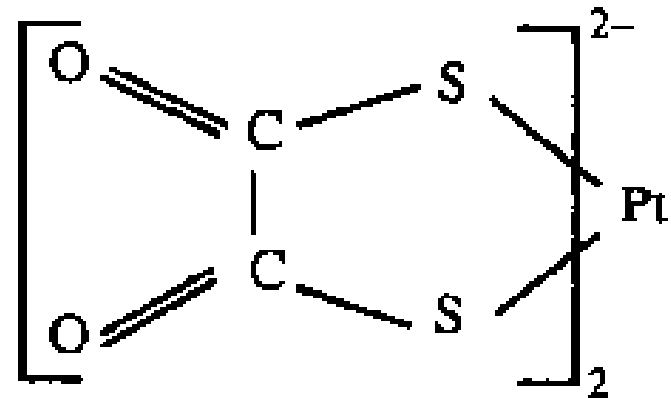
$M-NO_2$	نیترُو (نیترُو -N-)
$M-ONO$	نیتریتُو (نیترُو -O-)
$M-SCN$	تیوسیاناتُو (تیوسیاناتُو -S-)
$M-NCS$	ایزو تیوسیاناتُو (تیوسیاناتُو -N-)



مشخص کردن اتم های پیوند دهنده در لیگندهای چنددندانه:

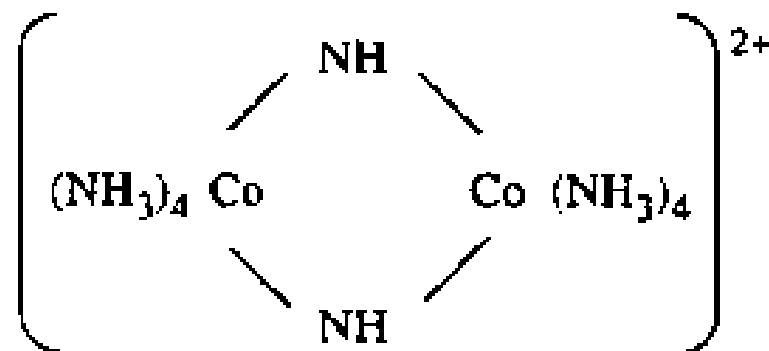


بیس (دی تیواگزالاتو- $O,O'$ )  
پلاتینات (II)

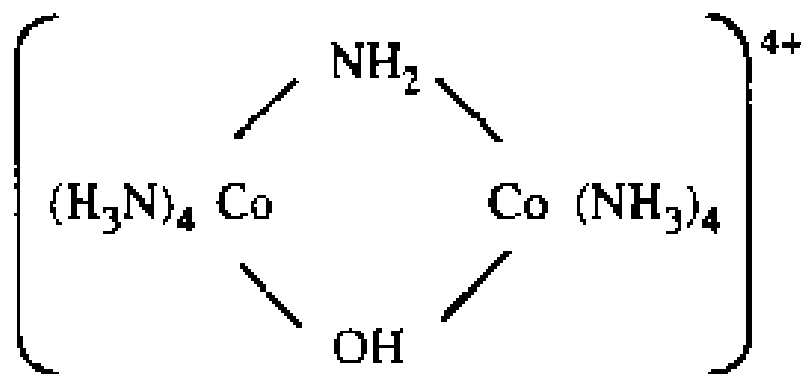


بیس (دی تیواگزالاتو- $S,S'$ )  
پلاتینات (II)

نامگذاری کمپلکس های چند هسته ای:



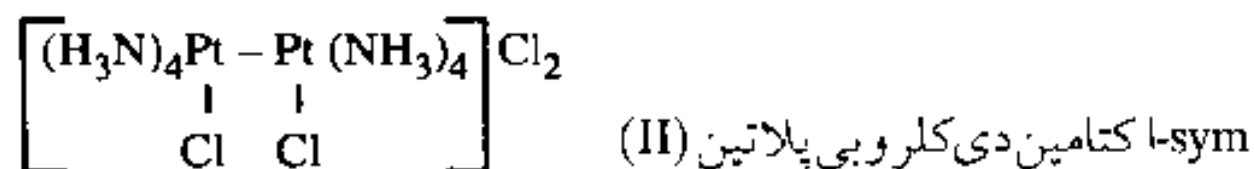
یون تترآمین کبالت (III) دی- $\mu$ -ایمیدو تترآمین کبالت (III)



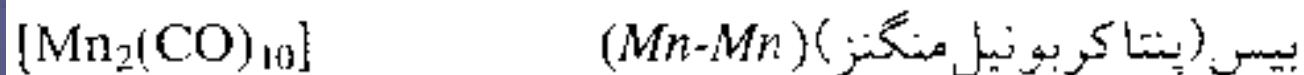
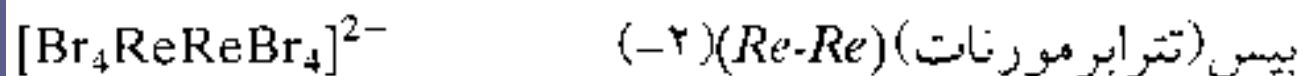
یون تترآمین کبالت (III) - $\mu$ -آمیدو- $\mu$ -هیدروکسو تترآمین کبالت (III)

## نامگذاری کمپلکسهای دارای پیوندهای فلز-فلز:

در کمپلکسهای حاوی پیوند فلز-فلز از پیشوند بی (دی) قبل از نام فلز درگیر پیوند فلز-فلز استفاده می شود.



تشکیل پیوند فلز-فلز در یک کمپلکس را با نماد ایتالیک فلزهای نیز نشان می دهند:



(دکا کربونیل دی منگنز)

نماد فلز در داخل پرانتز پس از نام اتمهای مرکزی و پیش از بار یونی آورده می شود.

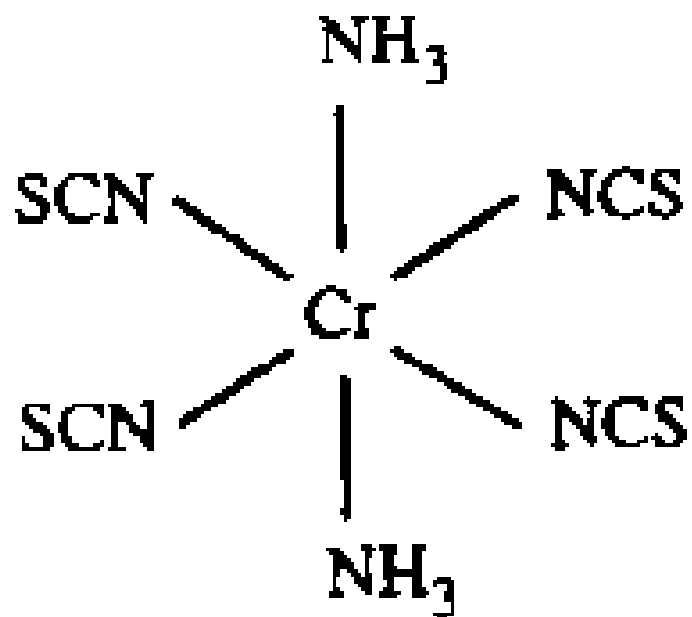
نام اختصاصی برای برخی کمپلکسها:

جدول ۲-۴ نام خاص چند کمپلکس

فرمول	نام
$K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$	نمک زایس
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	نمک سبز ماگنوس
$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	نمک ادمان
$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$	نمک راینگه
$[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$	کمپلکس واسکا
$[Rh(PPh_3)_3Cl]$	کاتالیزور ویلکینسون

تمرین:

ساختار کمپلکس ترانس-دی آمین تترا ایزوتیوسیاناتو کرومات (III) را رسم کنید.

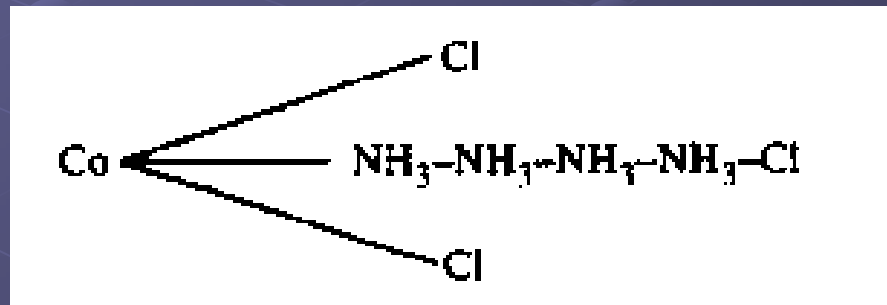
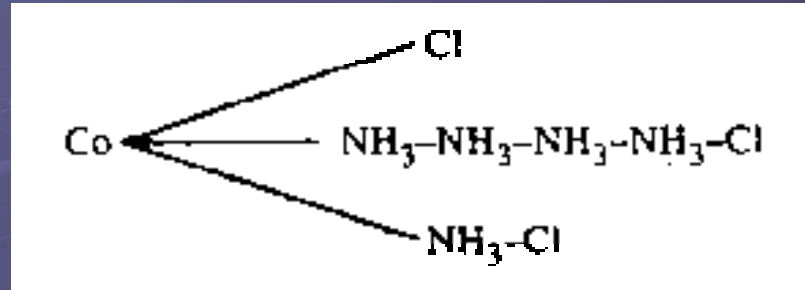
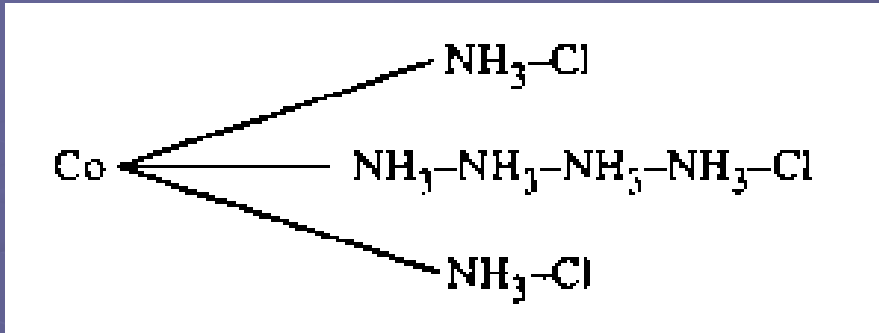


## فصل سوم: نظریه های مربوط به ترکیبات کوئوردیناسیون (I)

اهداف کلی:

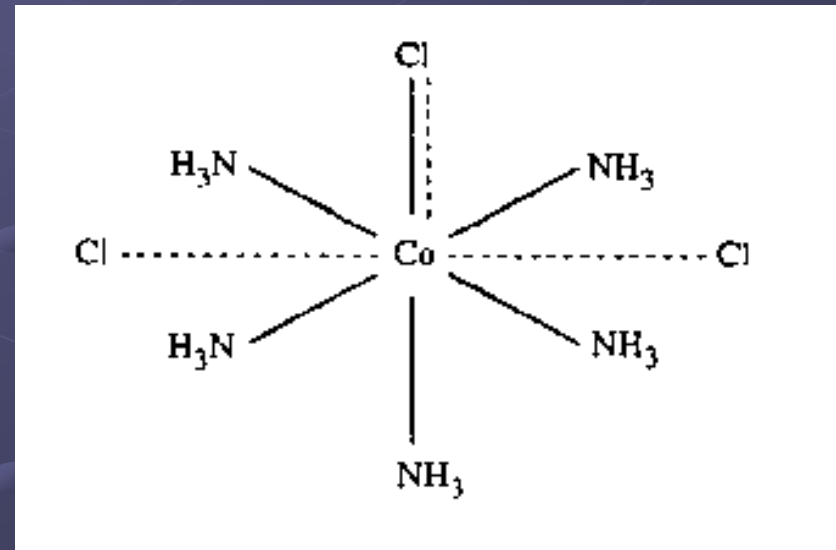
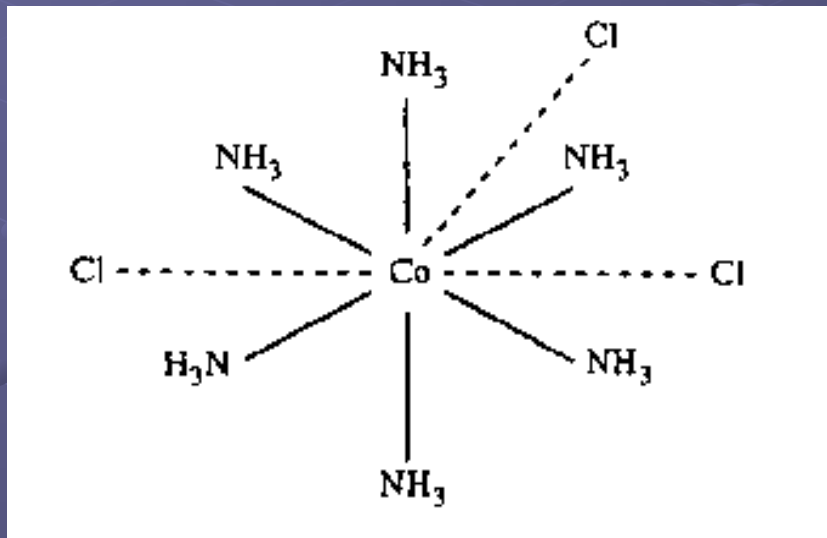
- آشنایی با نظریه های ساختاری قدیمی در مورد ترکیبات کمپلکس (نظریه زنجیره ای بلومستراند-یورگنسن ، نظریه ورنر ، نظریه سیجویک)
- آشنایی با نظریه های جدید در مورد ترکیبات کمپلکس (نظریه پیوند ظرفیتی)
- بررسی رفتار مغناطیسی کمپلکس های مختلف با استفاده از نظریه پیوند ظرفیتی

نظریه زنجیره ای بلومستراند-یورگنسن:



## نظریه ورنر:

- ۱- فلزات دو نوع ظرفیت از خود نشان می دهند:
    - ظرفیت اولیه (ظرفیت یونش پذیر): همان عدد اکسایش است که توسط آنیونها اشغال می شود.
    - ظرفیت ثانویه (ظرفیت یونش ناپذیر): همان عدد کوئوردیناسیون است که توسط لیگندها اشغال می شود.
  - ۲- اشغال ظرفیت ثانویه ضروری تر از اشغال ظرفیت اولیه است.
  - ۳- ظرفیت ثانویه در راستای مشخصی در اطراف اتم مرکزی جهتگیری می کنند.
- مثال:





داده های مربوط به هدایت سنجی در کمپلکس های کبالت:

کمپلکس	تعداد یونهای $\text{Cl}^-$ که به صورت $\text{AgCl}$ رسوب می کنند	فرمول	تعداد یونها در محلول	رسانایی مولی
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (A)	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	4	- 404
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (B)	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	3	- 229
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (C)	1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	2	- 97
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (D)	0	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	0

از داده های فوق می توان نتیجه گرفت که ظرفیت ثانویه هنگام انحلال کمپلکس تفکیک نمی شود.

## معایب نظریه ورنر:

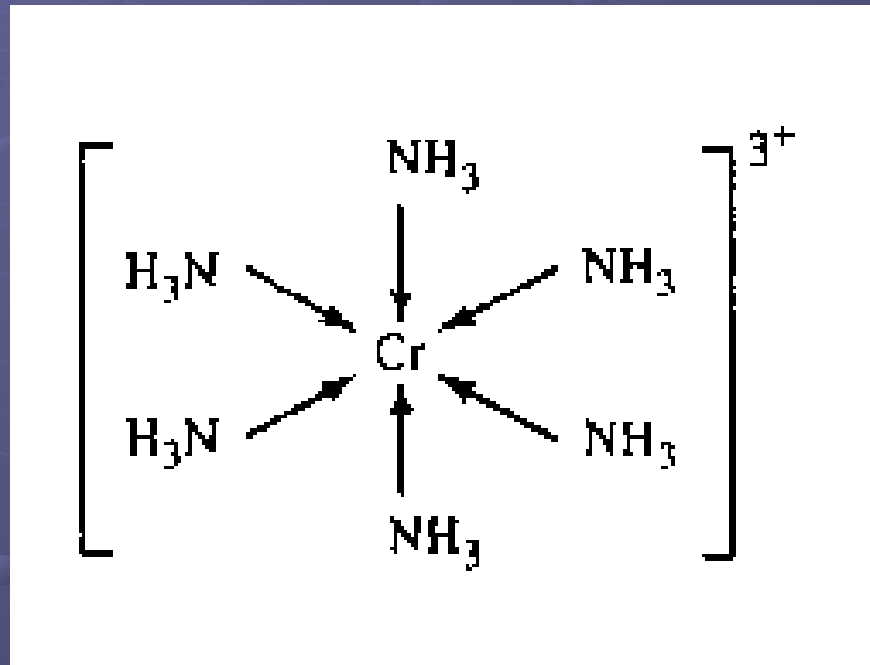
۱- عدم توجیه ماهیت پیوندهای M-L

۲- عدم توجیه ارجحیت عدد کوئوردیناسیون ۴ و ۶

۳- عدم توجیه مربعی بودن برخی از کمپلکس های چهارکوئوردینه ای

## نظریه کوئوریناسیون سیجویک:

لیگند به اتم مرکزی کوئوردینه می شود. یعنی با دادن جفت الکترون به اربیتالهای خالی اتم مرکزی ، با آن پیوند داتیو تشکیل می دهد.



تعداد پیوندهای داتیو به نحوی است که تعداد کل الکترونها در اطراف یون مرکزی باید با عدد اتمی گاز نجیب هم دوره با آن برابر باشد (قاعده عدد اتمی موثر)

کمپلکسهایی که از قاعده عدد اتمی موثر تبعیت می کنند:

کمپلکس	فلز مرکزی M	عدد اتمی M	عدد اکسایش M	الکترون های حاصل از کوئوردیناسیون	EAN	عدد اتمی گازی اثر بعدی
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	Ni	28	0	8	$28 - 0 + 8 = 36$	36
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	Fe	26	0	10	$26 - 0 + 10 = 36$	36
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Fe	26	2+	12	$26 - 2 + 12 = 36$	36
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Co	27	3+	12	$27 - 3 + 12 = 36$	36
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Zn	30	2+	8	$30 - 2 + 8 = 36$	36
$[\text{V}(\text{CO})_6]^{-}$	V	23	1-	12	$23 + 1 + 12 = 36$	36

کمپلکسهایی که از قاعده عدد اتمی موثر تبعیت نمی کنند:

کمپلکس	فلز مرکزی M	عدد اتمی M	عدد اکسایش M	الکترون های حاصل از کوئوردیناسیون	EAN	عدد اتمی گازی اثر بعدی
$[V(CO)_6]$	V	23	0	12	$23 - 0 + 12 = 35$	36
$[Mn(CN)_4]^{2-}$	Mn	25	2+	8	$25 - 2 + 8 = 31$	36
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	Fe	26	3+	12	$26 - 3 + 12 = 35$	36
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	Co	27	2+	12	$27 - 2 + 12 = 37$	36
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	Ni	28	2+	12	$28 - 2 + 12 = 38$	36

## معایب نظریه کوئوریناسیون سیجویک:

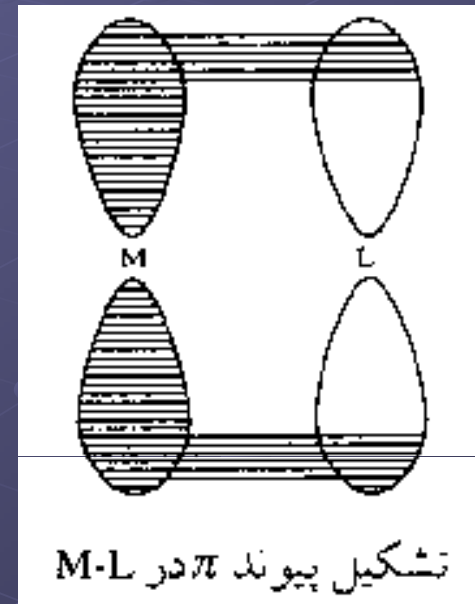
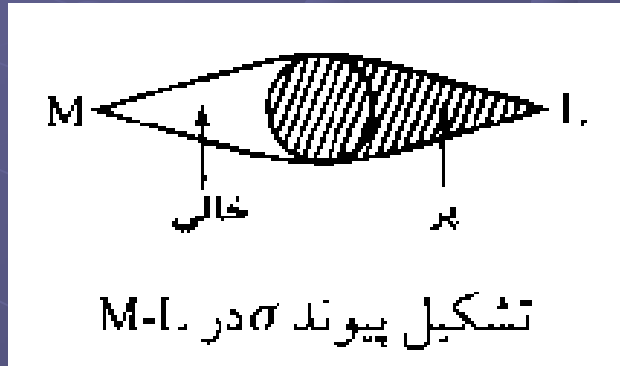
۱- انتقال الکترون از لیگند به اتم مرکزی باعث افزایش تراکم الکترونی در آن می شود که این موضوع نمی تواند پایداری کمپلکسها را توجیه کند.

۲- در مواردی که الکترونیهای تراز S کوئوردینه می شود (مثل  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NH}_3$ )، چون این تراز ماهیت پیوندی ندارد، تشکیل پیوند باید همراه با برانگیختگی الکترونی باشد.

۳- برخی از کمپلکسها ماهیت کاملاً یونی دارند. یعنی پیوند لیگند با اتم مرکزی ماهیت الکتروستاتیک دارد.

## نظریه پیوند ظرفیتی:

پیوند کووالانسی میان لیگند و اتم مرکزی از همپوشانی میان اوربیتال خالی فلز و اوربیتال پر فلز تشکیل می شود. این پیوند از نوع سیگما یا پای است.



این همپوشانی وقتی حداکثر است که اوربیتالهای خالی فلز با هم هیبرید شوند.

## انواع هیبریدها در کمپلکسهای فلزی:

عدد کوئوردیناسیون	نوع هیبرید	شکل هندسی	مثال
2	$sp$	خطی	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	$sp^2$	مسطح مثلثی	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$sp^3$	چهاروجهی	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
4	$dsp^2$	مسطح مربعی	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$dsp^3$	دو هرمی مثلثی	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
6	$d^2sp^3$	هشت وجهی	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
6	$sp^3d^2$	هشت وجهی	$[\text{CoF}_6]^{4-}$



ممان مغناطیسی اسپینی:

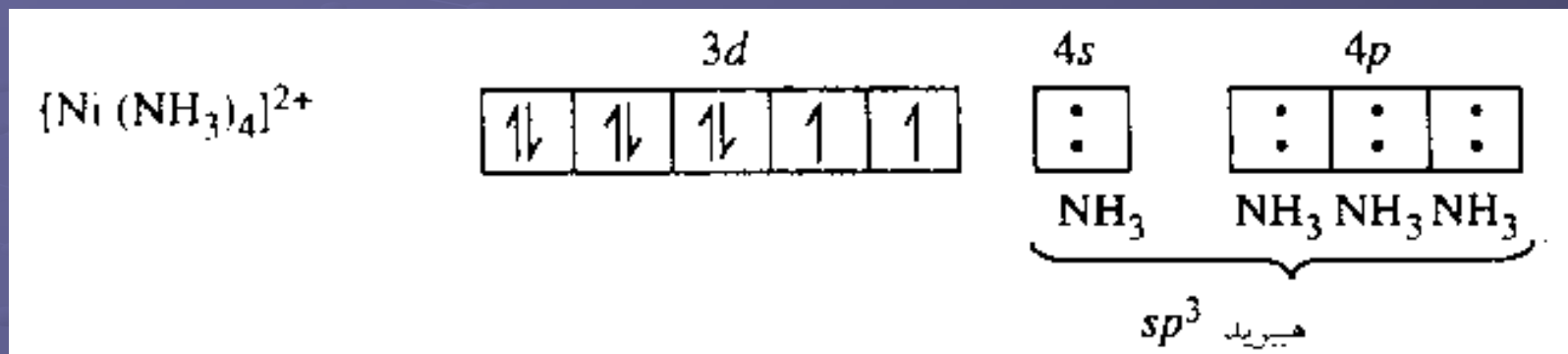
گونه‌ای که حداقل یک الکترون فرد داشته باشد، پارامغناطیس نامیده و به وسیله میدان مغناطیسی خارجی جذب می‌شود.



چنانچه گونه فاقد الکترون فرد باشد، دیامغناطیس می‌شود.

تعیین شکل هندسی کمپلکس با استفاده از ممان مغناطیسی اسپینی:

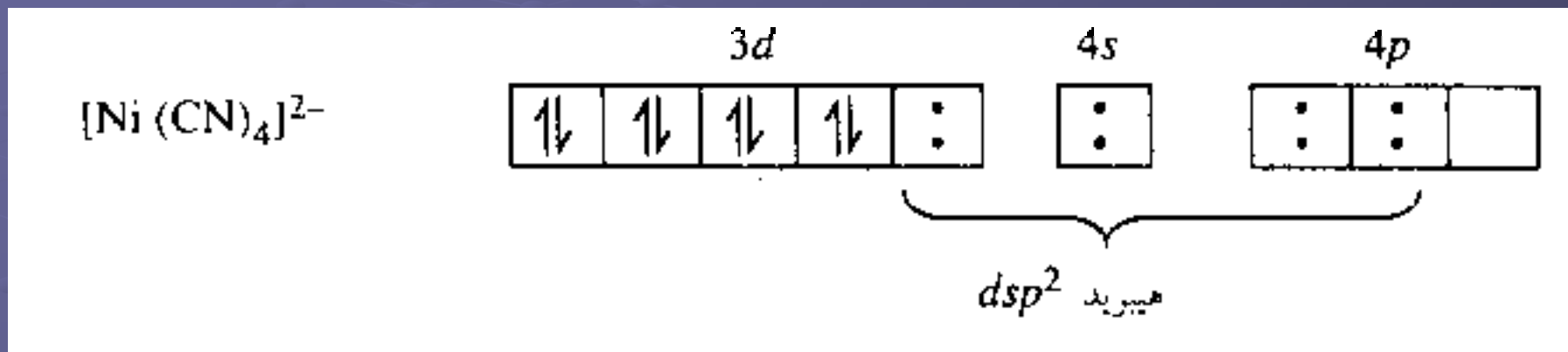
الف- کمپلکسهای چهار وجهی



$[Ni(CO)_4]$	دیامغناطیس
$[NiCl_4]^{2-}$	پارامغناطیس (2.83 BM)
$[MnCl_4]^{2-}$	پارامغناطیس (5.92 BM)
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	دیامغناطیس
$[FeCl_4]^-$	پارامغناطیس (5.92 BM)
$[BeF_4]^{2-}$	دیامغناطیس
$[CoCl_4]^{2-}$	پارامغناطیس (3.87 BM)
$[Cu(py)_4]^+$	دیامغناطیس

تعیین شکل هندسی کمپلکس با استفاده از ممان مغناطیسی اسپینی:

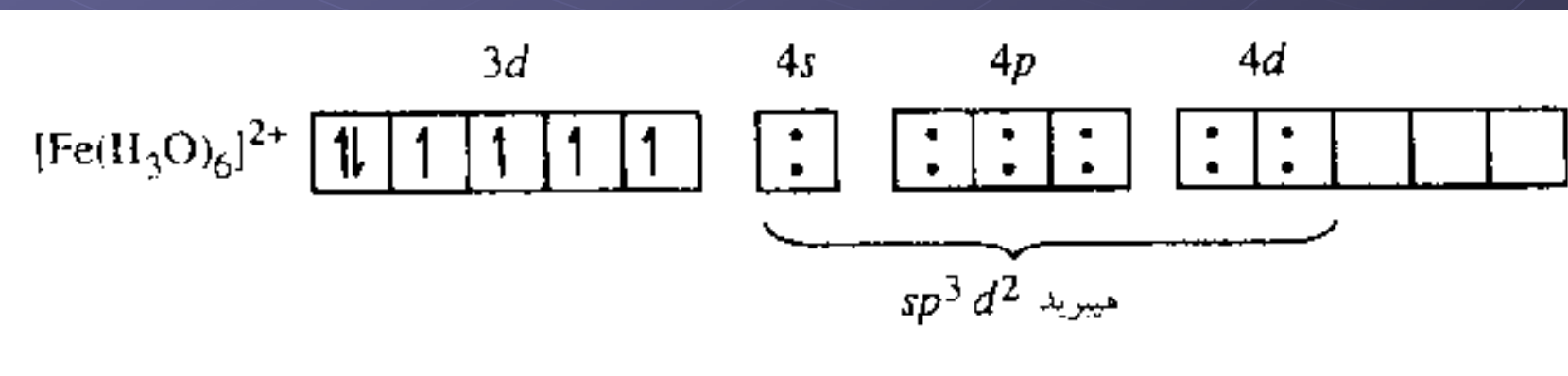
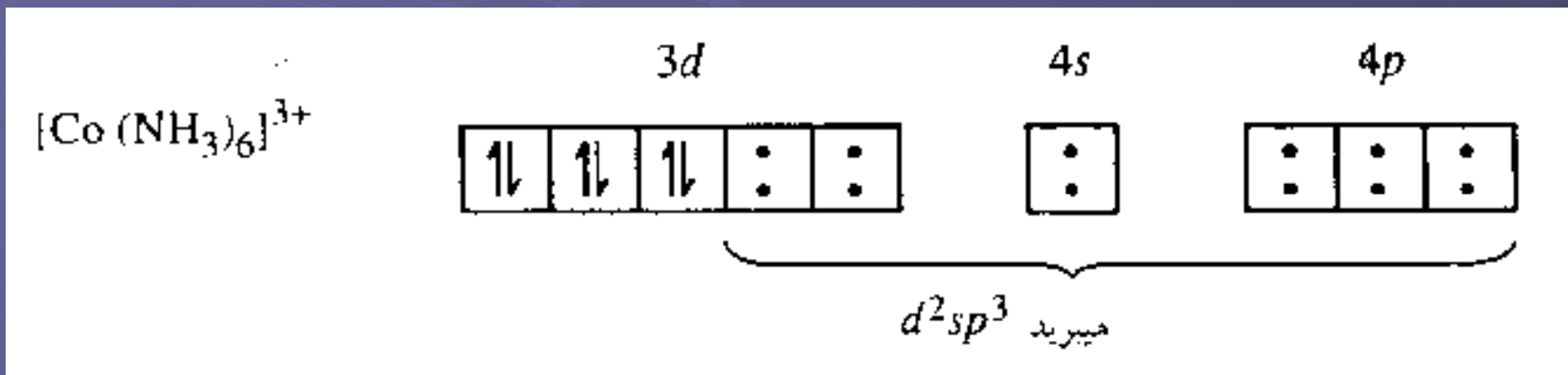
ب- کمپلکسهای مربعی مسطح



$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	دیامغناطیس
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	دیامغناطیس
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	پارامغناطیس (1.73 BM)
$[\text{AuCl}_4]^-$	دیامغناطیس

تعیین شکل هندسی کمپلکس با استفاده از ممان مغناطیسی اسپینی:

ج- کمپلکسهای هشت وجهی



## معایب نظریه پیوند ظرفیتی:

۱- عدم پیش بینی انرژی نسبی ساختارهای مختلف یک کمپلکس و علل ارجحیت یک ساختار بر ساختار دیگر.

۲- عدم توجیه طیفهای کمپلکسها.

۳- عدم توجیه سرعت و مکانیزم واکنشها.

۴- عدم توجیه تشکیل کمپلکسهای اوربیتال خارجی و اوربیتال داخلی.

۵- عدم توجیه سهم حرکت اوربیتال الکترون در ممان مغناطیسی

تمرین- مفهوم این عبارت را شرح دهید:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  پارامغناطیس، حال آنکه  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  دیامغناطیس است. هرچند هر دو حاوی  $\text{Fe}^{2+}$  هستند.

$\text{Fe}^{2+}$ ،  $d^6$  است؛ آب که یک لیگند میدان ضعیف است، الکترون‌ها را وادار به جفت شدن نمی‌کند؛ از این رو، توزیع الکترون در  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  عبارت است از:



این کمپلکس هشت وجهی اوربیتال بیرونی،  $sp^3d^2$ ، پارامغناطیس است. ولی در  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ،  $\text{CN}^-$  یک لیگند میدان قوی است و الکترون‌ها را وادار به جفت شدن کرده هیچ الکترون فردی باقی نمی‌ماند. لذا کمپلکس دیامغناطیس است؛ این کمپلکس، هشت وجهی اوربیتال درونی،  $d^2sp^3$ ، است:



تمرین:

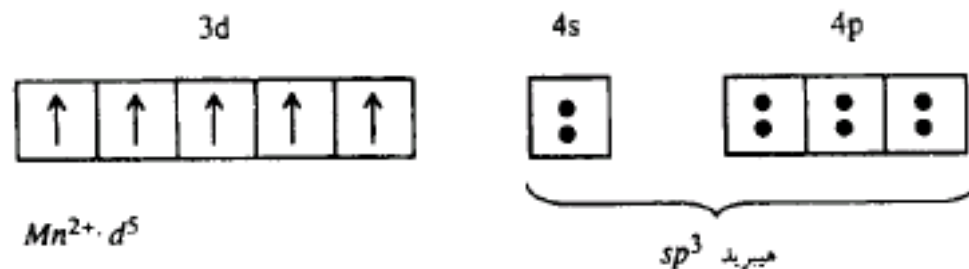
فرمول ترکیبات زیر را، با این فرض که از قاعده EAN پیروی می‌کنند، پیش‌بینی کنید:  
نیکل کربونیل، آهن کربونیل، کروم کربونیل و روتنیم کربونیل.



## تمرین:

ممان مغناطیسی  $[MnBr_4]^{2-}$ ، 5.9BM است. آیا این کمپلکس چهاروجهی است یا مسطح مربعی؟

$Mn^{2+}$ ، سیستم  $d^5$  با ممان مغناطیسی 5.9BM نشانگر حضور پنج الکترون فرد است. از این رو، توزیع الکترون‌ها در اوربیتال‌های  $3d$  به صورت زیر است.



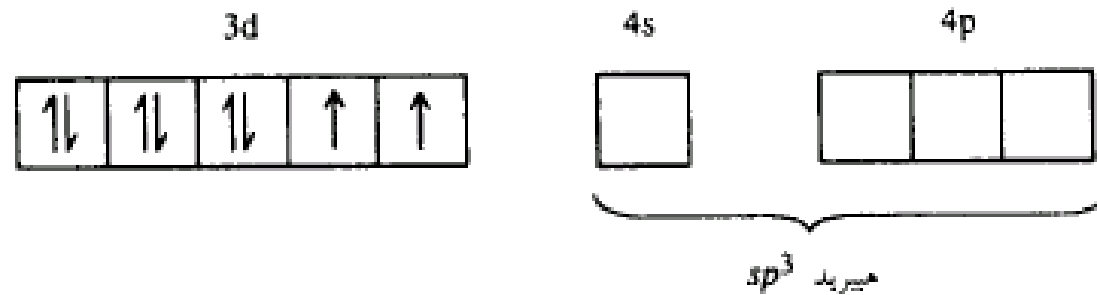
پیکان‌های یک‌سر نشانگر الکترون‌های  $d$  فلز هستند، نمادهای (: ) نشانگر الکترون‌های داده شده توسط  $Br^-$  هستند. چون اوربیتال  $d$  برای هیبرید شدن وجود ندارد و عدد کوئوردیناسیون آن چهار است. بنابراین چهار اوربیتال خالی بعدی برای هیبرید شدن مورد استفاده قرار می‌گیرند. هیبرید  $sp^3$  می‌شود که متناظر با شکل هندسی چهاروجهی است.



تمرین:

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$  پارامغناطیس است. آیا شکل آن چهاروجهی است یا مسطح مربعی؟

چهاروجهی،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $d^8$ .



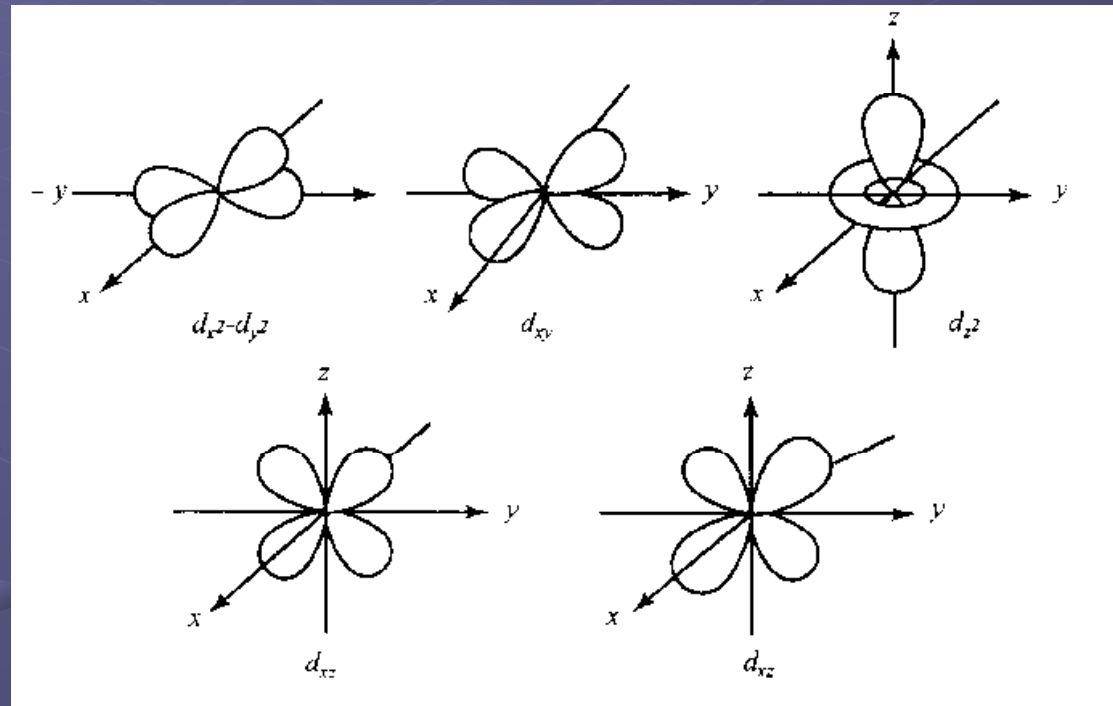
## فصل چهارم: نظریه های مربوط به ترکیبات کوئوردیناسیون (II)

اهداف کلی:

- آشنایی با اصول اولیه نظریه میدان بلور
- بررسی ویژگیهای کمپلکسها بر اساس نظریه میدان بلور
- آشنایی با نظریه اوربیتال مولکولی
- بررسی برخی خواص کمپلکسها با استفاده از نظریه اوربیتال مولکولی

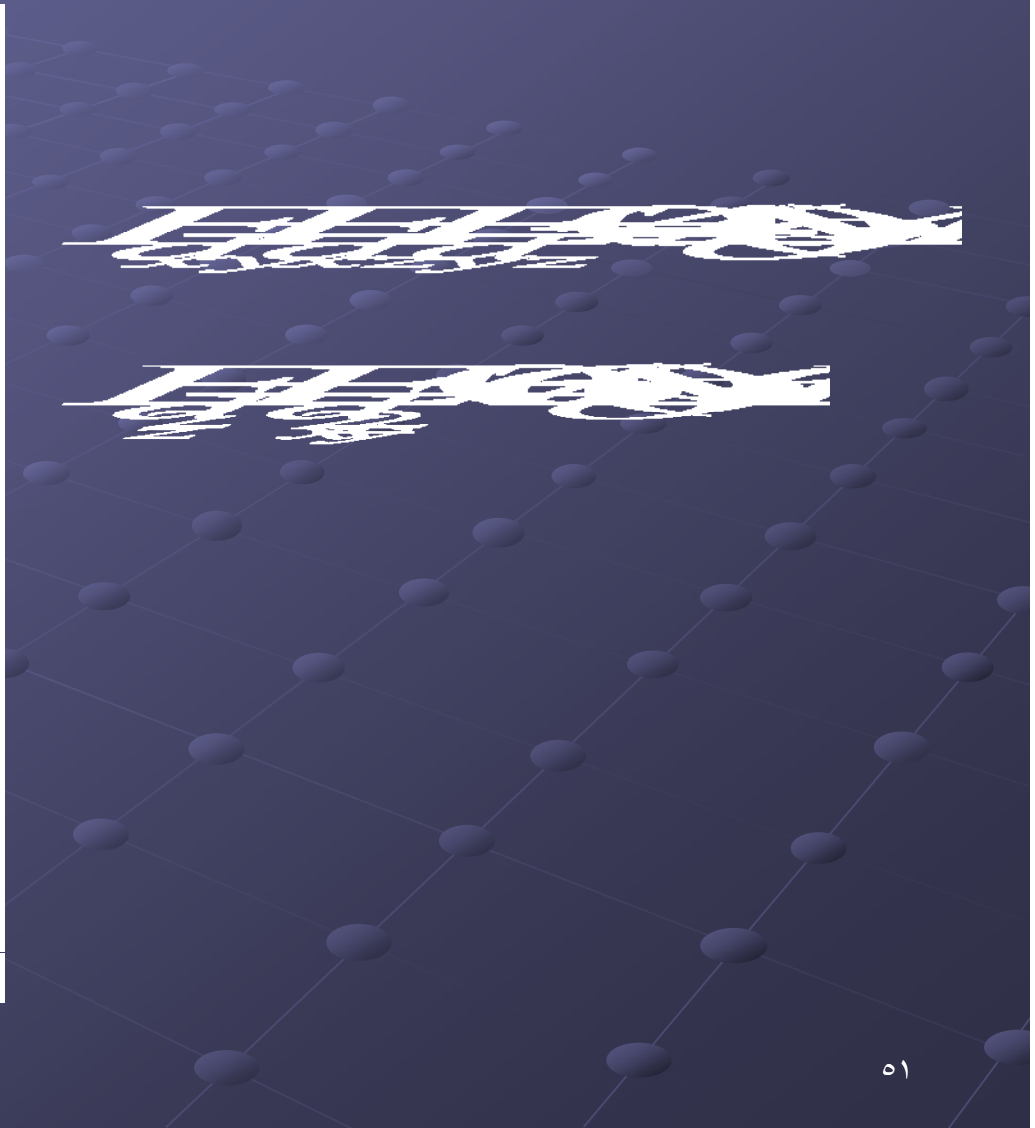
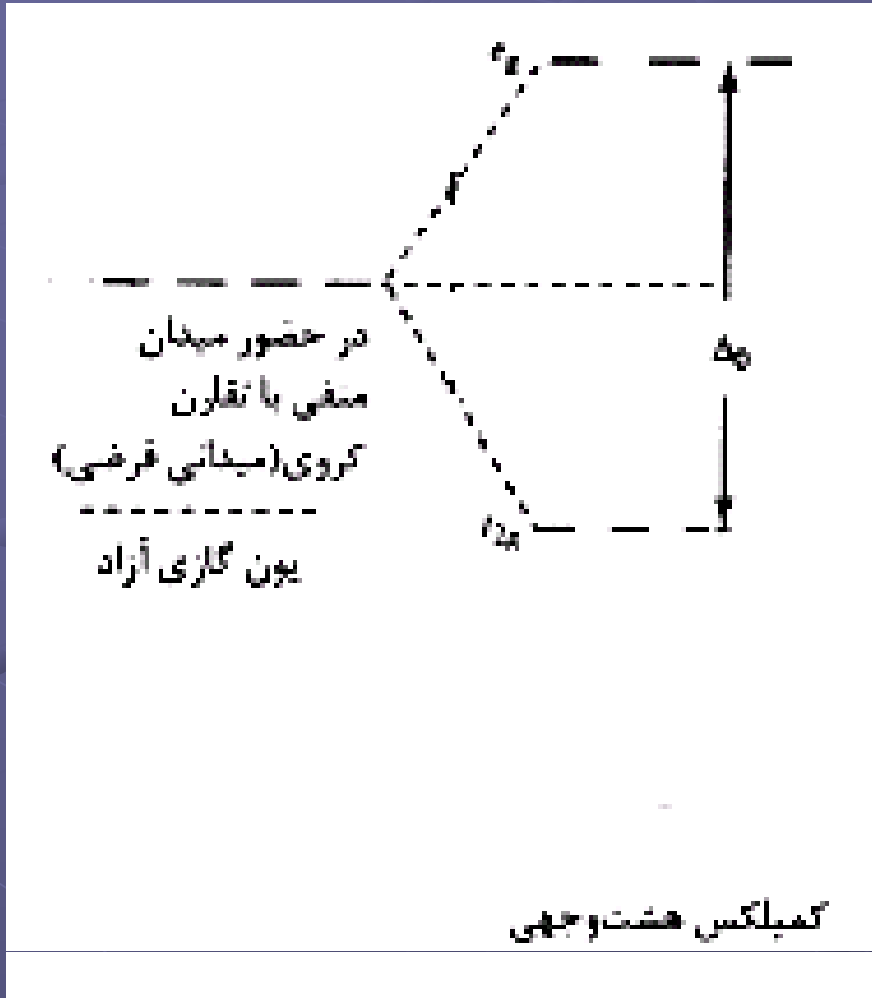
## نظریه میدان بلور:

کمپلکس ترکیبی است که از جاذبه الکتروستاتیکی میان یون مرکزی و بارهای جزئی منفی لیگندها به وجود می آید. بین الکترونهاى اتم مرکزی و لیگند نیروهای دافعه وجود دارد که باعث می شود هم ترازى اوربیتالهای  $d$  به هم خورده و تراز  $d$  شکافته شود.

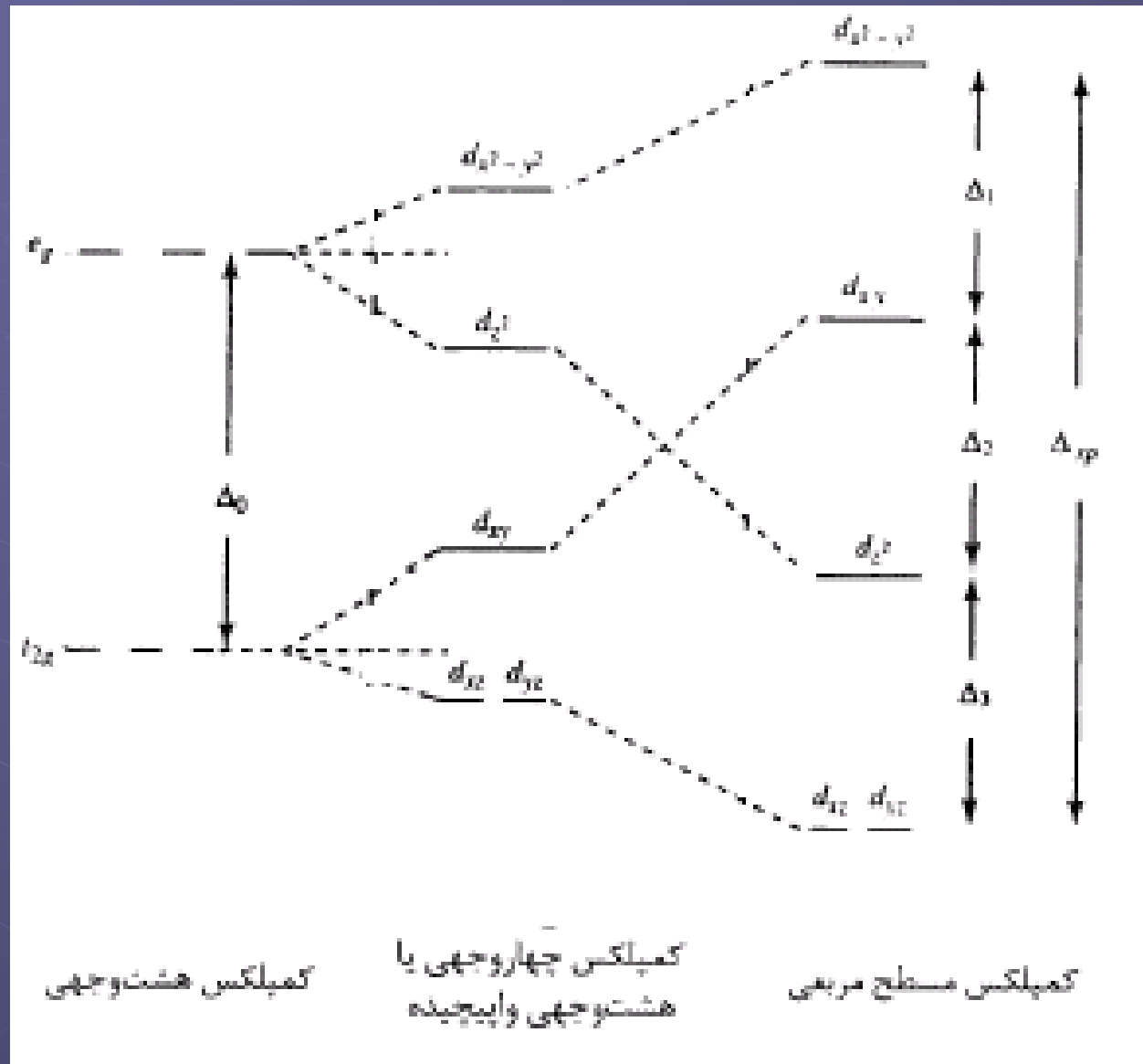


سطح انرژی اوربیتالهایی که در امتداد پیوند M-L قرار دارند افزایش می یابد.

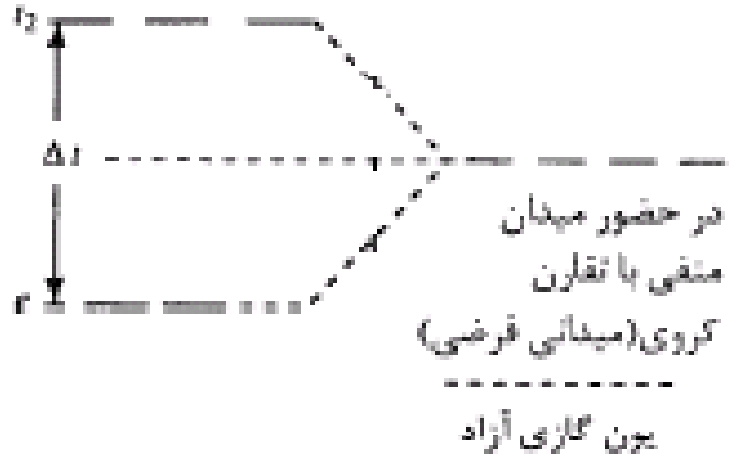
# الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در کمپلکس های هشت وجهی:



# نحوه شکافتگی اوربیتالهای d در کمپلکس های مسطح مربعی:

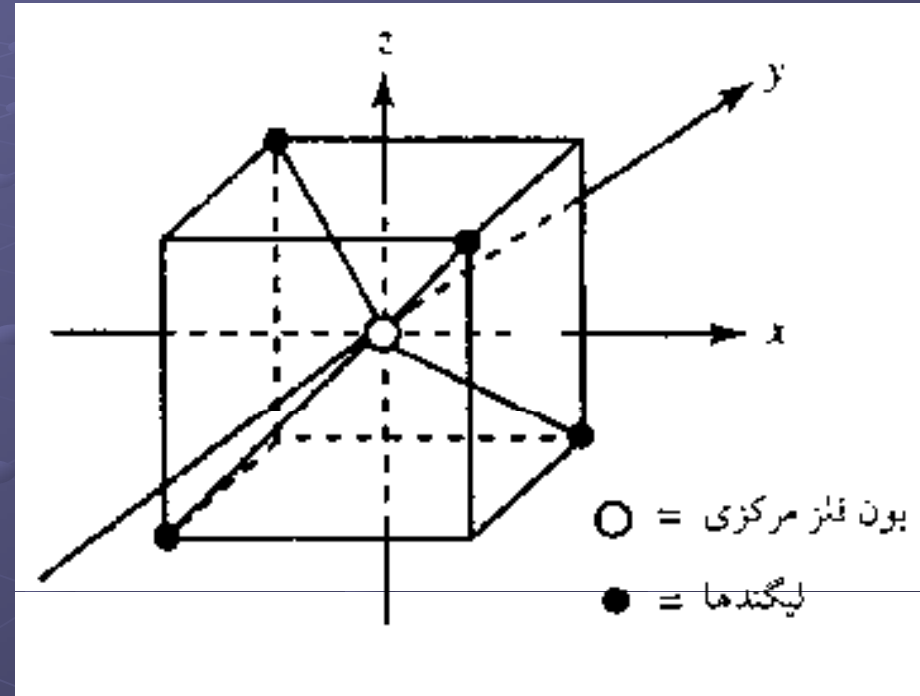


# الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در کمپلکس های چهار وجهی:



کمپلکس چهاروجهی

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



## دلایل کوچکتر بودن $\Delta_t$ از $\Delta_0$ :

۱- در کمپلکسهای چهاروجهی تعداد لیگندها نسبت به کمپلکسهای هشت وجهی کمتر است.

۲- در کمپلکسهای چهاروجهی، جهت نزدیک شدن لیگندها اندکی از امتداد محور گسترش اوربیتالهای اتم مرکزی انحراف دارد.

## اندازه گیری $\Delta_0$ :

با مطالعه طیف های جذبی الکترونی می توان مقدار  $\Delta_0$  را محاسبه کرد.

برای مثال، در یون کمپلکس  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (سیستم  $d^1$ )، یک جذب بیشینه در طول موج  $4926 \text{ \AA}$  وجود دارد. این جذب متناظر با عدد موج  $\bar{\nu} = 20300 \text{ cm}^{-1}$  است:

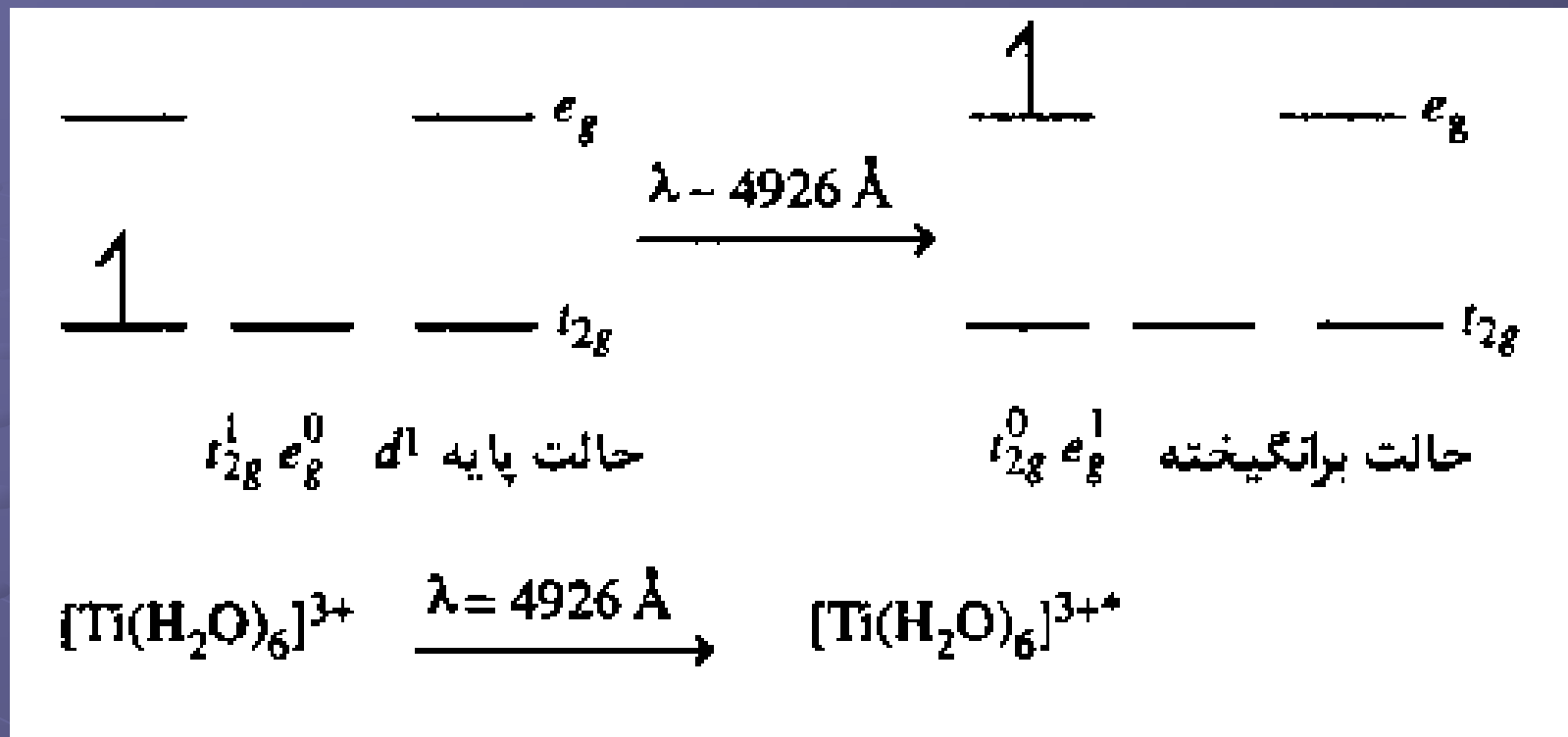
$$\begin{aligned}\bar{\nu} &= \frac{1}{\lambda \text{ (cm)}} = \frac{1}{4926 \times 10^{-8} \text{ cm}} = \frac{1}{4.296 \times 10^{-5} \text{ cm}} \\ &= 0.2030 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} = 20,300 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

چون  $349.75 \text{ cm}^{-1}$  برابر با  $1 \text{ kcal/mol}$  است. این عدد موجی  $20300 \text{ cm}^{-1}$  معادل

$58.0 \text{ kcal/mol}$  می شود. پس  $\Delta_0$  برای  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  همان  $58.0 \text{ kcal/mol}$  می شود.



نحوه انتقال الکترونی در کمپلکس  $Ti^{3+}$ :



این روش تعیین  $\Delta_o$  تنها برای سیستم‌های تک‌الکترونی عملی است و در صورت استفاده برای سیستم‌های چند الکترونی با اشکال مواجه می‌شود. دلایل این اشکال عبارتند از: (الف) دافعه میان الکترون‌ها و (ب) همپوشانی انتقالات الکترونی.

تعیین انرژی پایداری میدان بلور (CFSE):

الف- کمپلکس های هشت وجهی



ب- کمپلکس های چهاروجهی



## عوامل موثر بر میزان $\Delta$ :

۱- شکل هندسی کمپلکس



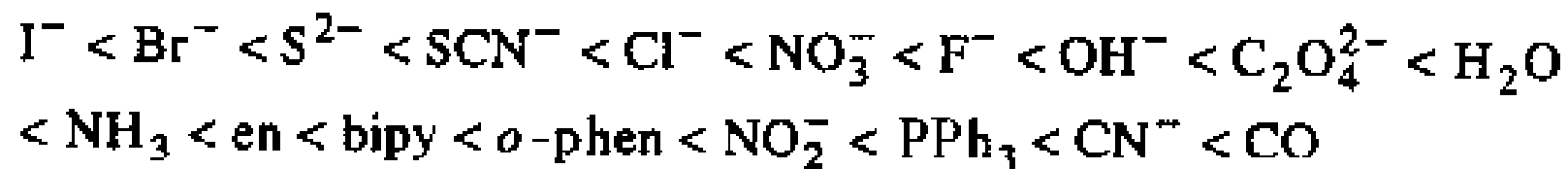
۲- عدد اکسایش اتم مرکزی: بار مثبت روی اتم مرکزی باعث تقویت پیوند شده و لیگندها به آن نزدیکتر شده و میزان شکافتگی افزایش می یابد.

۳- عدد کوانتومی اصلی اوربیتال  $d$ : هر چه بیشتر باشد گسترش اوربیتال بیشتر بوده و با لیگند برهم کنش بیشتری دارند.

۴- ماهیت لیگند: هر چه قدرت میدان لیگندهای مختلف بیشتر باشد ، شکافتگی بیشتر است.

## سری اسپکتروشیمیایی:

ترتیب قدرت میدان لیگندهای مختلف

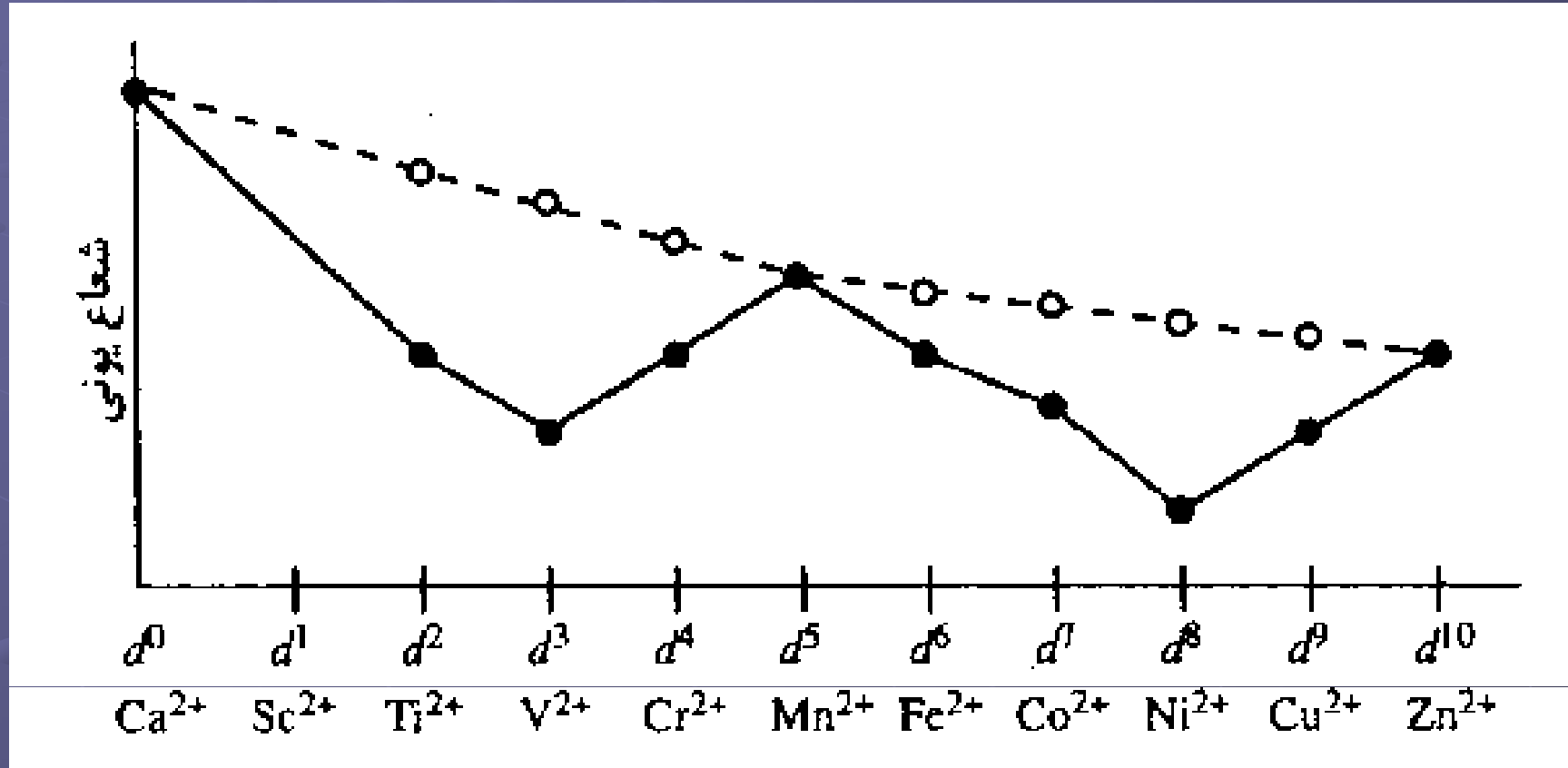


لیگندهایی که بتوانند پیوند  $\pi$  فلز به لیگند تشکیل دهند، میدان بسیار قوی دارند.

لیگندهایی که بتوانند پیوند  $\pi$  لیگند به فلز تشکیل دهند، میدان بسیار قوی دارند. در این لیگندها، اتم پیوند دهنده دارای بار منفی است و از نظر الکترونی اشباع است.

# شواهد تجربی شکافتگی اوربیتال های d:

۱- شعاع یونی فلزات واسطه در هالیدهای فلزی



## نتایج:

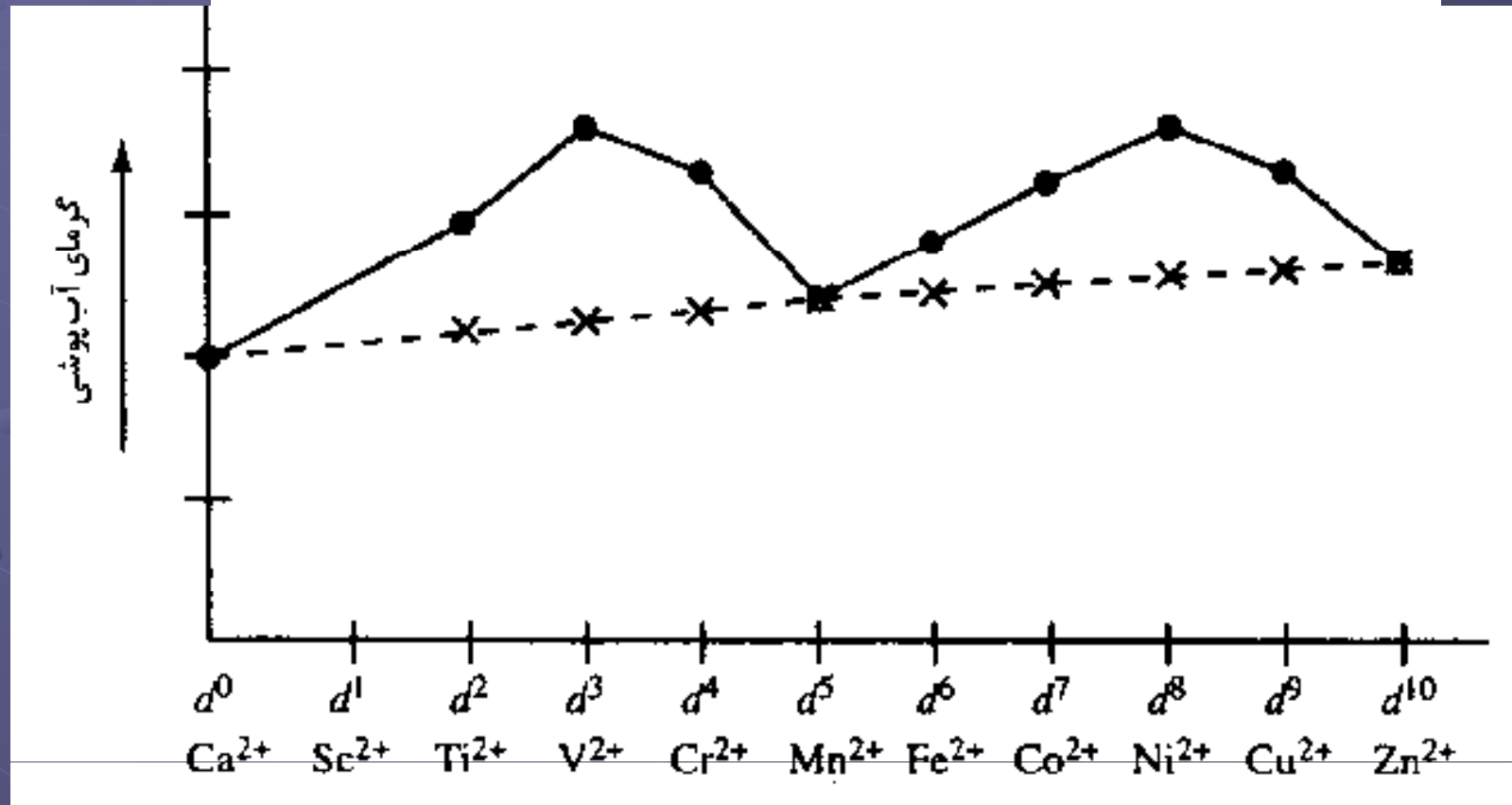
- چون آرایشهای  $d^0$ ،  $d^5$  و  $d^{10}$  دارای میدان کروی هستند،  $CFSE$  آنها صفر است.

-  $V^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  بیشترین مقدار  $CFSE$  را دارند.

- وجود الکترون در اوربیتالهای روی محوری، باعث حفاظت هسته شده و از نزدیک شدن آنیونها جلوگیری می کند و در نتیجه شعاع یون افزایش می یابد.

شواهد تجربی شکافتگی اوربیتال های d:

۲- تغییرات گرمای آب پوشی یونهای فلزات واسطه



## نتایج:

- هر چه شعاع یونی کمتر باشد ، مولکولهای آب به یون مرکزی نزدیک تر شده و گرمای آب پوشی بیشتر می شود.

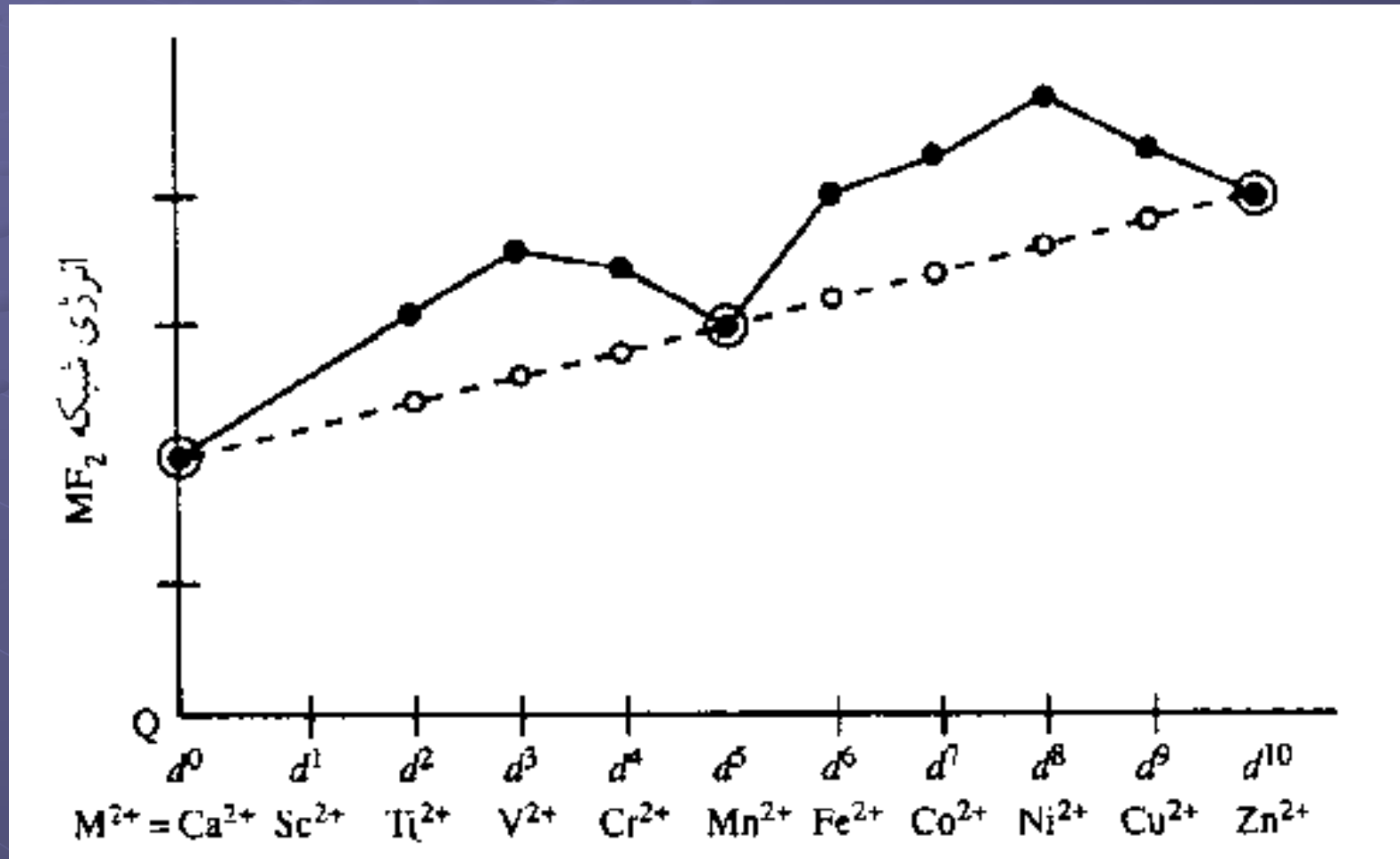
- در یونهایی که دارای CFSE صفر هستند ، گرمای آب پوشی با مقدار پیش بینی شده مطابقت دارد.

- هرچه CFSE بیشتر باشد انحراف مقدار پیش بینی شده از مقدار عملی بیشتر است.



## شواهد تجربی شکافتگی اوربیتال های d:

۳- تغییرات انرژی شبکه دی فلئوئوریدهای یونهای فلزات واسطه



## نتایج:

- هر چه شعاع یونی کمتر باشد، انرژی شبکه بیشتر می شود.

- در یونهایی که دارای CFSE صفر هستند، انرژی شبکه با مقدار پیش بینی شده مطابقت دارد.

- اختلاف مقدار پیش بینی شده از مقدار عملی برابر با CFSE است.

## شناسایی ساختارهای اسپینل و آنتی اسپینل:

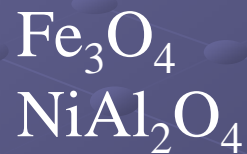
فرمول اسپینل ها  $AB_2O_4$  است. عدد اکسایش  $A$  و  $B$  به ترتیب  $+2$  و  $+3$  است. یونهای اکسید آرایش مکعبی و  $A^{2+}$  و  $B^{3+}$  چهار وجهی و هشت وجهی هستند:



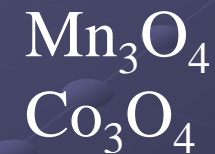
آنتی اسپینل:

چون  $\Delta o > \Delta t$  است ، CFSE اسپینل نرمال بیشتر از اسپینل معکوس است. اگر یون مورد نظر CFSE بالا داشته باشد ، تمایل دارد حفرات هشت وجهی را انتخاب کند و اسپینل نرمال ارجحیت پیدا می کند ولی اگر CFSE کم باشد تمایل به اشغال حفرات چهاروجهی بیشتر شده و آنتی اسپینل ارجحیت می یابد.

آنتی اسپینل:



اسپینل نرمال:



## مزایای نظریه میدان بلور:

- ۱- برای پیش بینی ساختار هندسی کمپلکس نتایج بهتری می دهد.
- ۲- ساختارهای مختلف حاصل از یک عدد کوئوردیناسیون را توجیه می کند.
- ۳- علت پر اسپین و کم اسپین بودن کمپلکس ها را توجیه می کند.
- ۴- خواص مغناطیسی ، رنگ و طیفهای الکترونی کمپلکس ها را توجیه می کند.

## معایب نظریه میدان بلور:

- ۱- نادیده گرفتن ماهیت کووالانسی پیوند.
- ۲- موقعیت واقعی یون فلز در میدان لیگند را دقیق نشان نمی دهد.
- ۳- ترتیب قدرت لیگندها را به خوبی توجیه نمی کند.
- ۴- قدرت پیوندها و خواص شیمیایی کمپلکس ها را به خوبی توجیه نمی کند.

استقرار الکترونها در اوربیتالهای d در کمپلکسهای هشت وجهی:

توزیع الکترونها به CFSE و انرژی جفت شدن الکترونها ( $E_p$ ) بستگی دارد.

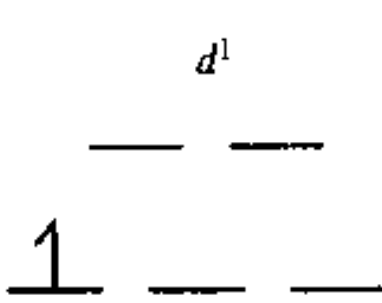
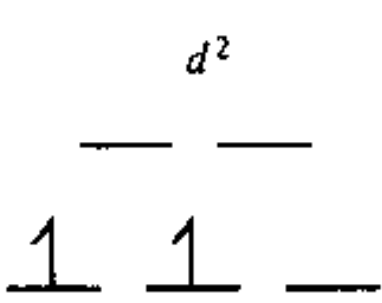

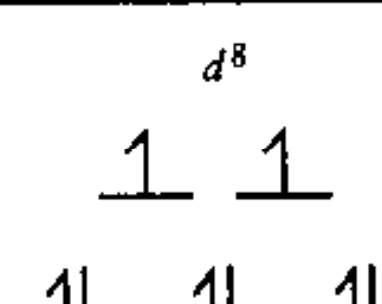
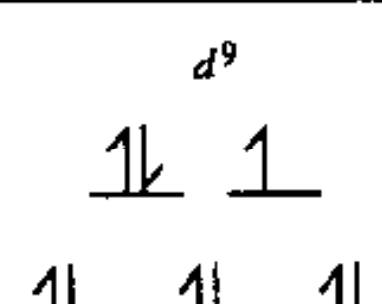
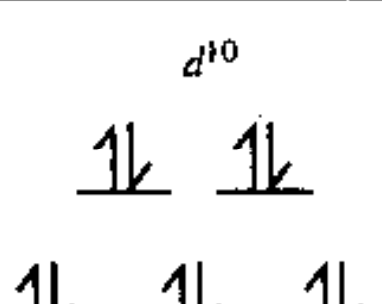
کمپلکس های  $d^1$ ،  $d^2$ ،  $d^3$ ،  $d^8$ ،  $d^9$  و  $d^{10}$  فقط یک حالت اسپینی دارند.

تعداد الکترونها جفت نشده در این کمپلکسها نسبت به یون آزاد یکسان است.

سایر کمپلکس ها دارای دو حالت پراسپین و کم اسپین هستند که اختلاف انرژی این دو حالت انرژی جفت شدن نام دارد.

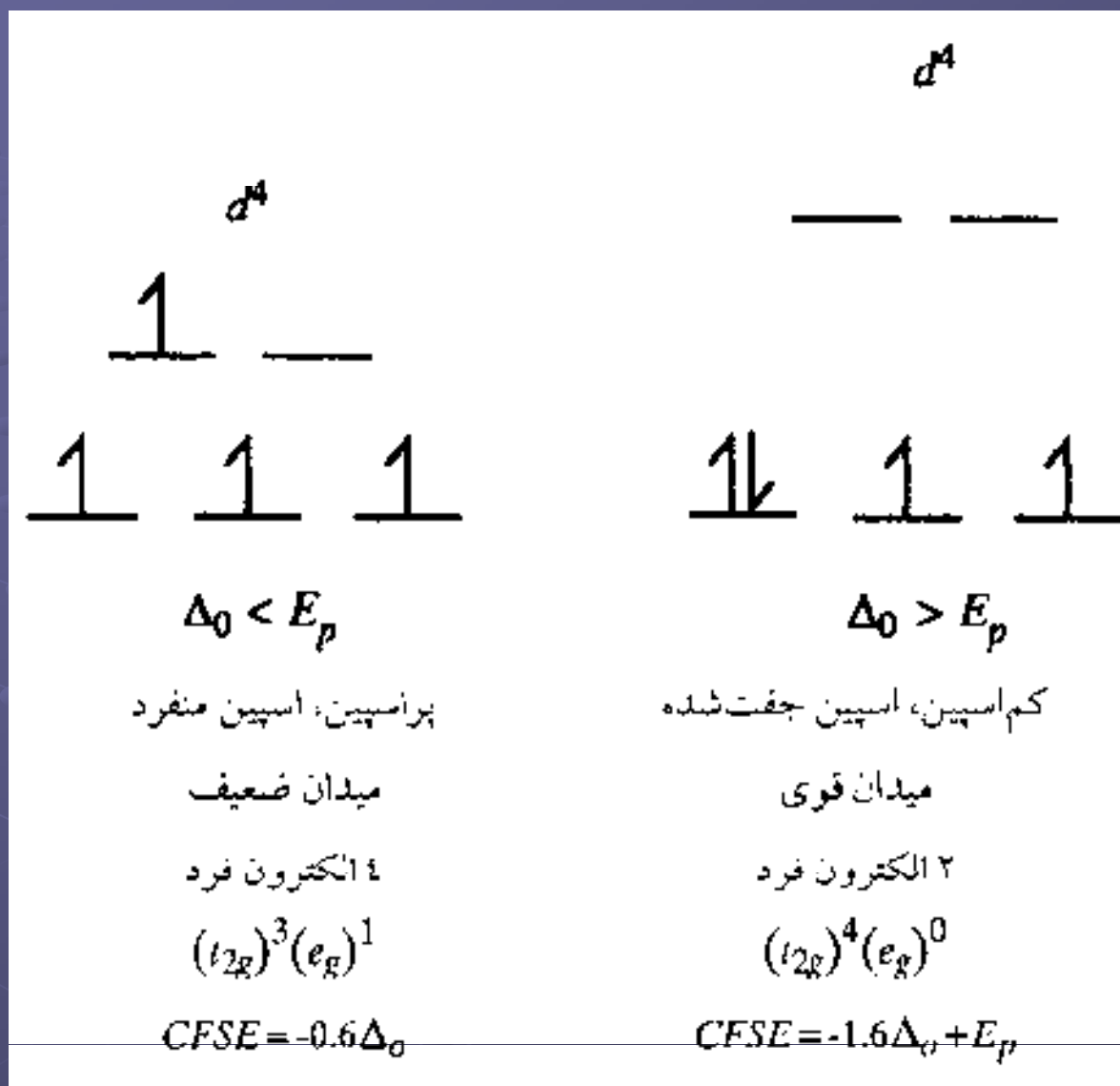
اگر  $\Delta_o > E_p$  باشد حالت کم اسپین رخ می دهد.

استقرار الکترونها در اوربیتالهای d در کمپلکسهای هشت وجهی:

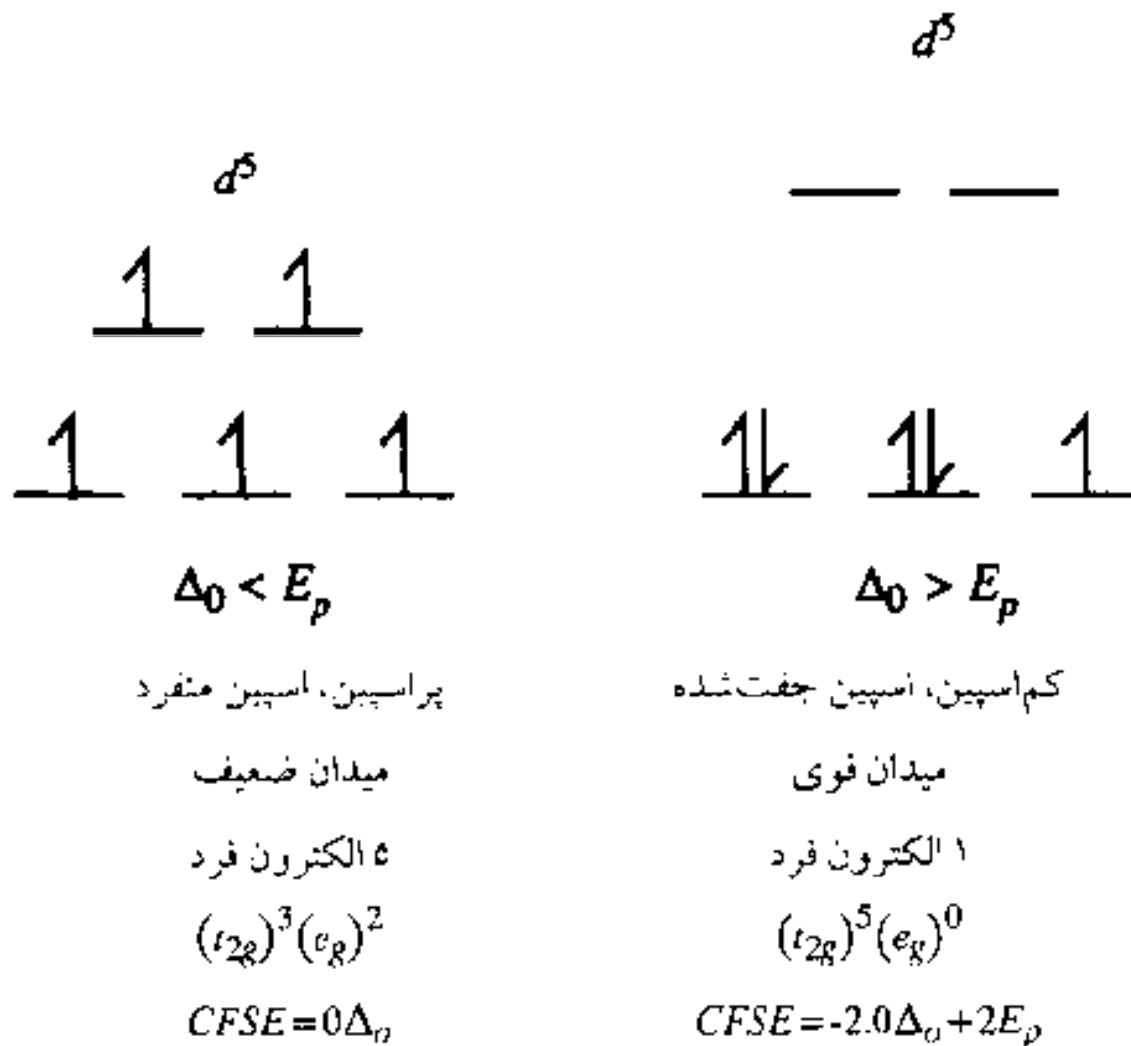
$d^1$  $(t_{2g})^1 (e_g)^0$ $CFSE = -0.4 \Delta_0$	$d^2$  $(t_{2g})^2 (e_g)^0$ $CFSE = -0.8 \Delta_0$	$d^3$  $(t_{2g})^3 (e_g)^0$ $CFSE = -1.2 \Delta_0$
$d^8$  $(t_{2g})^6 (e_g)^2$ $CFSE = -1.2 \Delta_0$	$d^9$  $(t_{2g})^6 (e_g)^3$ $CFSE = -0.6 \Delta_0$	$d^{10}$  $(t_{2g})^6 (e_g)^4$ $CFSE = 0 \Delta_0$



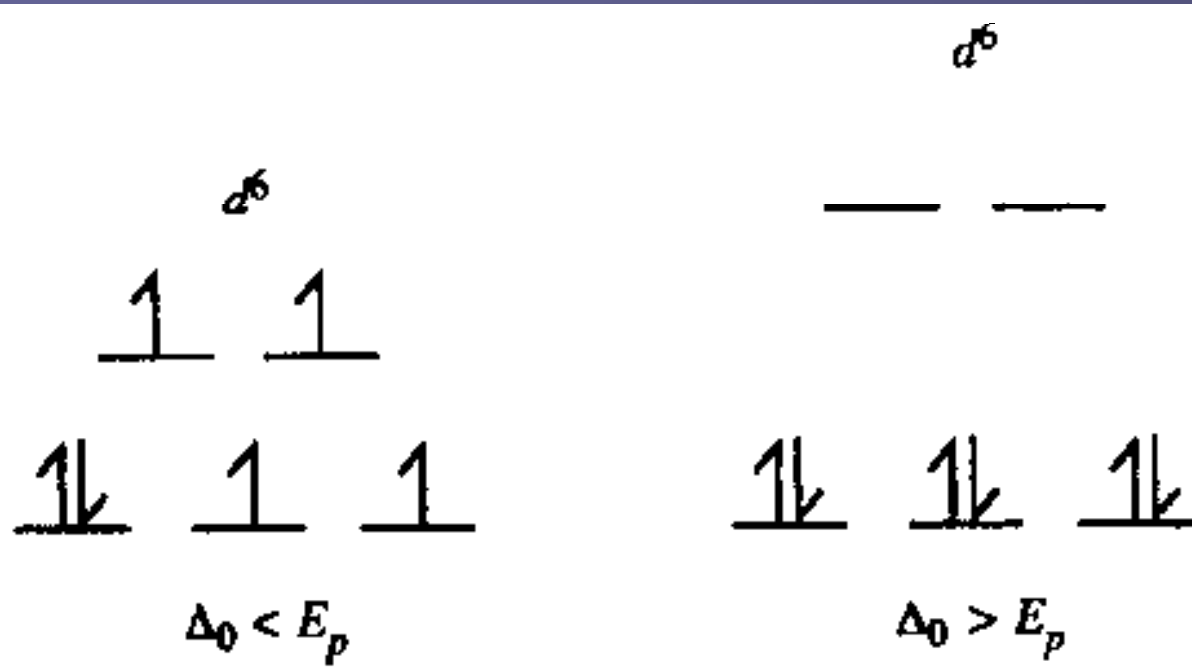
# استقرار الکترونها در اوربیتالهای d در کمپلکسهای هشت وجهی:



# استقرار الکترونها در اوربیتالهای d در کمپلکسهای هشت وجهی:



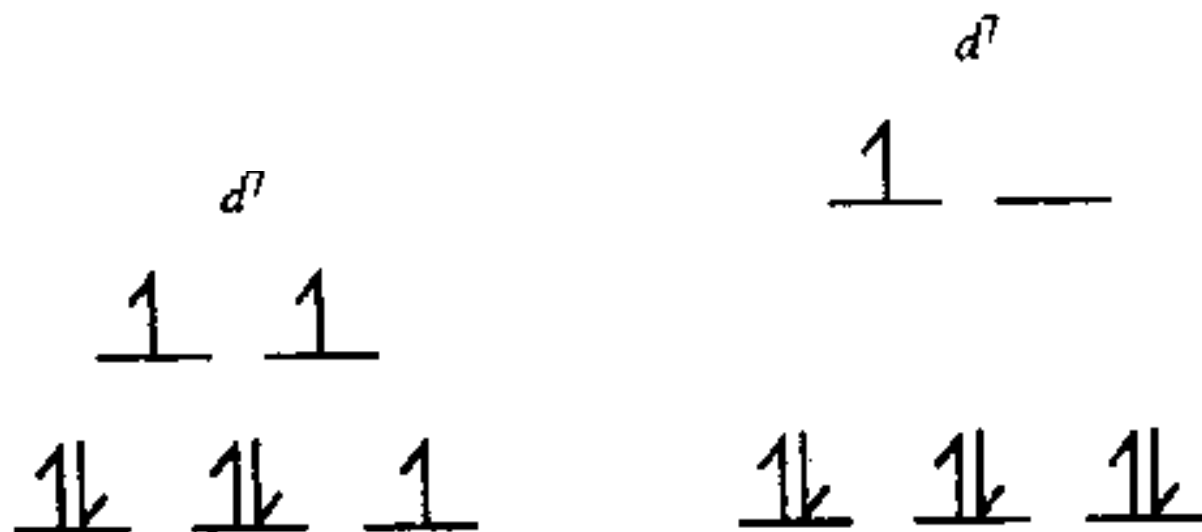
# استقرار الکترونها در اوربیتالهای d در کمپلکسهای هشت وجهی:



$\Delta_0 < E_p$   
 پراسپین، اسپین منفرد  
 میدان ضعیف  
 ۴ الکترون فرد  
 $(t_{2g})^4(e_g)^2$   
 $CFSE = -0.4\Delta_0 + 0$

$\Delta_0 > E_p$   
 کم اسپین، اسپین جفت شده  
 میدان قوی  
 ۰ الکترون فرد  
 $(t_{2g})^6(e_g)^0$   
 $CFSE = -2.4\Delta_0 + 2E_p$

استقرار الکترونها در اوربیتالهای d در کمپلکسهای هشت وجهی:

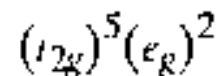


$$\Delta_0 < E_p$$

پراسپین، اسپین منفرد

میدان ضعیف

۳ الکترون فرد



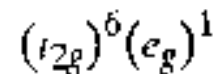
$$CFSE = -0.8\Delta_0 + 0$$

$$\Delta_0 > E_p$$

کم اسپین، اسپین جفت شده

میدان قوی

۱ الکترون فرد



$$CFSE = -1.8\Delta_0 + E_p$$

اثر قدرت میدان بلور بر روی رنگ کمپلکس ها:

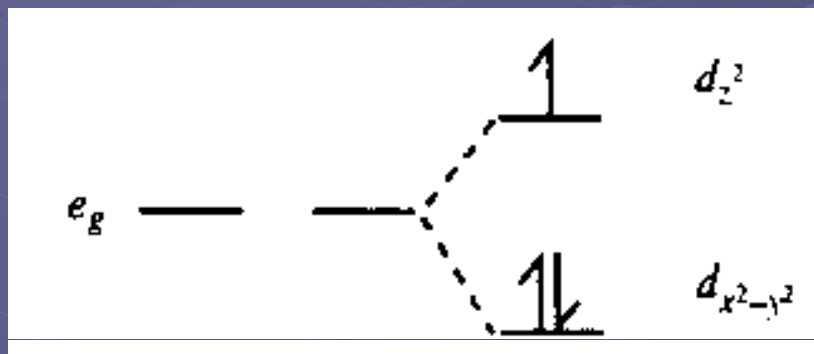
رنگ در کمپلکسهای عناصر واسطه مربوط به انتقالات  $d-d$  می باشد.

هرچه میزان شکافتگی اوربیتالهای  $d$  بیشتر باشد ، برای انتقال الکترونی انرژی بیشتری لازم است و رنگ کمپلکس به ناحیه فرابنفش نزدیک می شود. مثال:

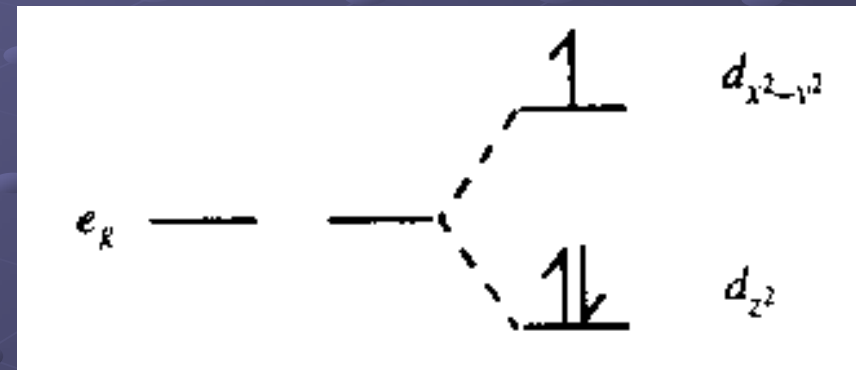
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	زرد
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	آبی روشن
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	آبی تیره
$[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$	بنفش
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	بی رنگ

## اثر یان-تلر:

هر سیستم مولکولی غیر خطی در یک حالت الکترونی هم تراز، بی ثبات بوده، در نتیجه دچار برخی انواع انحراف شده تا انرژی آن کم و کمپلکس پایدار شود. نتیجه این پدیده کاهش تقارن و از بین رفتن هم ترازی اوربیتالها است.

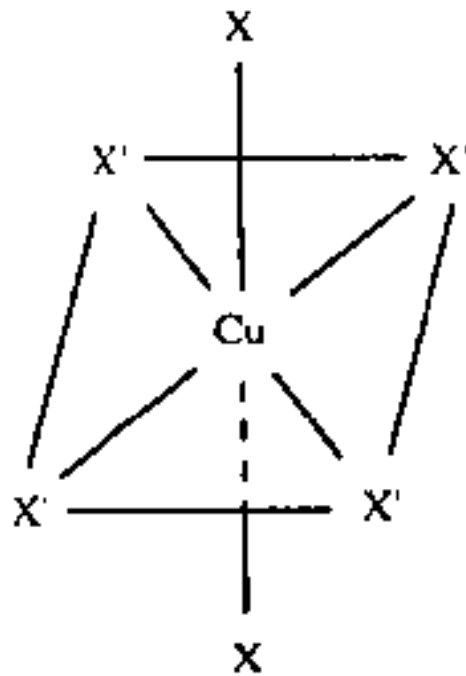


Z-in



Z-out

نوع انحراف بستگی به آرایش الکترونی اتم مرکزی دارد. مثلاً کمپلکس های  $\text{Cu}^{2+}$  تمایل به انحراف Z-out دارند:



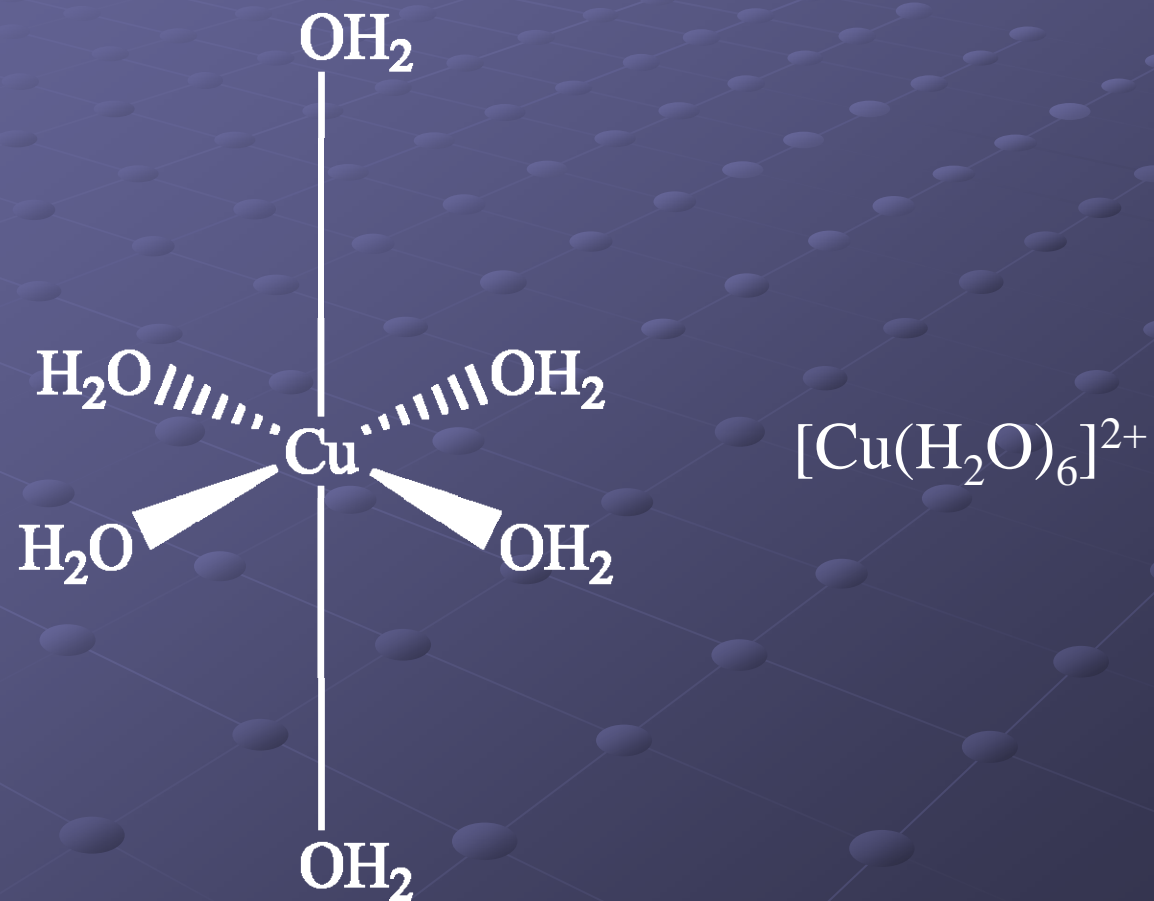
فواصل

$\text{Cu} - \text{X}'$   
 $\text{X}' = \text{F}, 1.93 \text{ \AA}$   
 $\text{X}' = \text{Cl}, 2.30 \text{ \AA}$   
 $\text{X}' = \text{Br}, 2.40 \text{ \AA}$

$\text{Cu} - \text{X}$   
 $\text{X} = \text{F}, 2.27 \text{ \AA}$   
 $\text{X} = \text{Cl}, 2.95 \text{ \AA}$   
 $\text{X} = \text{Br}, 3.18 \text{ \AA}$

شواهد تجربی برای انحراف یان تدر:

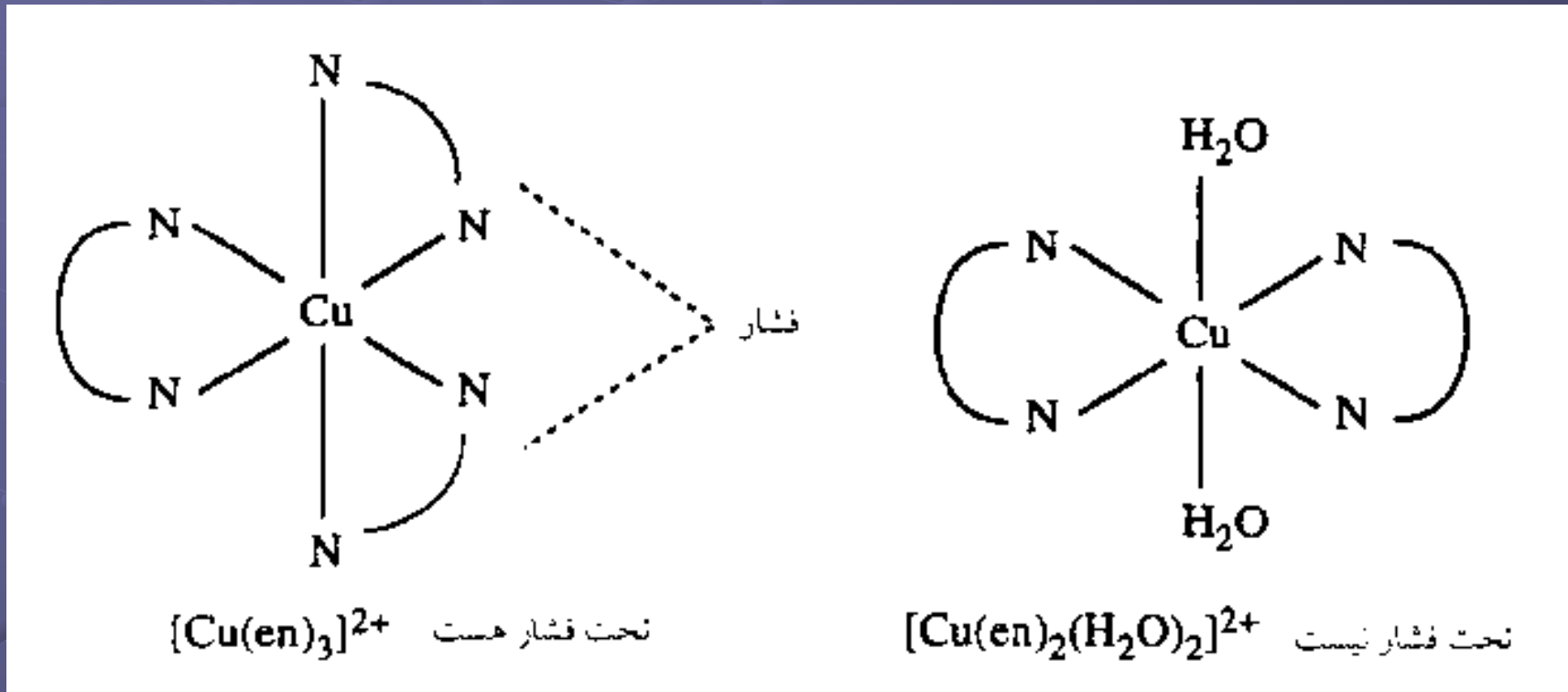
۱- برخی از کمپلکس های شش کوئوردینه ای دارای آرایش هشت وجهی غیر منتظم هستند. مثال:





شواهد تجربی برای انحراف یان تلم:

۲- عدم پایداری برخی از کی لیت ها. مثال:



ناپایدار

پایدار

شواهد تجربی برای انحراف یان تدر:

۳- در طیف جذبی کمپلکس ها ، منحنی جذبی دارای یک شانه است.



ضول موج  
(الف)



طول موج  
(ب)

طیف جذبی کمپلکس ها (الف) بدون انحراف J-T (ب) انحراف J-T

نظریه اربیتال مولکولی:

در یک کمپلکس ، اوربیتالهای فلز و لیگند همپوشانی کرده و اوربیتالهای مولکولی تشکیل می دهند.

با روش **LCAO** می توان اوربیتالهای مولکولی را بدست آورد.

پیوند **M-L** خصلت کووالانسی دارد.

## نظریه اربیتال مولکولی:

علامت گذاری اوربیتالها:

T      تراز انرژی با هم تراز سه گانه

$E_g$       تراز انرژی با هم تراز دوگانه

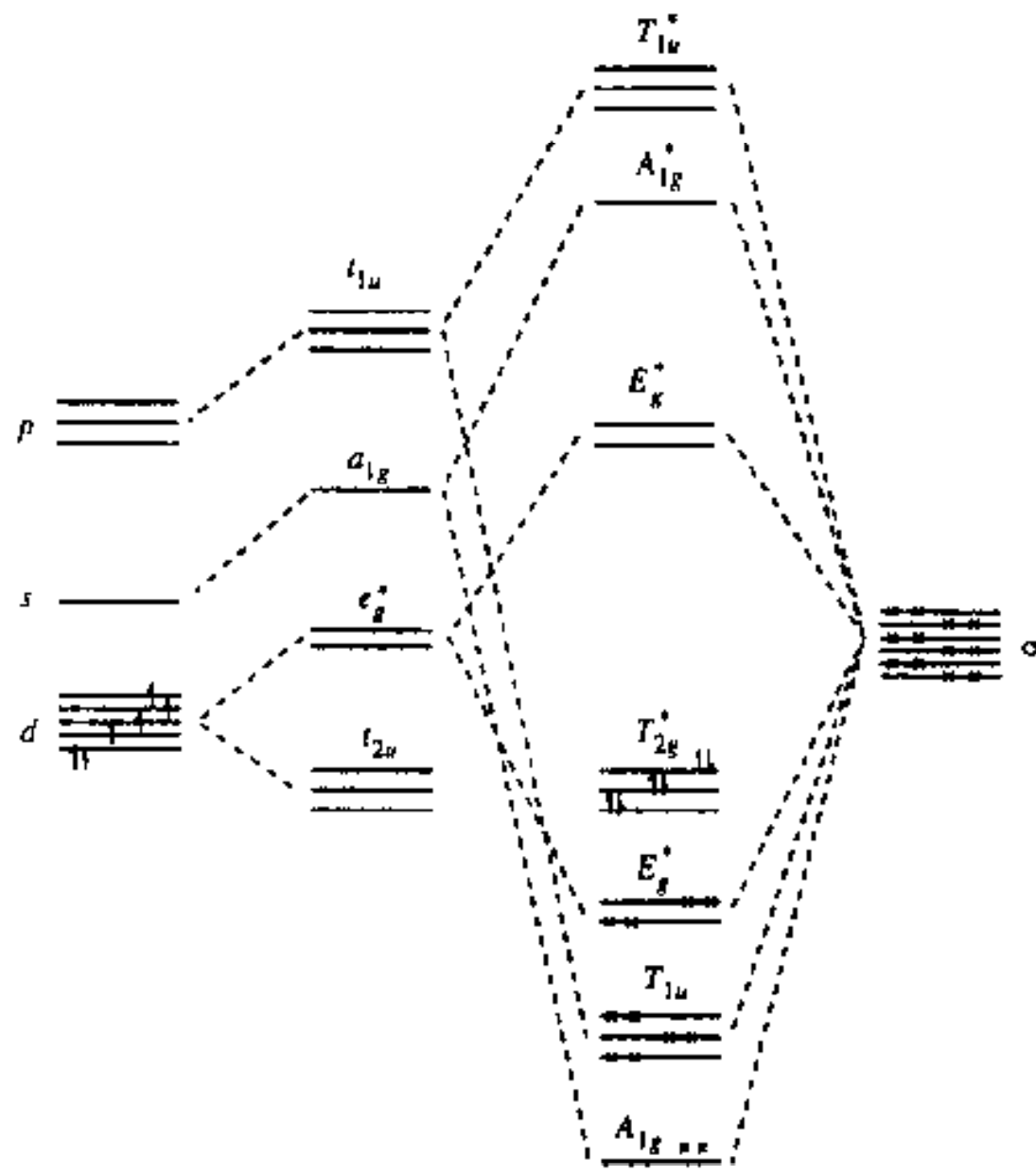
A      تراز انرژی با هم تراز یگانه

1 زیروند      عدم تغییر علامت تابع موج در اثر چرخش حول محورهای دکارتی عمود بر محور اصلی مولکول

2 زیروند      تغییر علامت تابع موج در اثر چرخش حول محورهای دکارتی عمود بر محور اصلی مولکول

زیروند u      عدم وجود مرکز تقارن در کمپلکس

زیروند g      وجود مرکز تقارن در کمپلکس



اوربیتال‌های فنری

MOهای کمپلکس

اوربیتال‌های گروه لیگندی

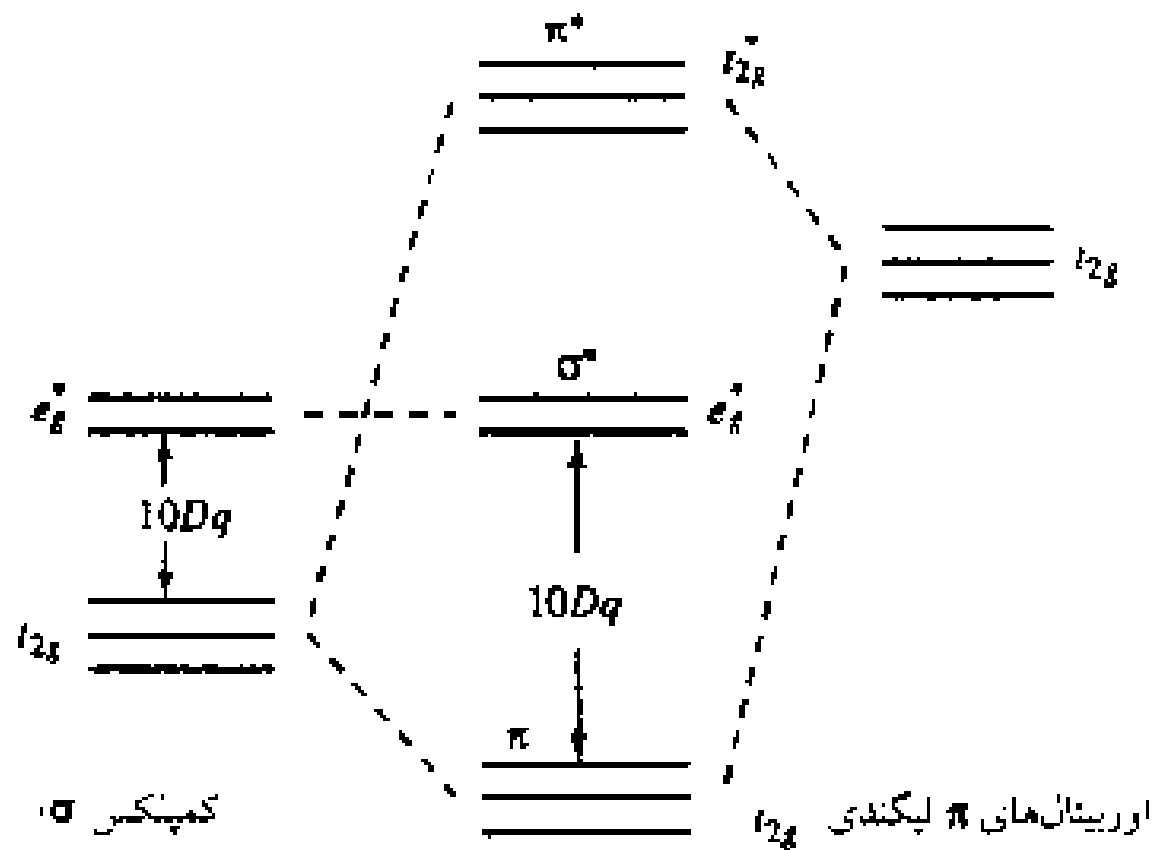
نمودار MO برای کمپلکس‌های هشت وجهی که فقط برهمکنش  $\sigma$  دارد.

## تشکیل پیوند $\pi$ :

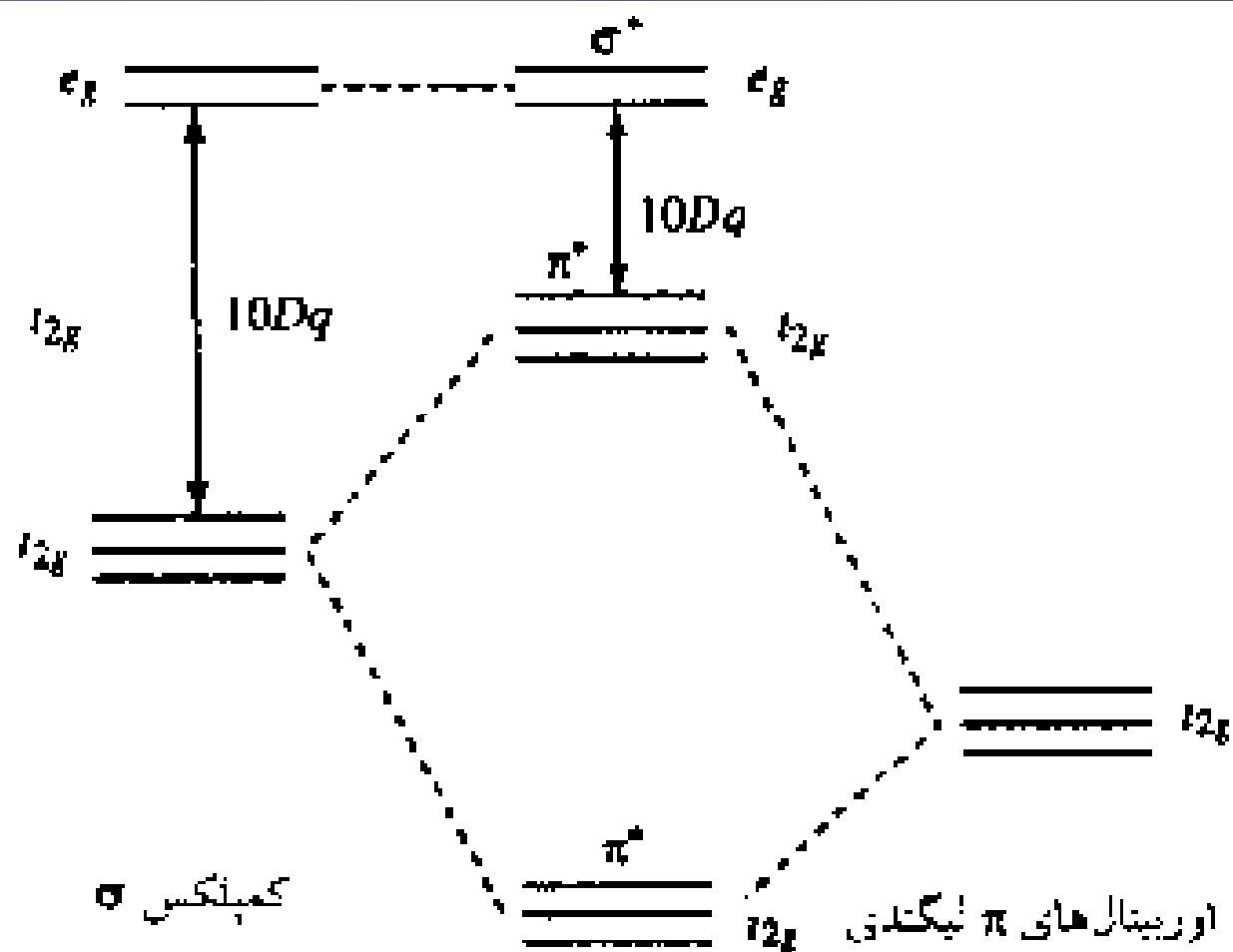
از همپوشانی اوربیتالهای مناسب لیگند با اوربیتالهای  $t_{2g}$  اتم مرکزی تشکیل می شود.

لیگندهای  $\pi$ -پذیر مثل CO، P یا S با تشکیل پیوند پای باعث افزایش میزان شکافتگی اوربیتالهای d می شوند.

لیگندهای  $\pi$ -دهنده مثل O یا F، با تشکیل پیوند پای باعث کاهش میزان شکافتگی اوربیتالهای d می شوند.



نمودار ترازهای انرژی برای سیستم  $\pi$  با لیگند پذیرنده نظیر CO، P یا S.



نمودار ترازهای انرژی برای سیستم  $\pi$  با لیگند دهنده نظیر O، F و غیره.



شواهد تجربی تشکیل اوربیتالهای مولکولی:

### (الف) طیف ESR

یکی از دلایل برای وجود پیوند فلز-لیگند،  $M \rightarrow L$ ، از طیف ESR کمپلکس‌ها به دست می‌آید. برای مثال، طیف ESR در  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  ساختار فوق‌ظریف تشکیل می‌دهد، این امر را می‌توان چنین توجیه نمود که تعدادی از اوربیتال‌های ایریدیم و یون کلرید همپوشانی می‌کنند و تک‌الکترون d جفت نشده روی یون فلز مستقر نیست بلکه ۵ درصد روی هر یون کلرید قرار می‌گیرد. بنابراین، ۳۰ درصد عدم استقرار دارد. نتایج مشابهی در بسیاری از کمپلکس‌های دیگر پیدا شده است.

شواهد تجربی تشکیل اوربیتالهای مولکولی:

### (ب) مطالعات NMR

مطالعات NMR کمپلکس های  $K[MnF_3]$  و  $K[NiF_3]$  روشن ساخته است که الکترون های  $t_{2g}$  و  $e_g$  فلز، بخشی از زمان را اطراف هسته فلورئور صرف می کنند که تأیید می کند این پیوند کووالانسی M-L در چنین کمپلکس ها وجود دارد. این موضوع از روی تغییر محل سیگنال  $^{19}F$  NMR کمپلکس، و در نتیجه تغییر دانسیته الکترونی در اطراف فلورئور در مقایسه با یون آزاد مشخص می گردد.

شواهد تجربی تشکیل اوربیتالهای مولکولی:

### (ب) NQR

طیف NQR تعدادی از کمپلکس‌های مسطح مربعی Pt(II) و Pd(II) مانند  $[\text{PtX}_4]^{2-}$  و  $[\text{PdX}_4]^{2-}$  روشن ساخته است که مقدار قابل ملاحظه‌ای خصنت کووالانسی در پیوندهای M-L وجود دارد. برخی کمپلکس‌های چهاروجهی مانند  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  به‌طور غیر معمولی باندهای جذبی NQR با شدت زیاد می‌دهند. این موضوع را با در نظر گرفتن پیوندهای M-L که به‌طور محسوسی خصنت کووالانسی دارند می‌توان توضیح داد.

تمرین:

از میان دو کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  و  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ ، کدام یک نور با طول موج بلندتر را در ناحیه مرئی جذب می‌کند؟

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  در طول موج‌های بلندتر از خود جذب نشان می‌دهد. زیرا  $\text{Co}^{2+}$  موجود در یون کمپلکس انرژی پایداری میدان بلور کمتری را باعث می‌شود. هر چه انرژی کمتر باشد، طول موج نور جذب شده بیشتر است.

تمرین:

برای یون  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ،  $E_p = 23500 \text{ cm}^{-1}$  و  $\Delta_o = 13900 \text{ cm}^{-1}$  است. این کمپلکس پراسپین یا کم اسپین خواهد بود؟

با توجه به  $E_p > \Delta_o$  کمپلکس پراسپین است. از این رو الکترون‌ها تمایل به جفت شدن الکترون از خود نشان نمی‌دهند و یکی از اوربیتال‌های  $e_g$  با یک الکترون فرد پر می‌شود.

تمرین:

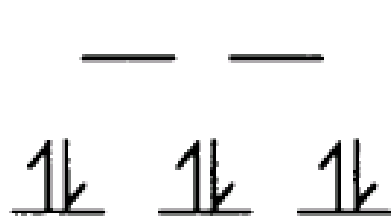
آیا اکسایش  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  به  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  باید آسان باشد یا دشوار؟ توضیح دهید.

اکسید کردن  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  باید ساده‌تر از  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  باشد. زیرا کبالت در کمپلکس اول یک الکترون در تراز بالاتر یعنی  $e_g^*$  دارد.

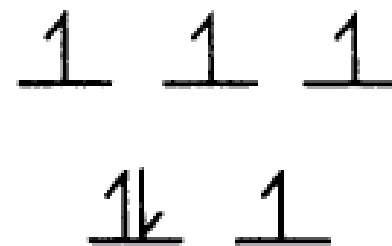
## تمرین:

کمپلکسی از یک یون فلز واسطه با آرایش  $d^6$ ، دیامغناطیس است؛ این کمپلکس، هشت وجهی یا چهار وجهی است؟

از آنجا که در آرایش هندسی چهار وجهی کمپلکس کم اسپین نداریم و در این آرایش هشت وجهی، الکترون جفت نشده‌ای وجود ندارد، پاسخ هشت وجهی است. در حالی که مطابق شکل زیر، چهار وجهی چهار الکترون جفت نشده دارد.



الف) شکافتگی هشت وجهی  
هیچ الکترون جفت نشده‌ای نیست  
پس دیامغناطیس است.



ب) شکافتگی چهار وجهی  
به علت وجود الکترون‌های جفت نشده  
پارامغناطیس است.

تمرین:

با استفاده از CFT نحوه پر شدن اوربیتال‌ها را برای هر دو میدان قوی و ضعیف هشت وجهی  $Mn^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Fe^{2+}$  و  $Co^{2+}$  نشان دهید.

$1 \quad 1$ $1 \quad 1 \quad 1$ میدان ضعیف	$— \quad —$ $1 \downarrow \quad 1 \downarrow \quad 1$ میدان قوی	$1 \downarrow \quad 1 \downarrow$ $1 \downarrow \quad 1 \downarrow \quad 1 \downarrow$ میدان ضعیف	$1 \downarrow \quad 1 \downarrow$ $1 \downarrow \quad 1 \downarrow \quad 1 \downarrow$ میدان قوی
$Mn^{2+}, d^5$		$Zn^{2+}, d^{10}$	

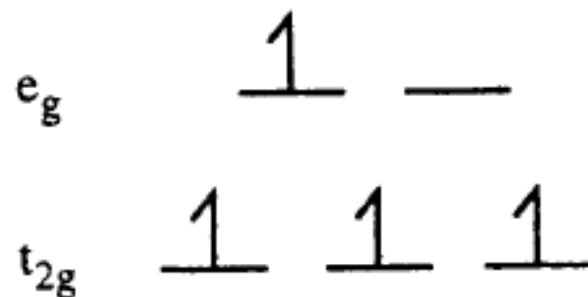
$1 \quad 1$ $1 \downarrow \quad 1 \quad 1$ میدان ضعیف	$— \quad —$ $1 \downarrow \quad 1 \downarrow \quad 1 \downarrow$ میدان قوی	$1 \quad 1$ $1 \downarrow \quad 1 \downarrow \quad 1$ میدان ضعیف	$1 \quad —$ $1 \downarrow \quad 1 \downarrow \quad 1 \downarrow$ میدان قوی
$Fe^{2+}, d^6$		$Co^{2+}, d^7$	



## تمرین:

برای کمپلکس هشت وجهی  $Mn^{3+}$ ،  $\Delta_o = 21150 \text{ cm}^{-1}$  و انرژی جفت شدگی الکترون ها،  $E_p = 27750 \text{ cm}^{-1}$  است. آیا این کمپلکس پراسپین خواهد بود یا کم اسپین؟ CFSE آن را محاسبه کنید. ممان مغناطیسی «اسپین-تنها» را برای آن یون به دست آورید.

با توجه به اینکه  $Mn^{3+}$  در سیستم  $d^4$  بوده  $\Delta_o < E_p$  است، پراسپین است. توزیع الکترون به صورت زیر است:



انرژی پایداری میدان بلور آن به صورت زیر است:

$$-1.2\Delta_o + 0.6\Delta_o = -0.6\Delta_o = -0.6 \times 21150 = -12690 \text{ cm}^{-1}$$

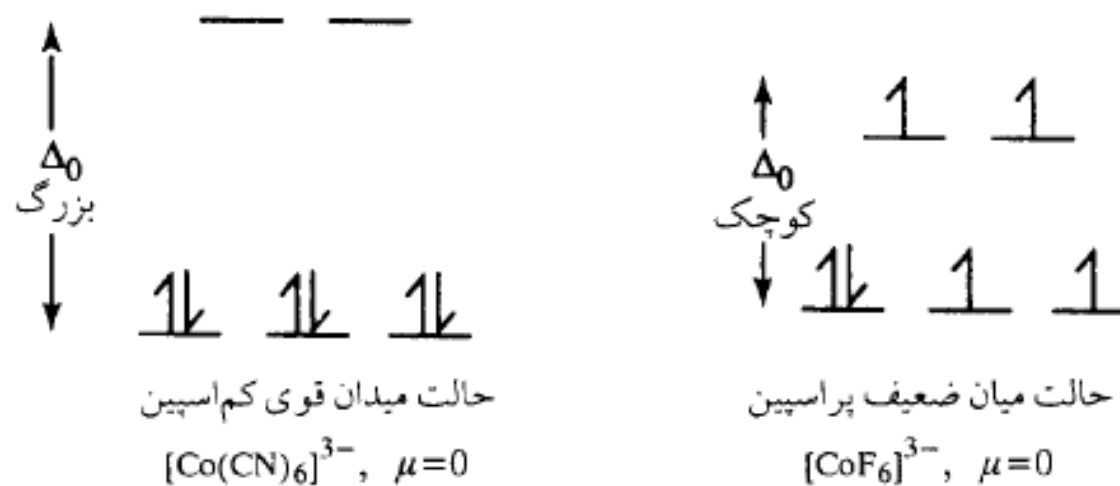
و ممان مغناطیسی اسپین تنهای آن به صورت زیر خواهد بود:

$$\sqrt{n(n+2)} = \sqrt{4(6)} = \sqrt{24} = 4.90 \text{ BM}$$

با ممان 4.90 BM پارامغناطیس است.

تمرین:

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  دیامغناطیس ولی  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  پارامغناطیس است. ممان مغناطیسی دومی حدود 5.3 BM است. اختلاف در خواص مغناطیسی دو کمپلکس را با استفاده از CFT توضیح دهید.



ممان مغناطیسی اسپین تنها برای  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  برابر با  $\sqrt{4(6)} = \sqrt{24} = 4.90$  BM است، در حالی که ممان مغناطیسی مشاهده شده اندکی بیشتر از 4.90 BM است مقدار پیش بینی شده با استفاده از فرمول اسپین تنها محاسبه شده است. که این به علت سهم اندکی از سوی تکانه زاویه ای اوربیتالی الکترون هاست. کمپلکس  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  الکترون جفت نشده ندارد ( $t_{2g}^6$ ) و دیامغناطیس است.

## تمرین:

انرژی پایداری میدان بلور را بر حسب  $\Delta_o$  در کمپلکس های چهاروجهی و هشت وجهی  $d^8$  محاسبه کنید. پایداری کدامیک بیشتر است؟



هشت وجهی  $d^8$

$$CFSE = -1.2\Delta_o$$



چهاروجهی  $d^8$

$$CFSE = -0.8\Delta_o \times 0.45$$

$$= -0.3\Delta_o$$

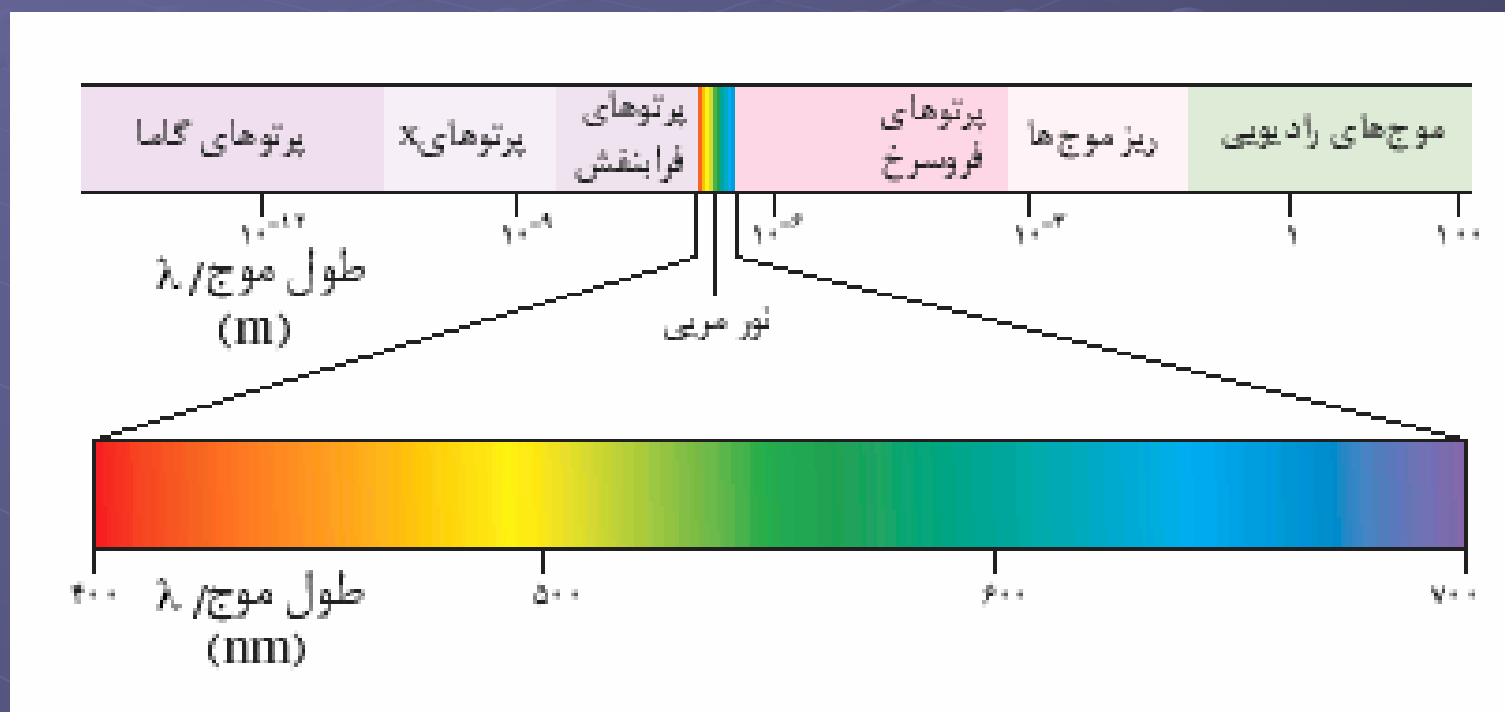
$d^8$ ، کمپلکس هشت وجهی به علت دارا بودن انرژی پایداری بزرگتر پایدارتر است.

## فصل پنجم: خصوصیات طیفی و مغناطیسی کمپلکس های فلزی

اهداف کلی:

- آشنایی با انواع طیفهای جذبی
- بررسی قواعد انتخاب
- بررسی جمله های طیفی ایجاد شده در میدان لیگند.
- آشنایی با نحوه تفسیر و مطالعه طیفهای الکترونی
- آشنایی با نمودارهای اورگل و تانابه-سوگانو و نحوه استفاده از آنها
- آشنایی با طیفهای انتقال بار الکتریکی
- آشنایی با خواص مغناطیسی کمپلکسهای فلزی و تفسیر رفتار مغناطیسی آنها

رنگ کمپلکس ها ناشی از جذب نور مرئی توسط کمپلکس ها است. رنگ مشاهده شده مکمل رنگ نور جذب شده می باشد.



طیف الکترومغناطیس نور سفید

رنگ برخی از کمپلکس ها

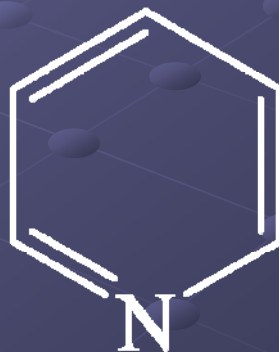
کمپلکس	رنگ
$K_2Zn_2[Fe(CN)_6]_2$	سفید
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	آبی
$[Co(H_2O)_6]^{2+} (aq)$	صورتی
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	سبز
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	بنفش
$K_3[Fe(CN)_6]$	قهوه‌ای
$[PtCl_6]^{2-}$	قرمز
$K_3[Co(NO_2)_6]$	زرد
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	ارغوانی
$[Fe_2(CO)_9]$	طلایی

انواع طیفهای جذبی:

الف- طیف های لیگند:

- مربوط به لیگندهایی است که دارای جذب هستند.  
- محل جذب در کمپلکس نسبت به لیگند آزاد مقداری جابجا می شود.

مثال:

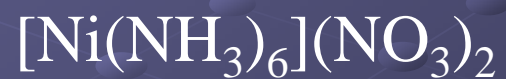


انواع طیفهای جذبی:

ب- طیف های یون مخالف:

- در کمپلکس هایی دیده می شود که یون مخالف کمپلکس دارای جذب باشد.

مثال:



در این کمپلکس یون نیترات در ناحیه فرابنفش دارای جذب است.



انواع طیفهای جذبی:

ج- طیف های انتقال بار (CT):

- انتقال الکترونی میان اوربیتالهای فلز و اوربیتالهای لیگند.

مثال:



انواع طیفهای جذبی:

د- طیف های میدان لیگند:

- انتقال الکترونی میان اربیتالهای d شکافته شده حاصل از میدان لیگند  
مثال:



- عوامل موثر در انرژی انتقالات:

- (۱) شکل هندسی کمپلکس
- (۲) عدد کوانتومی اصلی اربیتال d
- (۳) ماهیت لیگند
- (۴) حالت اکسایش اتم مرکزی

قواعد انتخاب:

الف - قاعده انتخاب اسپینی:

انتقالات میان حالت‌هایی با چندگانگی،  $2S + 1$ ، متفاوت غیرمجاز است.

انتقال مجاز، دارای  $\Delta S = 0$  است.

علت: میدان الکترومغناطیس تابش ورودی نمی‌تواند جهت‌گیری نسبی اسپین الکترون‌ها را تغییر دهد.

جفت شدن اسپین اوربیت (نقض فاعده انتخاب اسپینی):

جفت شدن حرکت اسپینی با حرکت اوربیتالی می تواند باعث شود که انتقالات دارای  $\Delta S \neq 0$  نیز انجام شود. چنین انتقالی از انتقالات اسپین مجاز ضعیف ترند.

در عناصر واسطه ردیف دوم و سوم ، جفت شده اسپین اوربیت با شدت بیشتری انجام می شود.

قواعد انتخاب:

ب- قاعده انتخاب لاپورت:

تنها انتقالات مجاز در مولکول یا یونی با تقارن مرکزی، آنهایی هستند که با تغییر پاریته همراهند.



انتقال  $d-d$  و  $p-p$  غیرمجاز ولی انتقالات  $s-p$  و  $p-d$  مجاز هستند. در کمپلکسهای فاقد مرکز تقارن، قاعده منع لاپورت مصداق ندارد. به همین دلیل انتقالات الکترونی در کمپلکسهای چهاروجهی قوی تر از کمپلکسهای هشت وجهی است.

## علل انجام انتقالات غیر مجاز $d-d$ :

هر عاملی که باعث از بین رفتن مرکز تقارن در کمپلکس شود، می تواند باعث انجام انتقالات  $d-d$  گردد:

- ۱- محیط کمپلکس در حالت بلوری
- ۲- تقارن لیگند
- ۳- انجام ارتعاش نامتقارن در کمپلکس
- ۴- جفت شدن حرکت الکترونی با حرکت ارتعاشی

قانون بیر- لامبرت:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$$

$$\log \frac{I_0}{I} = A \quad \text{جذب}$$



$$A = \epsilon cl \quad ; \quad \epsilon = \frac{A}{cl}$$

## شدت نوارهای جذبی در کمپلکس های 3d:

$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	انتقال
$< 1$	غیرمجاز اسپینی
20 - 100	غیرمجاز لاپورت $d-d$
$\sim 250$	مجاز لاپورت $d-d$
1,000 - 50,000	مجاز تقارنی



## پهنای طیف:

- بین  $10000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $30000 \text{ cm}^{-1}$

- پهنای جذب به عوامل زیر بستگی دارد:

(۱) ارتعاشات پیوند M-L

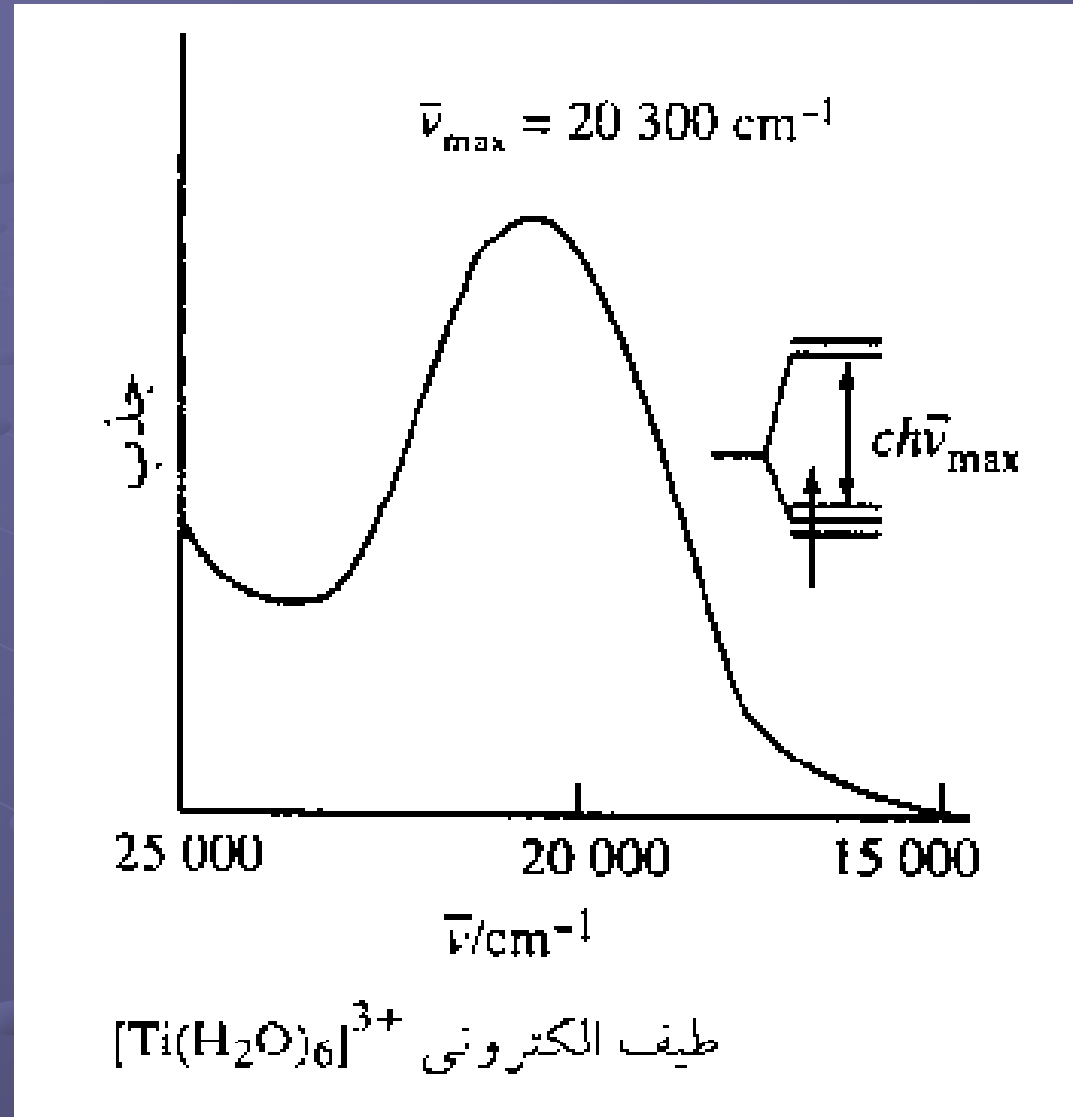
(۲) جفت شدن اسپین اوربیت

(۳) اثر یان-تلر

این عوامل باعث افزایش انعطاف پذیری کمپلکس شده و موجب تغییر در میزان شکافتگی اوربیتالهای d می شود.

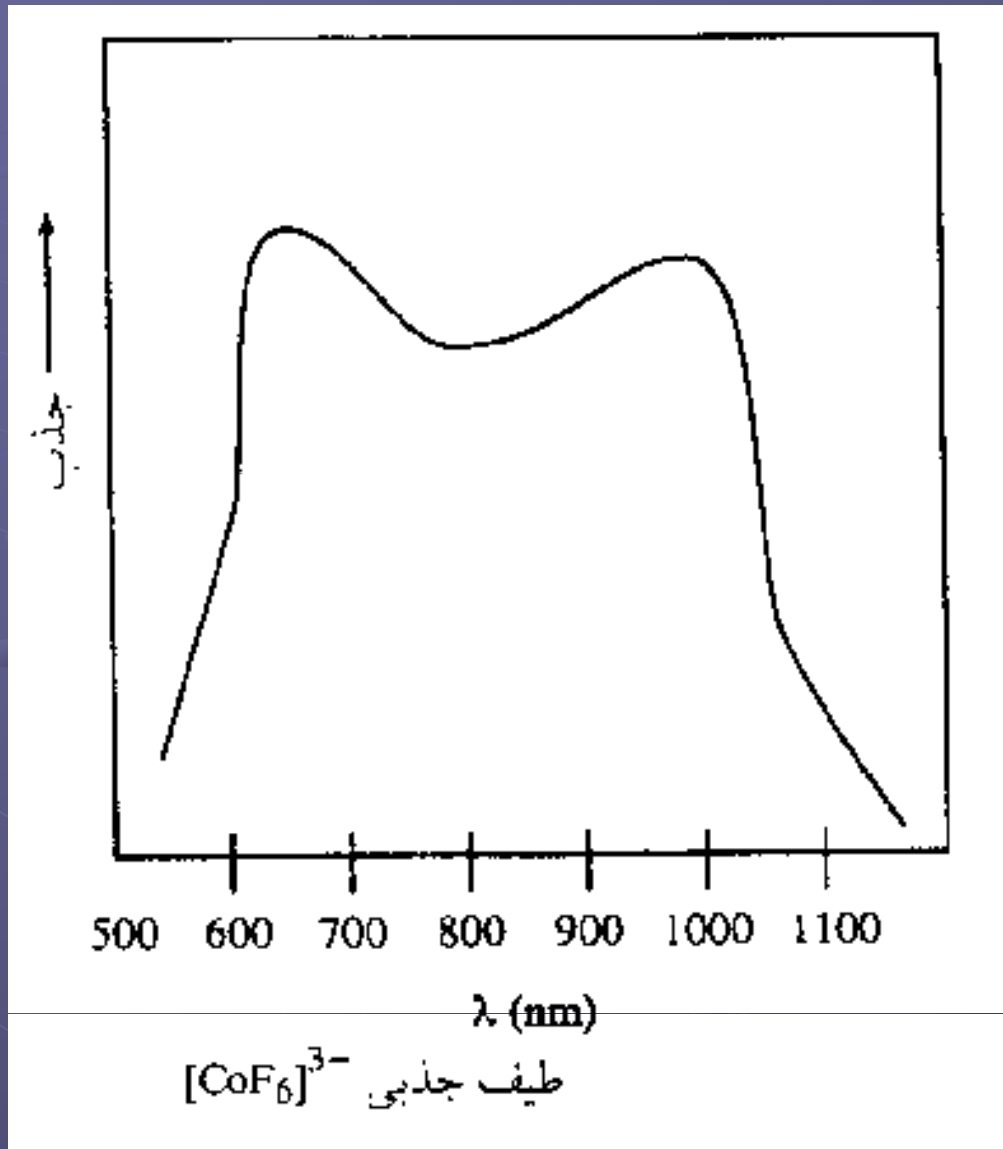
# اثر یان-تلا در طیف الکترونی:

الف) پهن کردن نوار جذبی

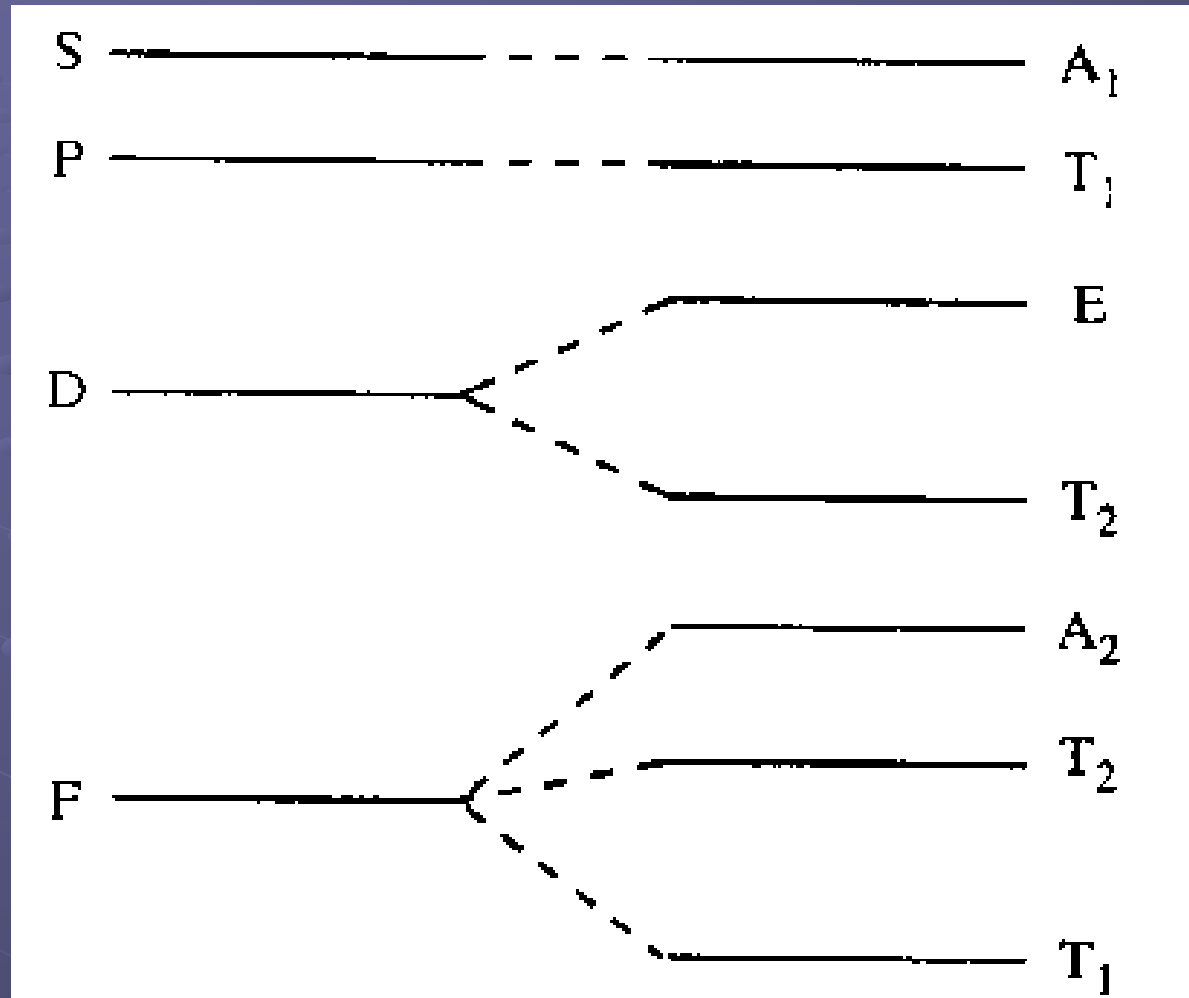


اثر یان-تلر در طیف الکترونی:

ب) شکافتن نوار جذبی



جمله های طیفی ایجاد شده در میدان لیگند:



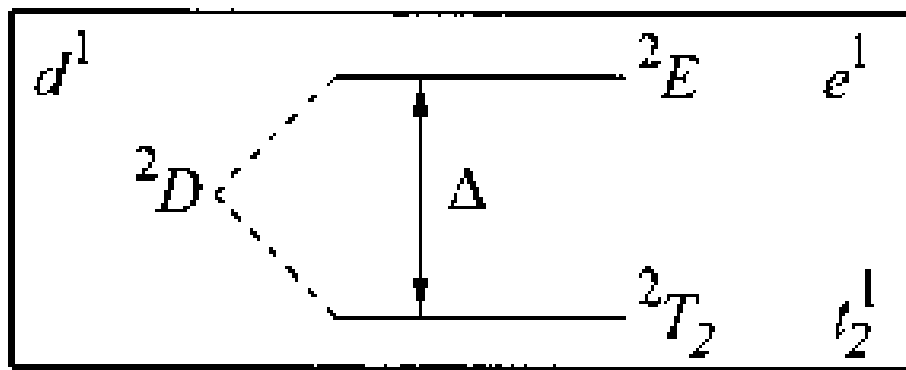
شکافتگی جمله های طیفی یون آزاد در میدان بلور مکعبی.

جمله های حاصل از آرایش  $d^n$  در میدان های لیگند هشت وجهی و چهاروجهی:

جمله طیفی یون آزاد	هم تراز	جمله طیفی در میدان هشت وجهی و چهاروجهی
S	1	$A_1$
P	3	$T_1$
D	5	$E + T_2$
F	7	$A_2 + T_1 + T_2$
G	9	$A_1 + E + T_1 + T_2$

ارتباط جمله های طیفی با آرایش الکترونی در میدان هشت وجهی:

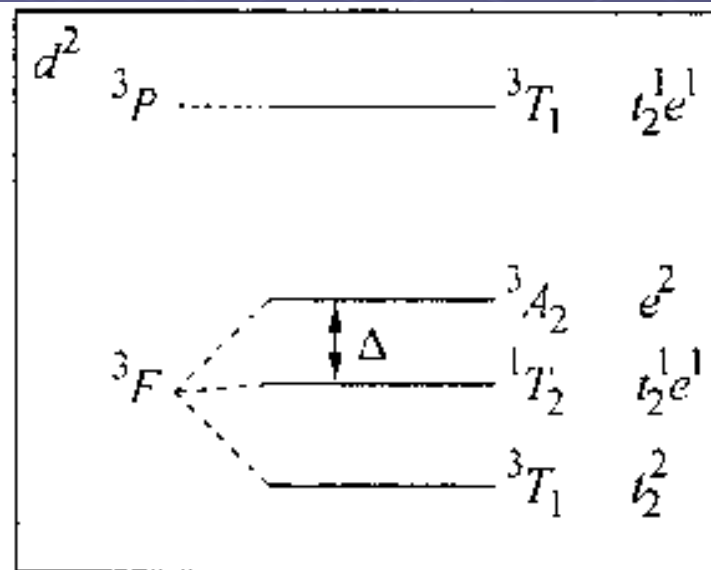
آرایش الکترونی  $d^1$



یک الکترون در دو اوربیتال: هم‌ترازی اوربیتالی = ۲  
یک الکترون در سه اوربیتال: هم‌ترازی اوربیتالی = ۳

ارتباط جمله های طیفی با آرایش الکترونی در میدان هشت وجهی:

آرایش الکترونی  $d^2$



همانند  $3T_2(F)$  در زیر

دو الکترون در دو اوربیتال: هم ترازی اوربیتالی = ۱

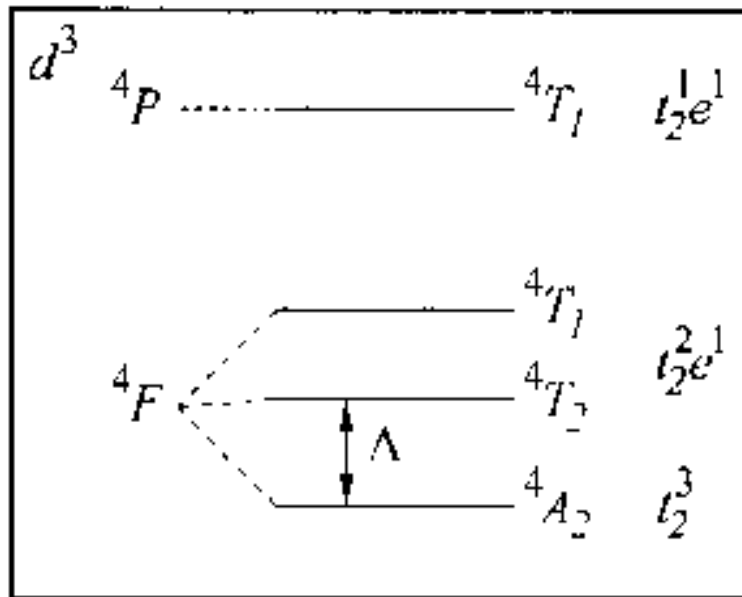
یک الکترون در دو اوربیتال و یک الکترون در سه اوربیتال: چندگانگی اوربیتالی = ۶

(همچنین برای  $3T_1(P)$  در بالا نیز معتبر است)

دو الکترون در سه اوربیتال: هم ترازی اوربیتالی = ۳

ارتباط جمله های طیفی با آرایش الکترونی در میدان هشت وجهی:

آرایش الکترونی  $d^3$

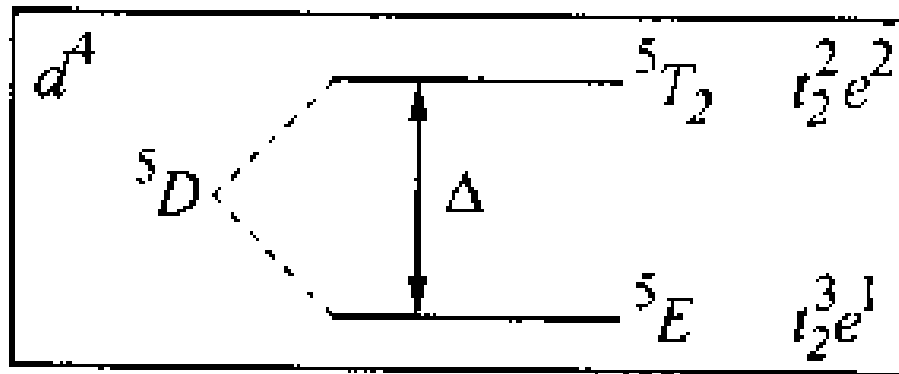


یک الکترون در سه اوربیتال و دو الکترون در دو اوربیتال: هم‌ترازی اوربیتالی = ۳  
 دو الکترون در سه اوربیتال و یک الکترون در دو اوربیتال: هم‌ترازی اوربیتالی = ۶  
 سه الکترون در سه اوربیتال:  
 هم‌ترازی اوربیتالی = ۱



ارتباط جمله های طیفی با آرایش الکترونی در میدان هشت وجهی:

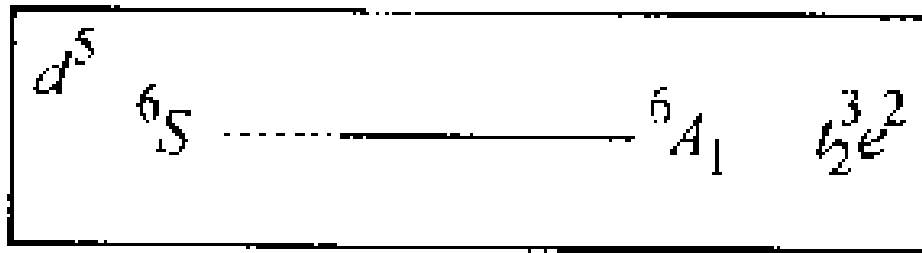
آرایش الکترونی  $d^4$



دو الکترون در سه اوربیتال: هم‌ترازی اوربیتالی = ۳  
سه الکترون در سه اوربیتال و یک الکترون در دو اوربیتال: هم‌ترازی اوربیتالی = ۲

ارتباط جمله های طیفی با آرایش الکترونی در میدان هشت وجهی:

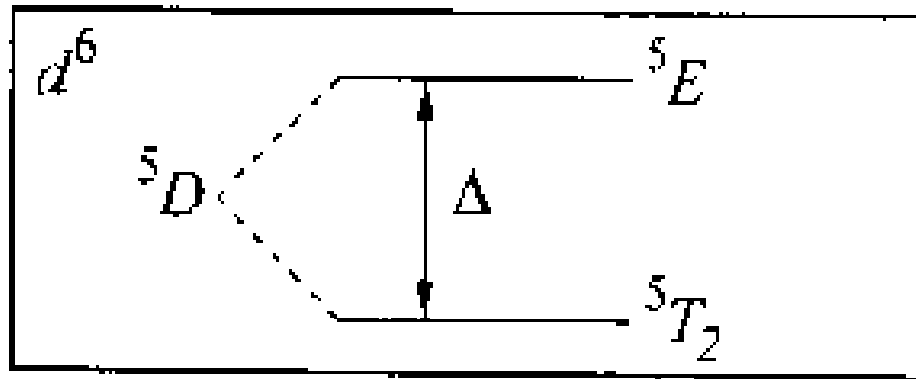
آرایش الکترونی  $d^5$



پنج الکترون در پنج اوربیتال: هم ترازی اوربیتالی = ۱

ارتباط جمله های طیفی با آرایش الکترونی در میدان هشت وجهی:

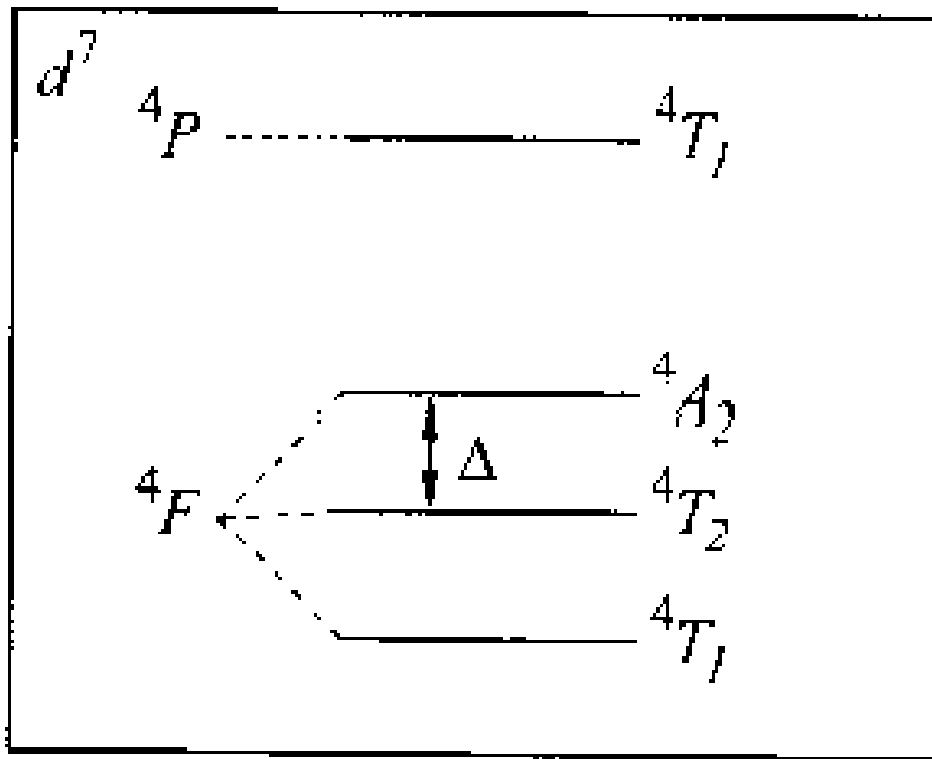
آرایش الکترونی  $d^6$



$d^6$  با چهار «حفره مثبت» دقیقاً عکس  $d^4$  می شود.

ارتباط جمله های طیفی با آرایش الکترونی در میدان هشت وجهی:

آرایش الکترونی  $d^7$



$d^7$  با سه «حفره مثبت» دقیقاً عکس  $d^3$  می شود.

ارتباط جمله های طیفی با آرایش الکترونی در میدان هشت وجهی:

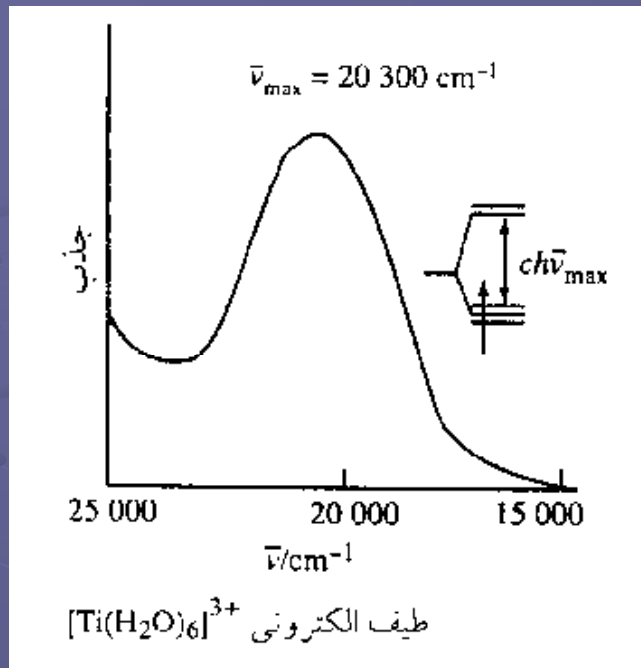
آرایش الکترونی  $d^9$  و  $d^8$

$d^9$     $r$     $d^8$

عکس  $d^2$  بر اساس تعداد حفره های مثبت.

# بررسی طیف الکترونی در کمپلکسهای هشت وجهی $d^1$ :

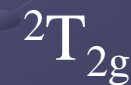
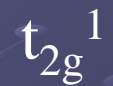
مثال:  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



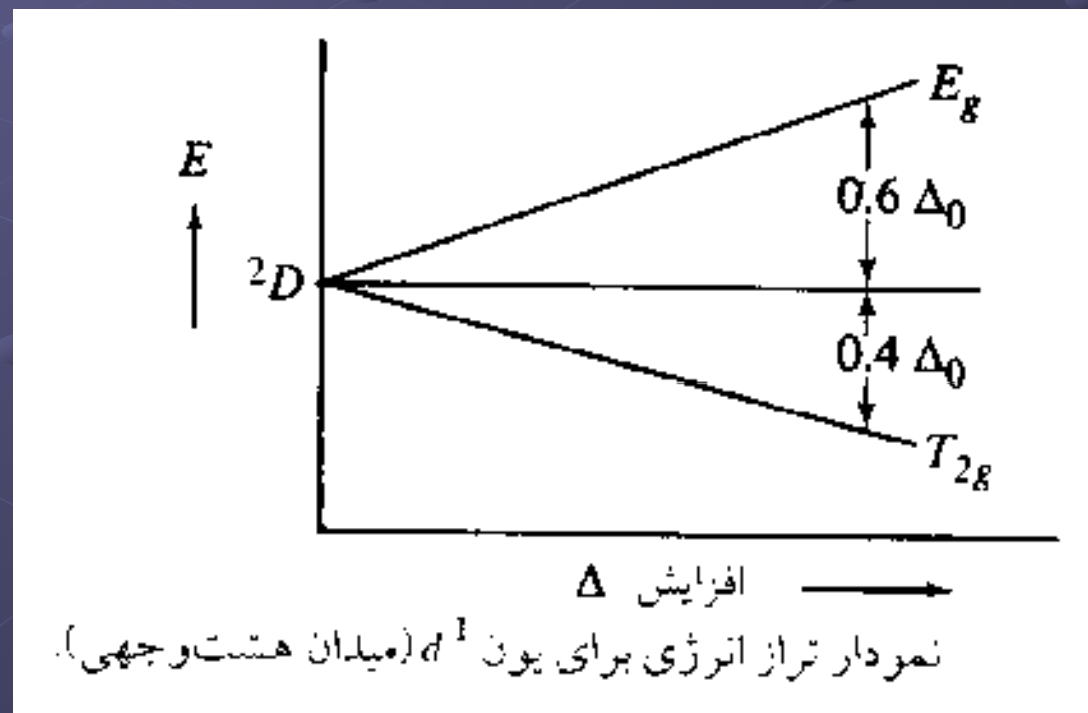
کمپلکس (برانگیخته)



کمپلکس (پایه)



یون گازی



- علت پهن شدن جذب ، از بین رفتن تقارن هشت وجهی در اثر ارتعاشات کمپلکس است.
- میزان شکافتگی به ماهیت لیگند بستگی دارد:

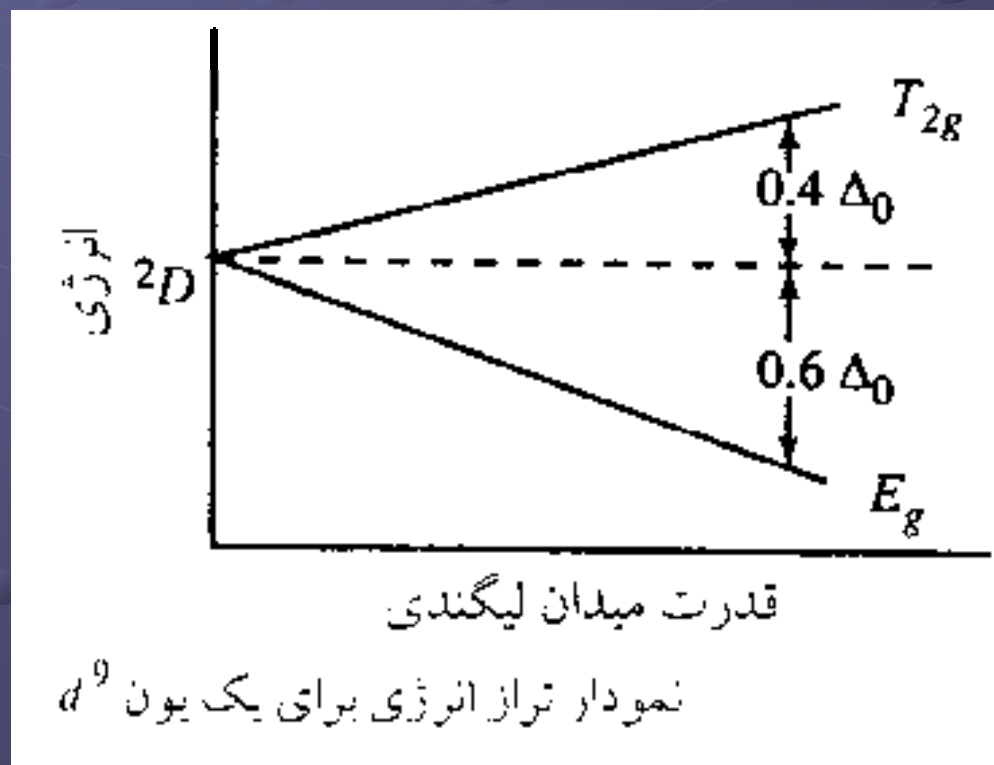
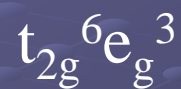
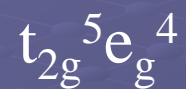
گونه‌های کمپلکسی	$[\text{TiCl}_6]^{3-}$	$[\text{TiF}_6]^{3-}$	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\lambda_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$	13,000	18,900	20,400	22,300

# بررسی انتقالات الکترونی در کمپلکس‌های هشت وجهی $d^9$ :

کمپلکس (برانگیخته)

کمپلکس (پایه)

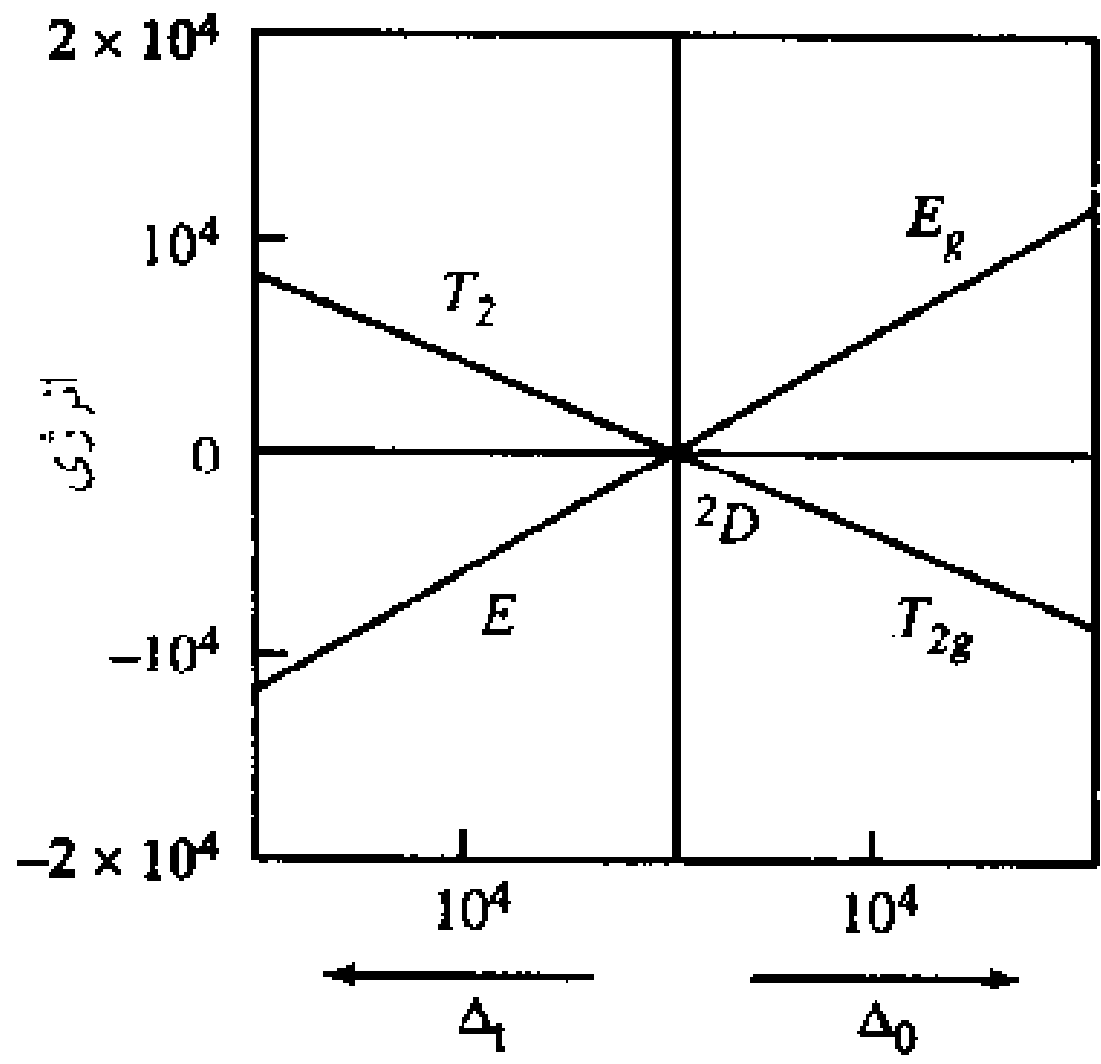
یون گازی





## نمودارهای اورگل:

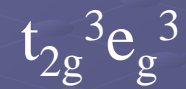
- برای سیستمهای میدان ضعیف به کار می رود.
- آرایشهای الکترونی برانگیخته ای در نمودار آورده شده است که چندگانگی آن با آرایشهای پایه یکسان است.
- تعداد جهشهای الکترونی را می توان پیش بینی کرد.



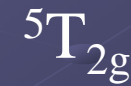
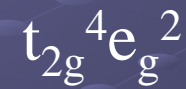
نمودار اورگل برای کمپلکس های هشت وجهی و چهار وجهی  $d^1$

# بررسی انتقالات الکترونی در کمپلکسهای هشت وجهی $d^6$ :

کمپلکس (برانگیخته)

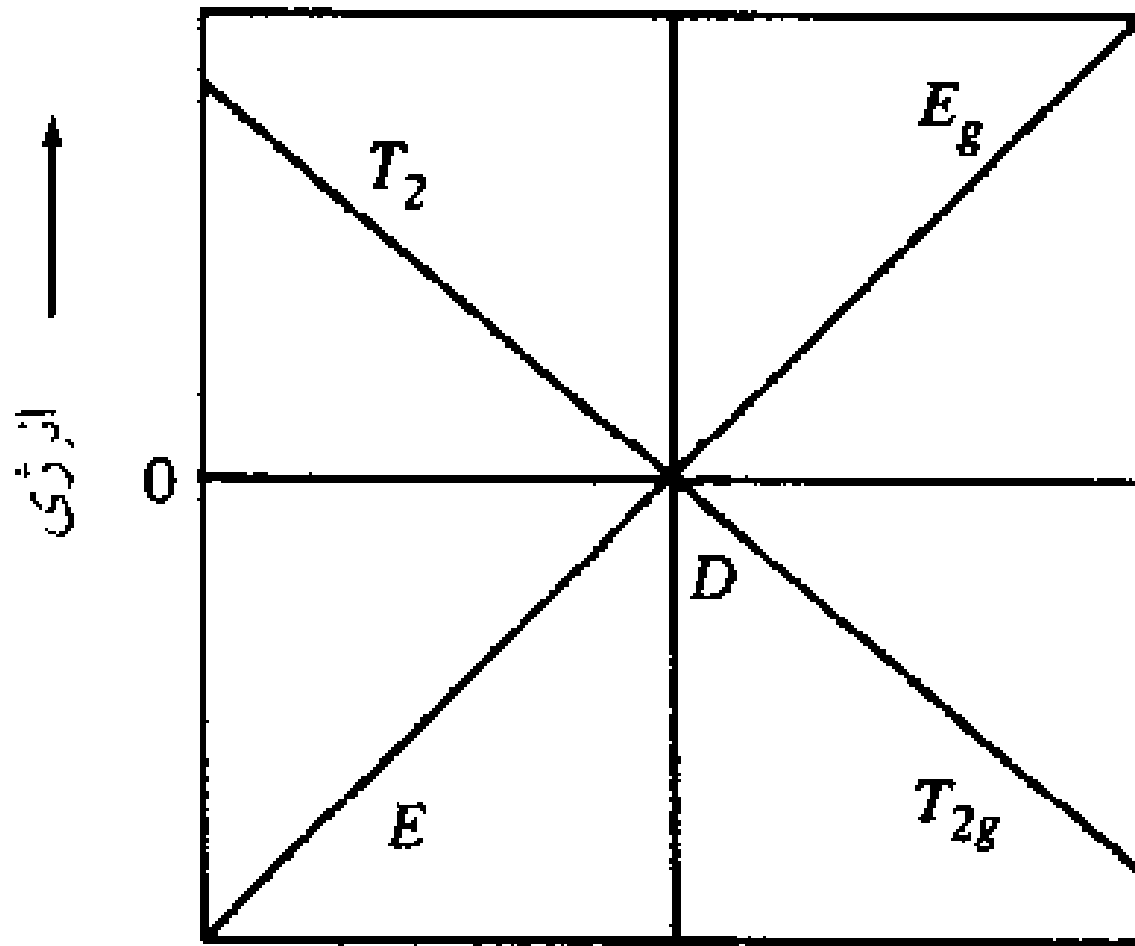


کمپلکس (پایه)



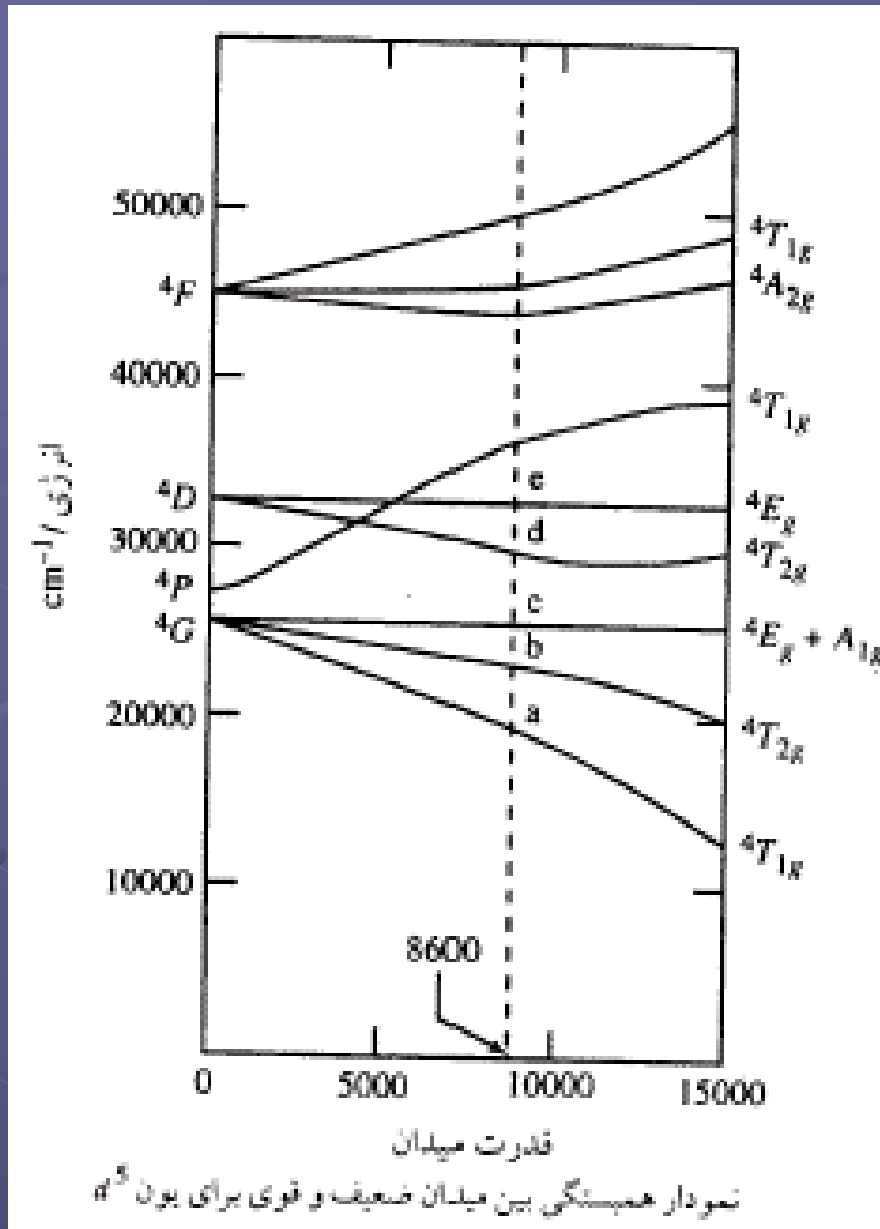
یون گازی



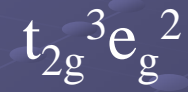


$d^1, d^6$  هشت وجهی     $d^1, d^6$  چهار وجهی  
 $\longleftarrow \Delta \longrightarrow$   
 (چهار وجهی  $d^9, d^4$ )    (هشت وجهی  $d^9, d^4$ )

# بررسی انتقالات الکترونی در کمپلکسهای هشت وجهی $d^5$ :



کمپلکس (پایه)

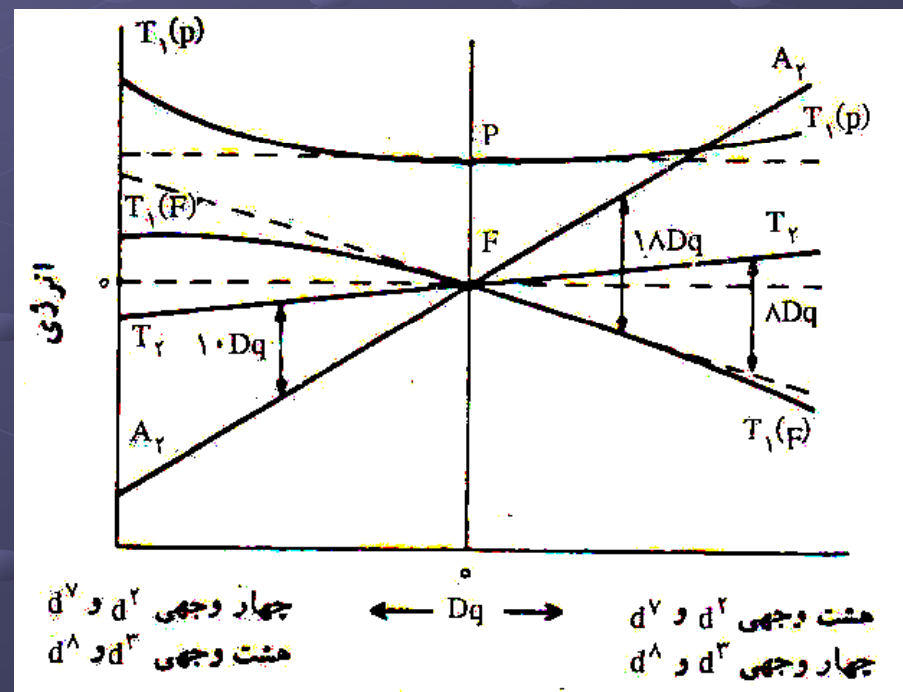
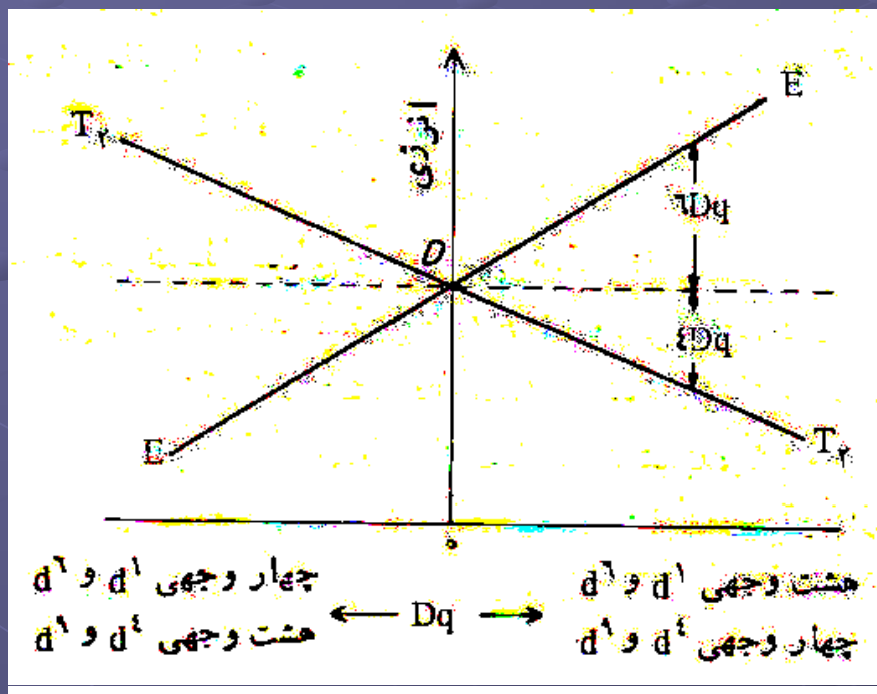


یون گازی



## مقایسه نمودارهای تراز انرژی در میدانهای هشت وجهی و چهاروجهی:

- ۱- ترتیب ترازهای انرژی عکس هم است.
- ۲- میزان شکافتگی در میدان چهاروجهی  $4/0$  میدان هشت وجهی است.
- ۳- در هر دو نوع میدان الگوی شکافتگی ترازهای انرژی در آرایش  $d^n$  ، عکس  $d^{10-n}$  است.



## پارامترهای راکا:

کمیت‌هایی انتگرالی هستند که نشان‌دهنده انرژی دافعه میان جمله‌های طیفی مختلف یک آرایش الکترونی می‌باشند. عامل این دافعه، نیروهای کولنی میان الکترون‌هاست.

مثال: انرژی جملات طیفی ممکن برای آرایش الکترونی  $d^2$ :

$$E(^1S) = A + 14B + 7C$$

$$E(^1G) = A + 4B + 2C$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C$$

$$E(^3P) = A + 7B$$

$$E(^3F) = A - 8B$$

اختلاف انرژی میان حالت پایه F و حالت برانگیخته P در یک یون آزاد برابر  $15B$  است.

مقادیر  $B$  و  $C$  را کا (بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ ) برای برخی یون‌های آزاد فلزهای واسطه.

آرایش	یون	$B$	$C$
$3d^2$	$\text{Ti}^{2+}$	718	2629
	$\text{V}^{3+}$	861	4165
	$\text{Cr}^{4+}$	1039	4238
$3d^3$	$\text{Sc}^+$	480	
	$\text{V}^{2+}$	766	2855
	$\text{Cr}^{3+}$	918	3850
	$\text{Mn}^{4+}$	1064	
$3d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	830	3430
	$\text{Mn}^{3+}$	1140	3675
$3d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	960	3325
$3d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	1058	3901
	$\text{Co}^{3+}$	1100	
$3d^7$	$\text{Co}^{2+}$	971	4366
$3d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	1041	4831



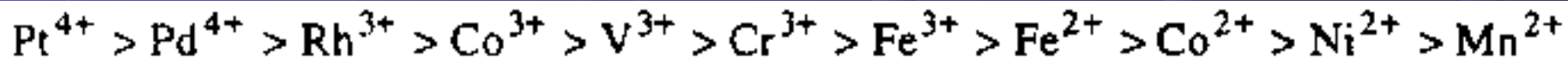
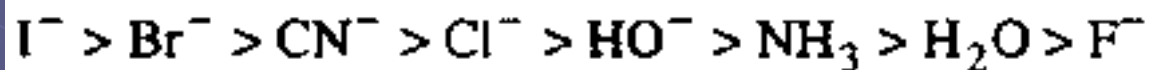
اثر انبساط ابر الکترونی (اثر نفلاکستی):

غیرمستقر شدن الکترونهاي فلز روی اوربیتالهای مولکولی که باعث کاهش دافعه الکترونی می شود.

$$\beta = \frac{B}{B_0}$$

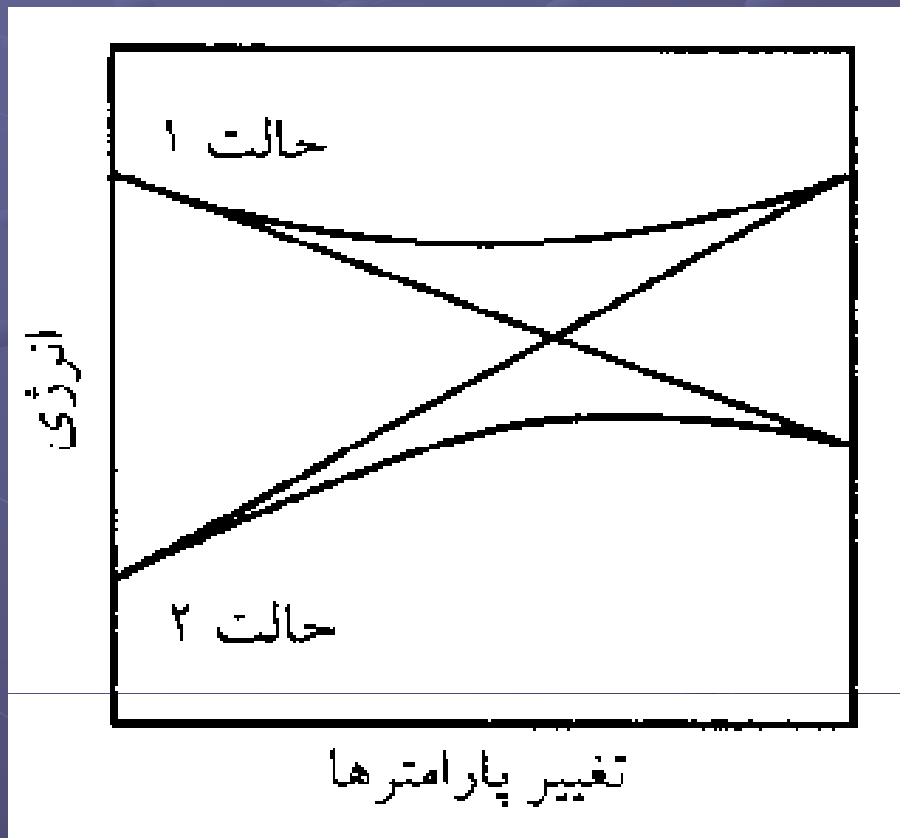
نسبت نفلاکستی:

هرچه میزان انبساط الکترونی بیشتر باشد، مقدار  $\beta$  کمتر است. مقدار  $\beta$  به نوع اتم مرکزی و نوع لیگند بستگی دارد:

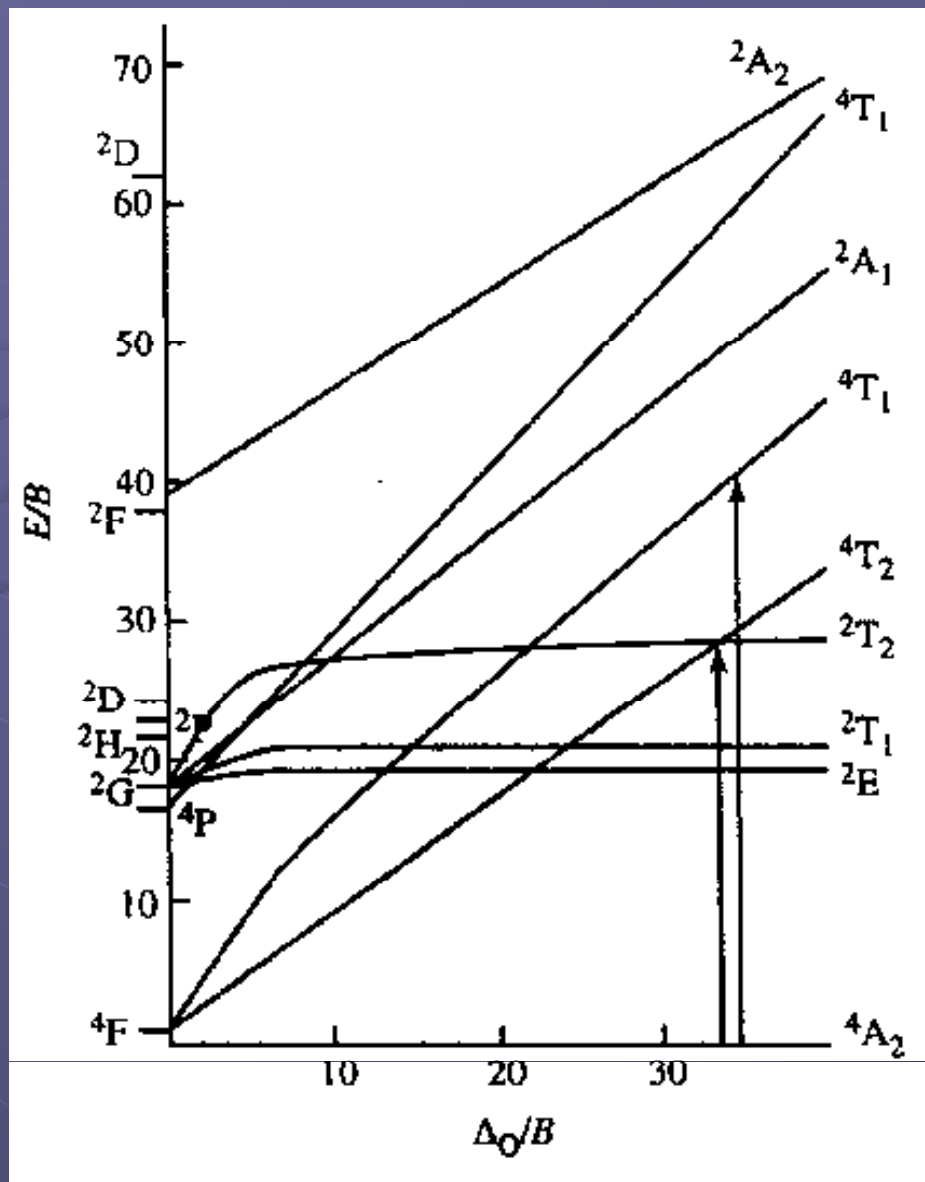


## نمودارهای تانابه-سوگانو:

- نمودار تغییرات  $E/B$  بر حسب  $\Delta_0/B$
- انرژی پایین ترین جمله طیفی ، صفر در نظر گرفته می شود.
- اگر دو جمله هم تقارن و هم اسپین با قوی شدن میدان لیگند به هم نزدیک شوند ، یکدیگر را قطع نمی کنند(قاعده عدم تقاطع).

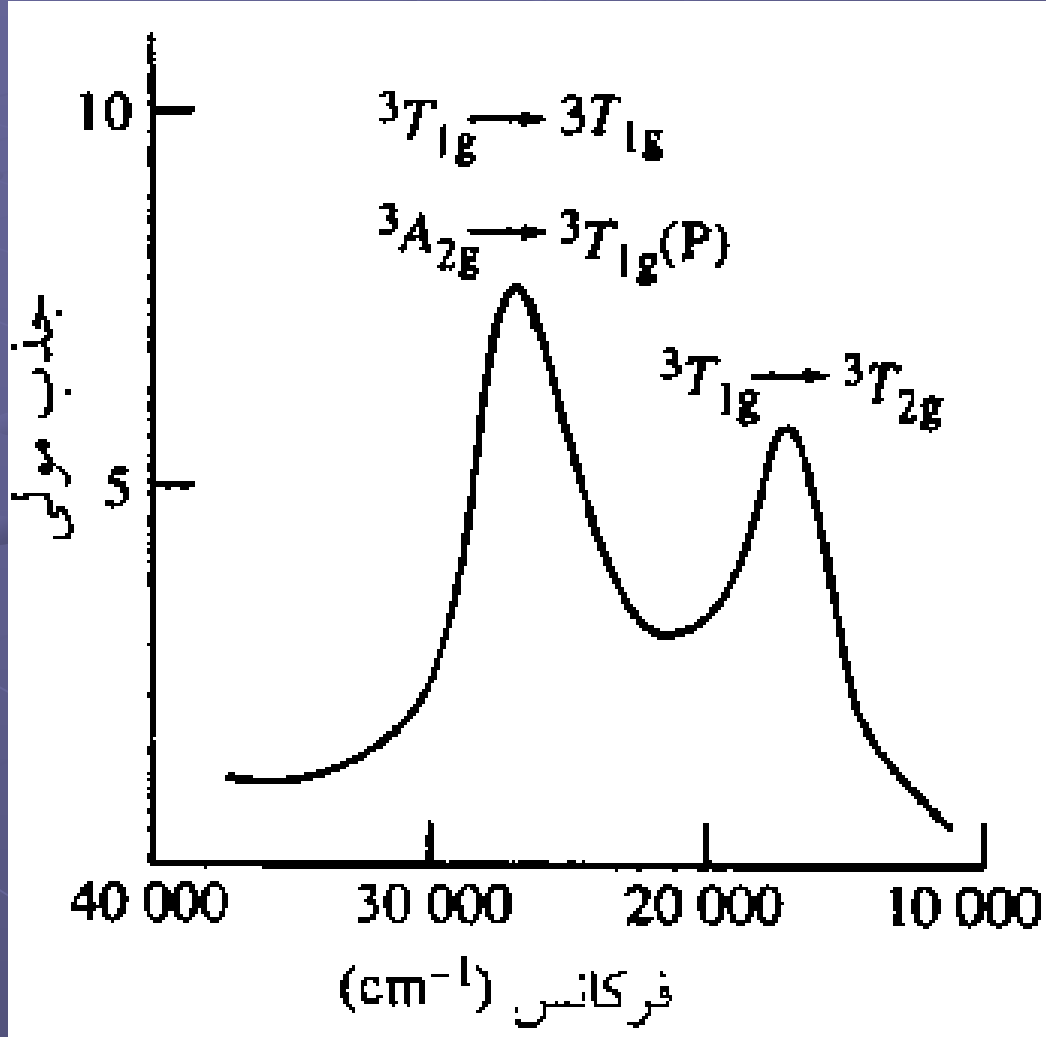


مثال - نمودار تانابه - سوگانو برای کمپلکسهای  $d^3$  :



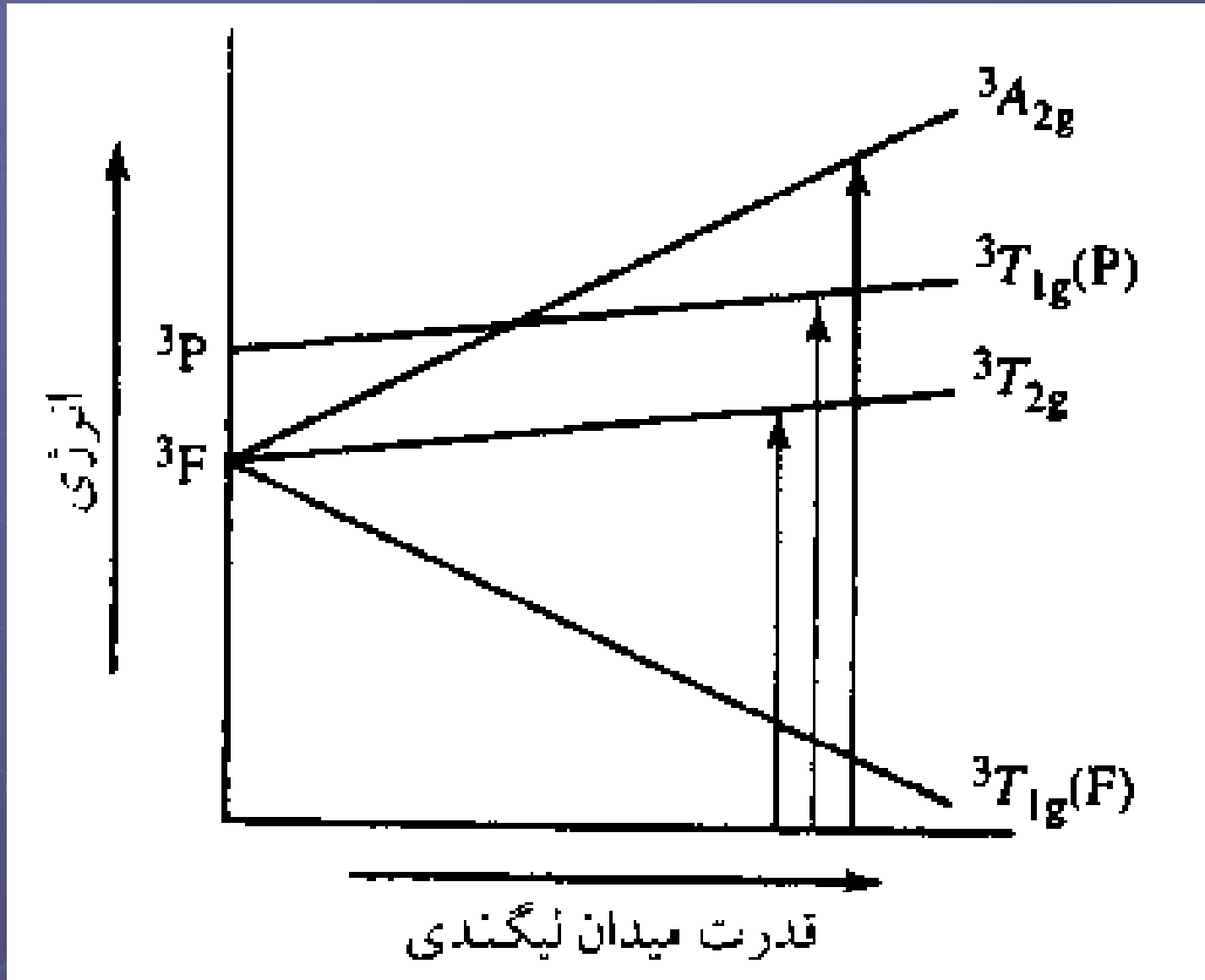
تفسیر طیف الکترونی کمپلکسها:

مثال ۱- طیف الکترونی کمپلکس  $d^2$ :  $[V(H_2O)_6]^{3+}$

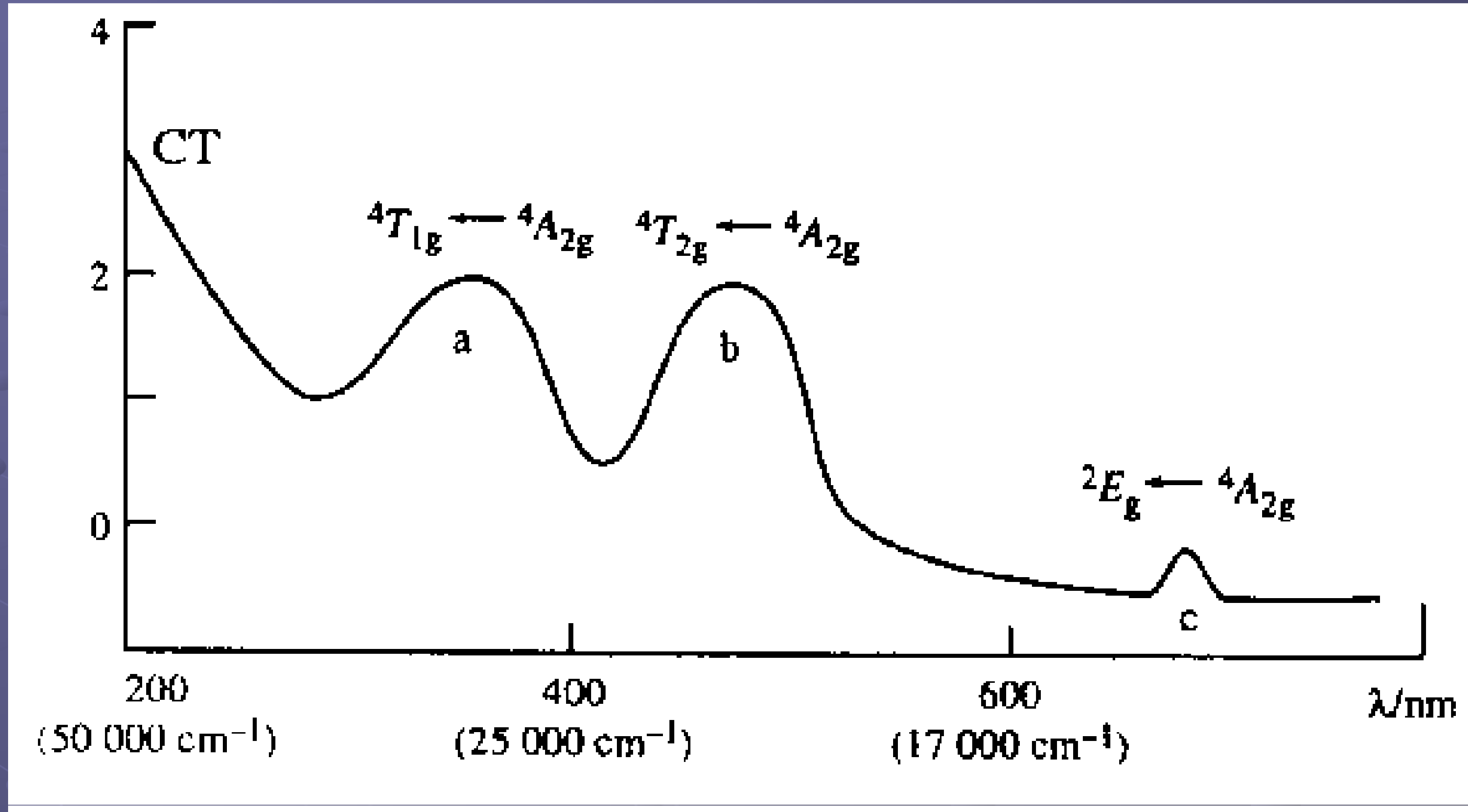


$3T_{1g}(F)$	$\rightarrow$	$3T_{2g}$	$\nu_1 = 17250 \text{ cm}^{-1}$
$3T_{1g}(F)$	$\rightarrow$	$3T_{1g}(P)$	$\nu_2 = 25000 \text{ cm}^{-1}$
$3T_{1g}(F)$	$\rightarrow$	$3A_{2g}$	$\nu_3 = 35700 \text{ cm}^{-1}$

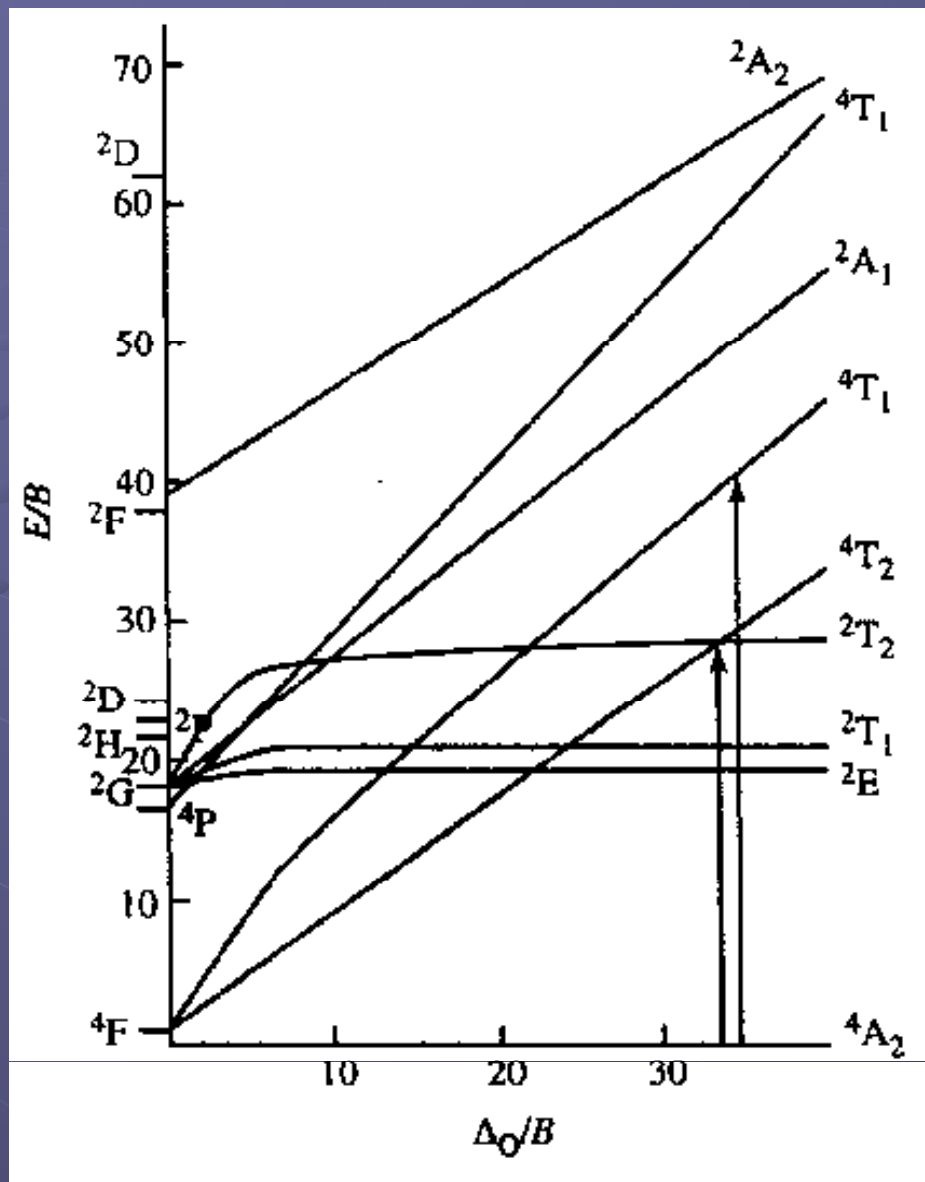
نمودار اورگل برای کمپلکسهای  $d^2$  :



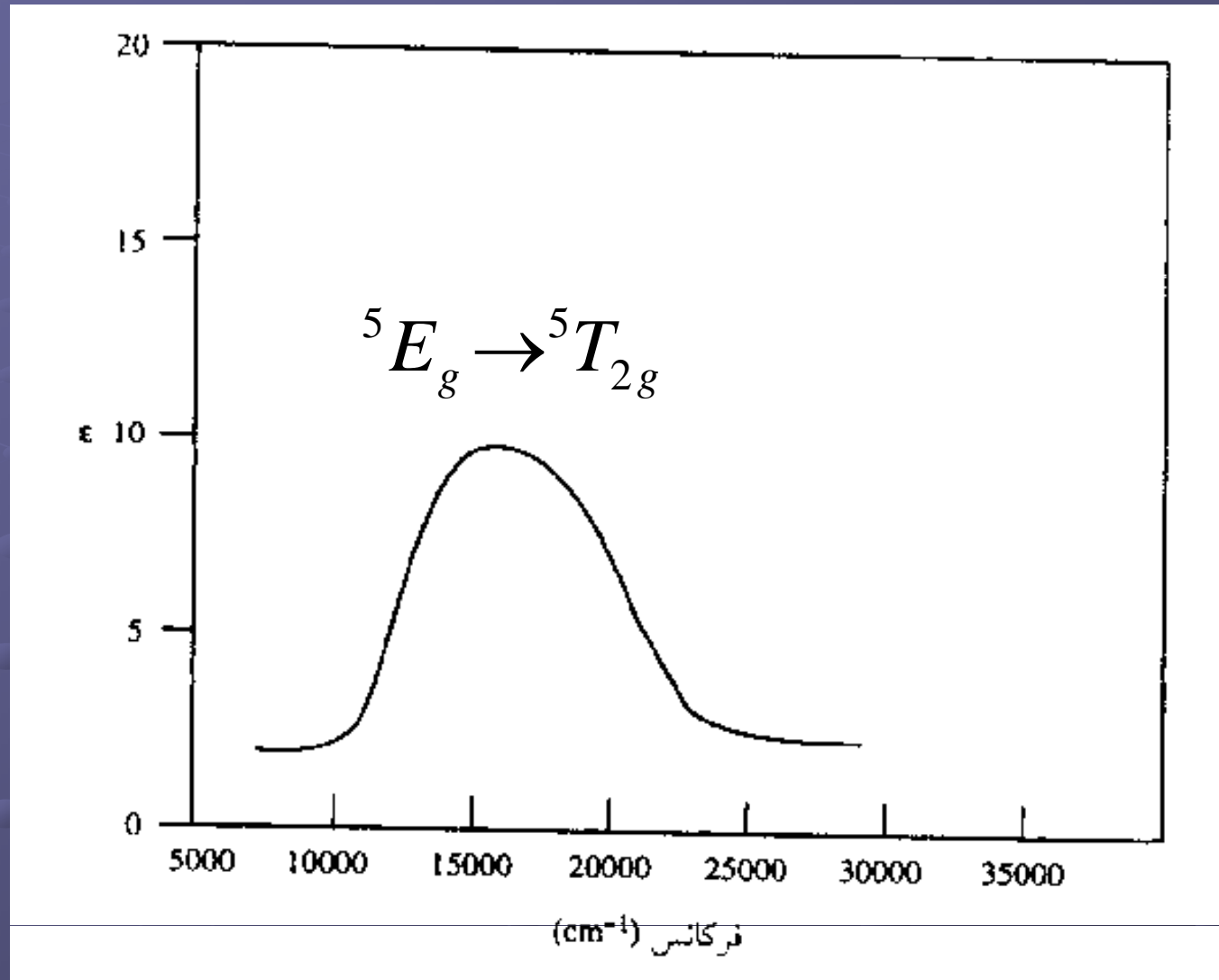
مثال ٢- طيف الكتروني كمي لـ  $d^3$ :  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



نمودار تانابه سوگانو برای کمپلکسهای  $d^3$ :

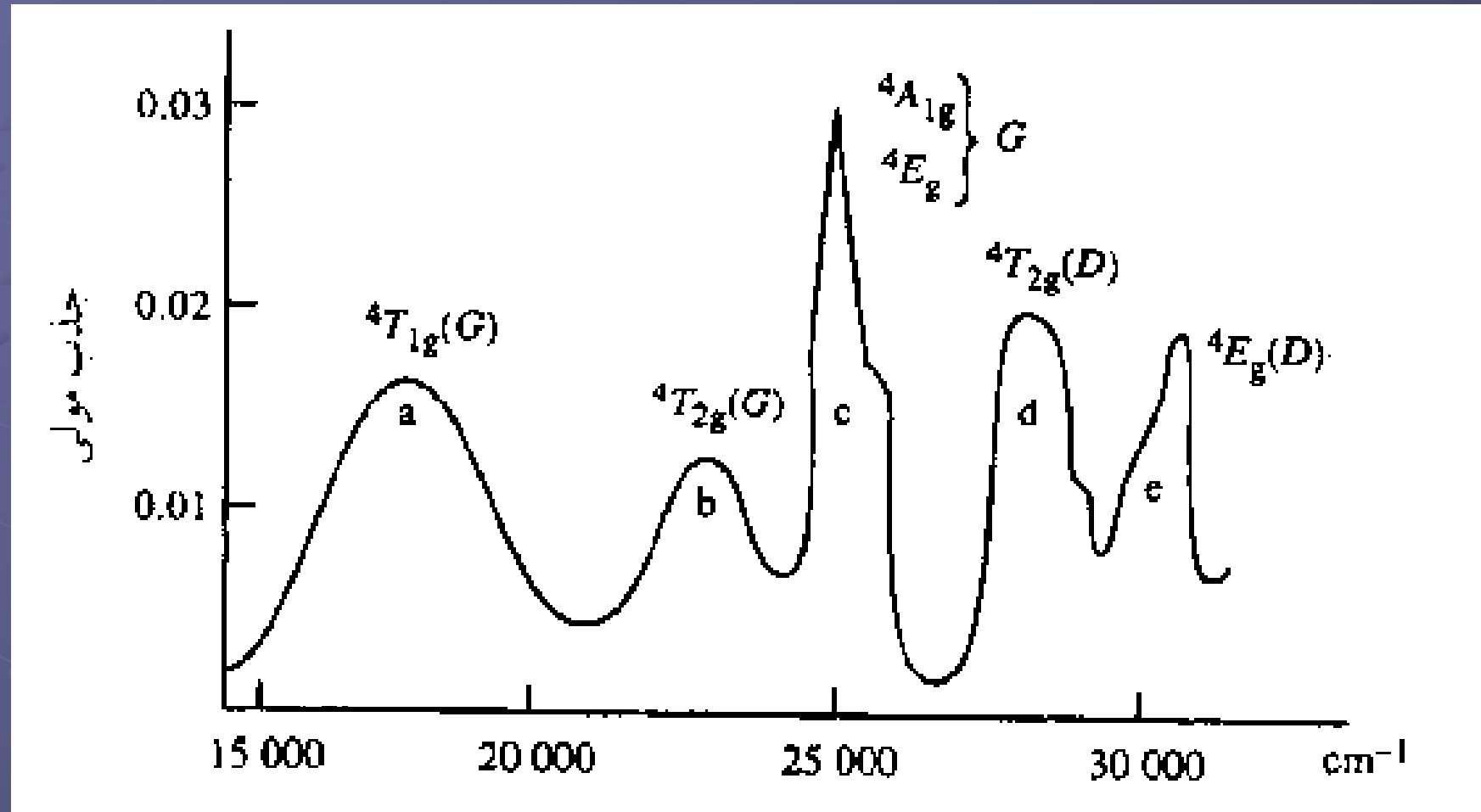


مثال ٣- طيف الكتروني كميلاكس  $d^4$ :  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$





مثال ٤- طيف الكتروني كمي لـ  $d^5$ :  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

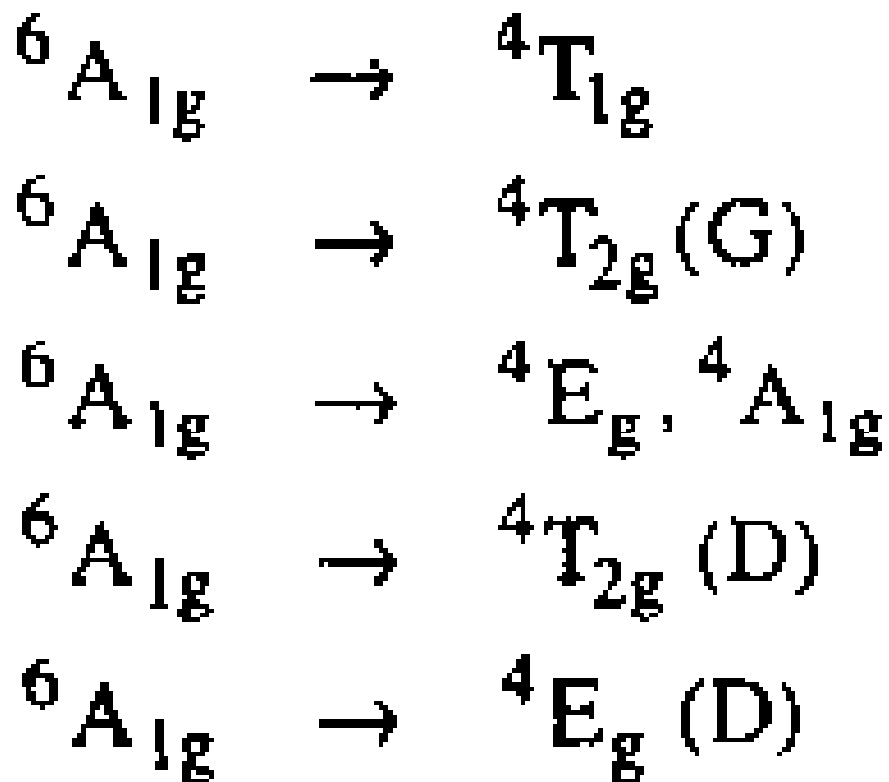


تفاوت‌های طیف الکترونی کمپلکس‌های  $d^5$  با طیف الکترونی سایر کمپلکس‌ها:

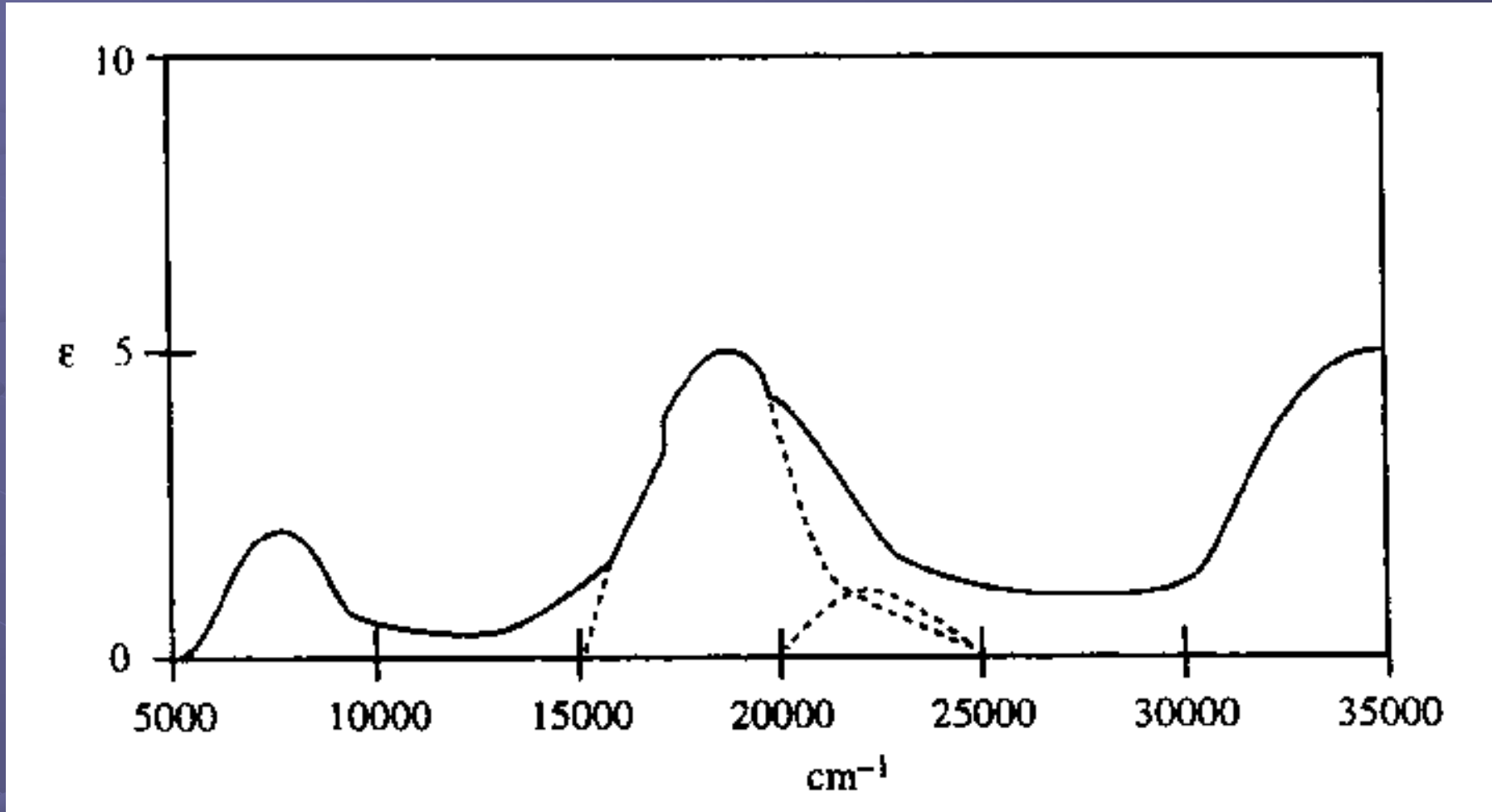
۱- نوارها بسیار ضعیف هستند.

۲- تعداد جهشها بسیار زیاد است.

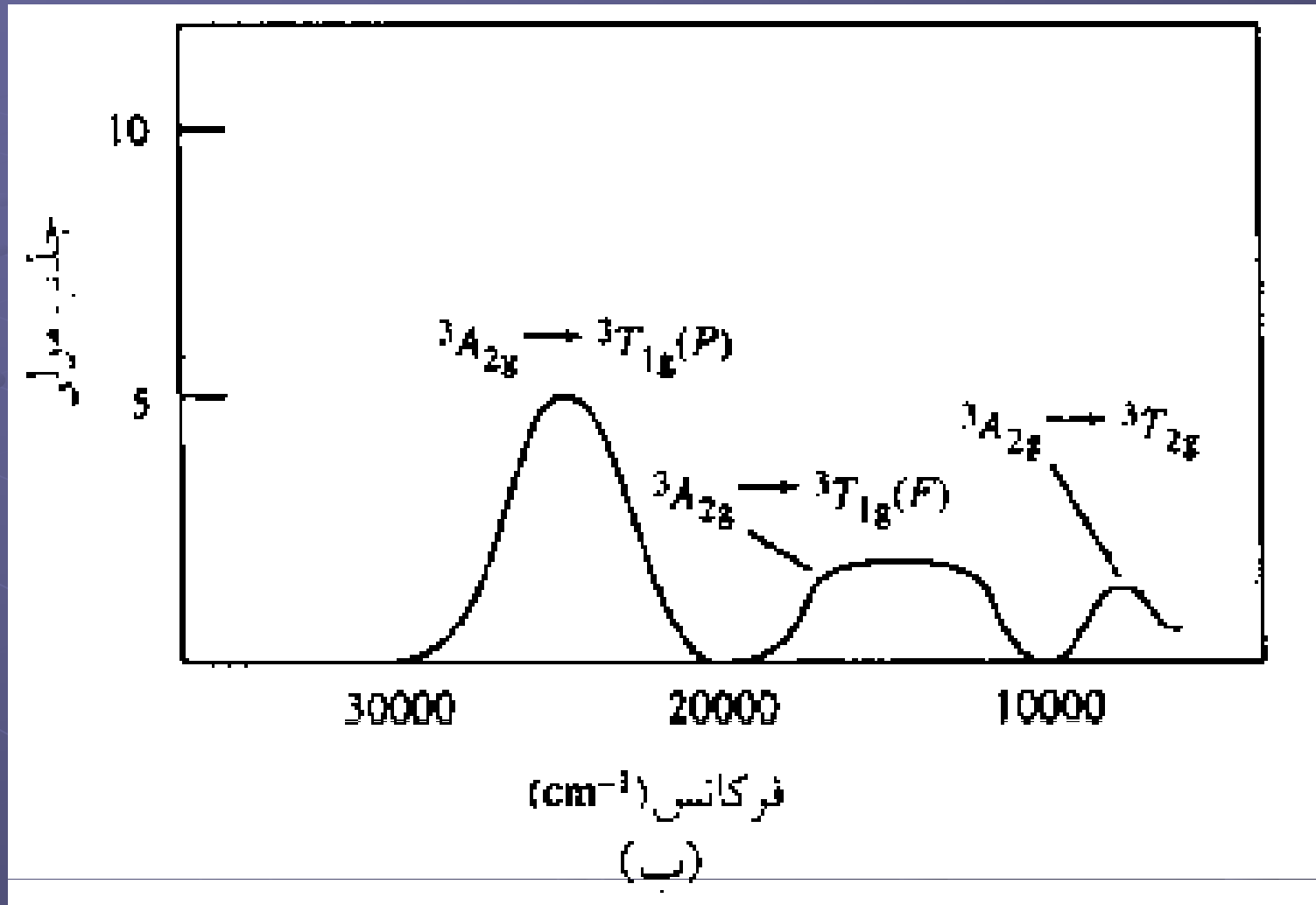
۳- برخی از نوارها تیز هستند.



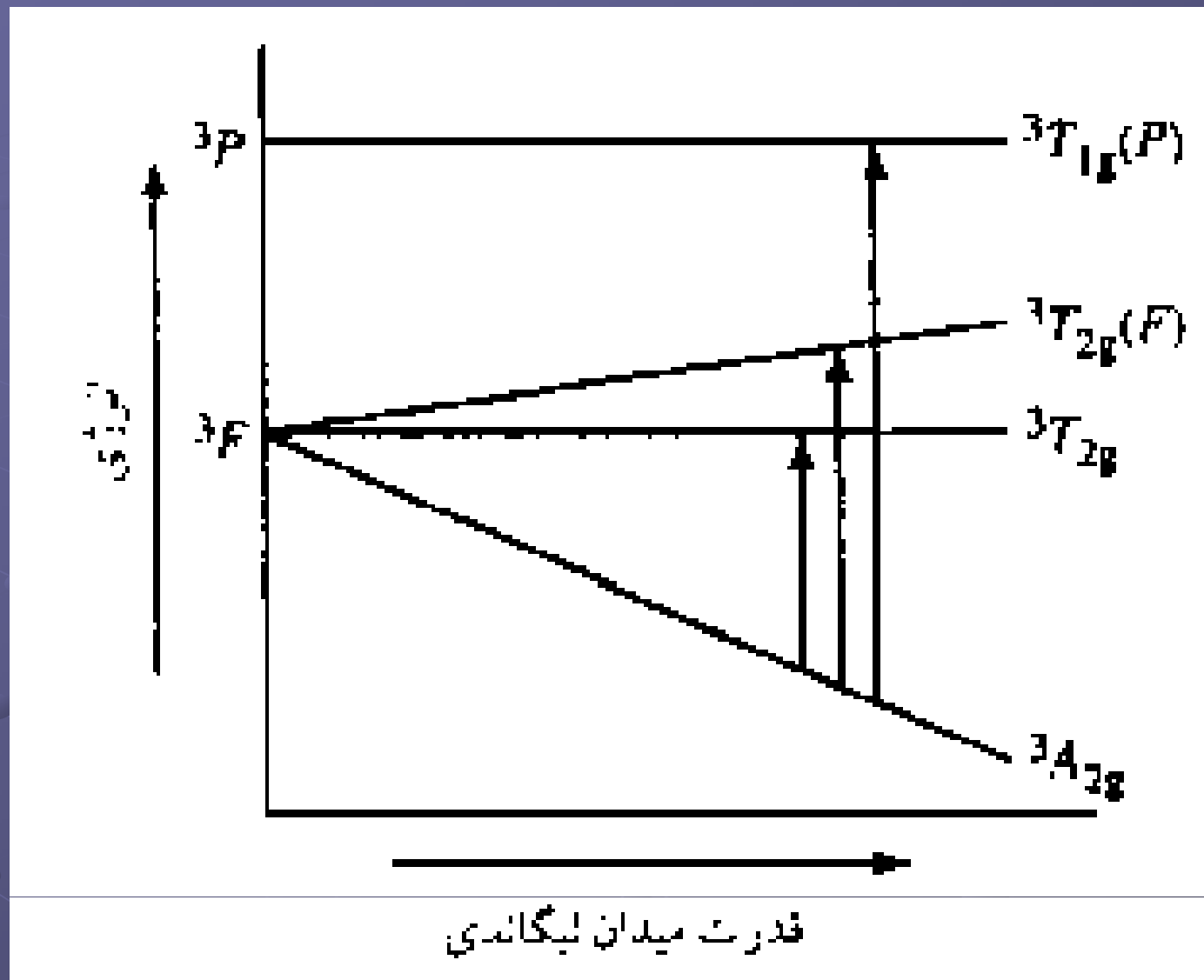
مثال ٥- طيف الكتروني كيميلكس  $d^7$ :  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$



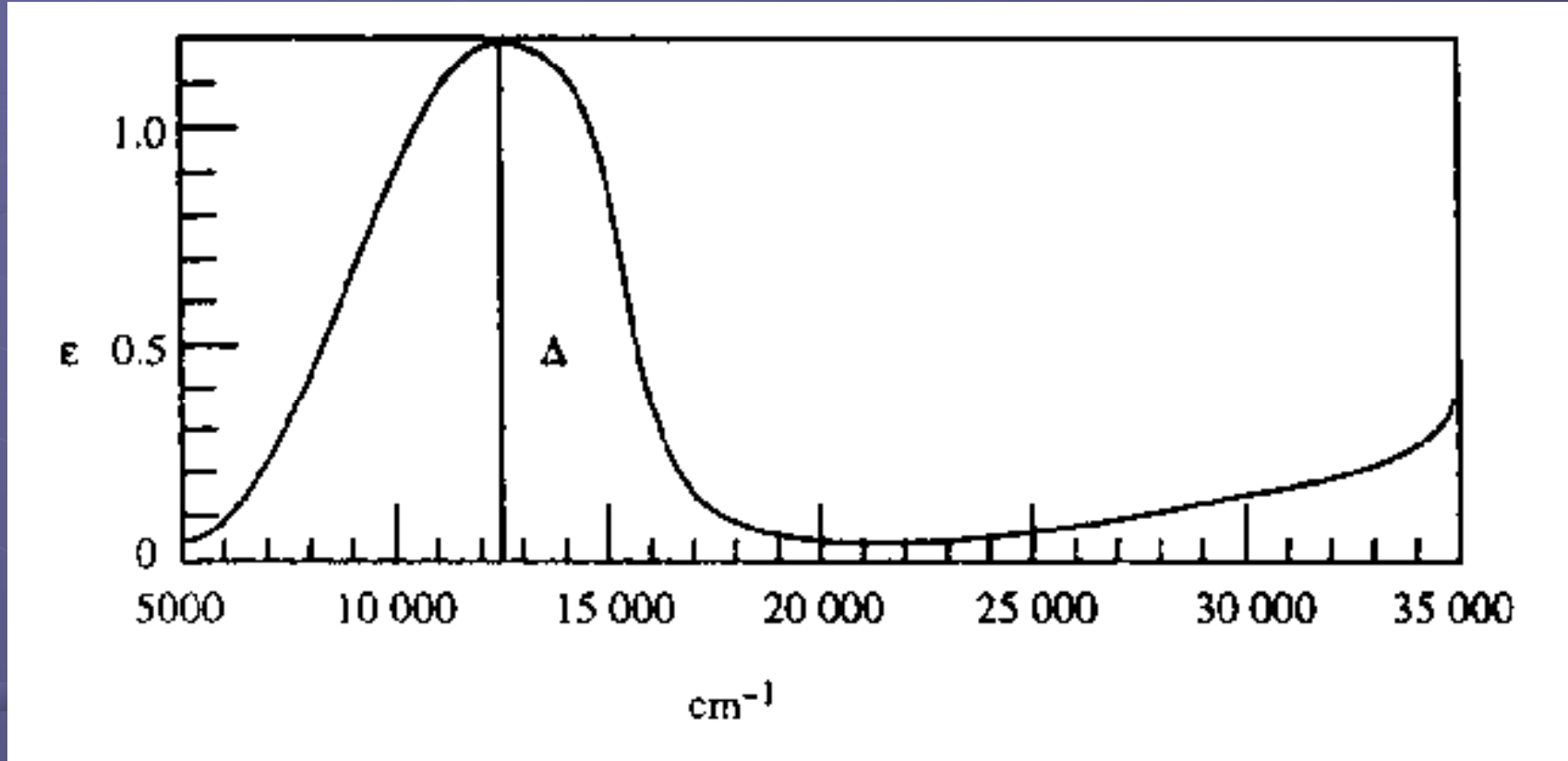
مثال ٦- طيف الكتروني كيميلكس  $d^8$ :  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



نمودار اورگل برای کمپلکسهای  $d^8$ :



مثال ٧- طيف الكتروني كميلاكس  $d^9$ :  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$



## طیف های انتقال بار:

جذب ناشی از انتقال یک الکترون در کمپلکس ، طیف انتقال بار (Charge Transfer) نام دارد. که بر سه نوع است:



۱- از اوربیتال لیگند به اوربیتال فلز)



۲- از اوربیتال فلز به اوربیتال لیگند)



۳- از فلزی در حالت اکسایش پایین به فلزی در حالت اکسایش بالا)

## ویژگیهای طیف های انتقال بار:

- ۱- چون قواعد انتخاب را نقض نمی کنند ، شدت جذب بالا دارند.
- ۲- بیشتر در ناحیه فرابنفش نزدیک رخ می دهد.
- ۳- ضریب جذب مولی آنها ۲۰۰۰-۵۰۰ واحد است.
- ۴- گاهی اوقات با انتقالات  $d-d$  همپوشانی دارد.
- ۵- از نوع انتقالات درون مولکولی است.



## طیف های انتقال بار $L \rightarrow A$

در کمپلکسهای حاوی لیگندهای  $O^{2-}$ ،  $Cl^-$ ،  $Br^-$  و  $I^-$  رخ می دهد.

مثال: در یون  $MnO_4^-$ ، اتم مرکزی فاقد الکترون d است. رنگ بنفش این کمپلکس مربوط به جهش انتقال بار لیگند به فلز می باشد.

بیشتر جهشهای انتقال بار از این نوع می باشند. هر چه الکترونگاتیوی لیگند بیشتر باشد، فرکانس لازم برای انتقال بار بیشتر می شود.

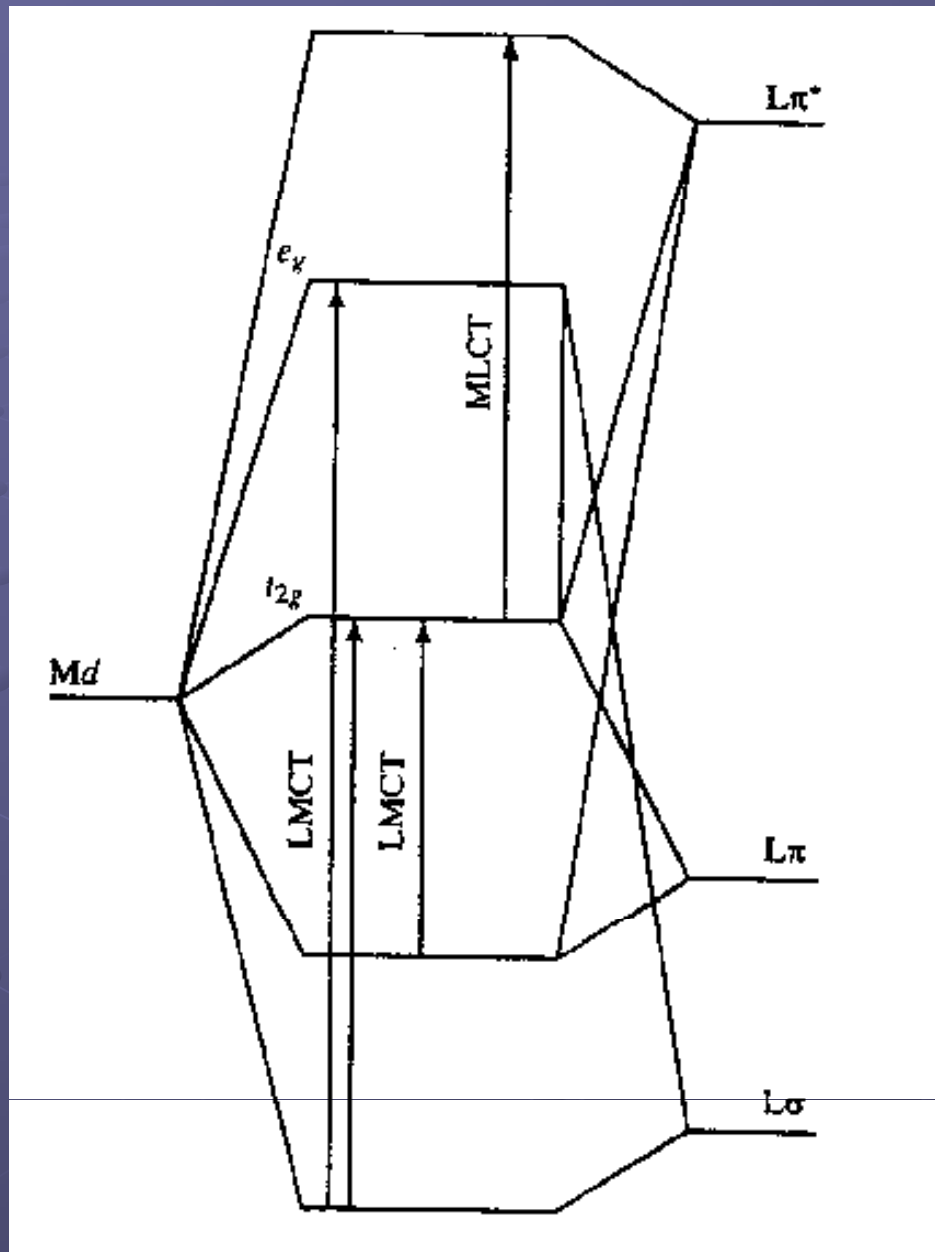


در کمپلکسهایی رخ می دهد که لیگندها دارای اوربیتالهای پایدار و خالی باشند.  $\text{NO}$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{CN}^-$ .

مثال:  $\text{NO}$ ،  $\text{CO}$ ،  $\text{CN}^-$ ، پیریدین، بی پیریدین و اورتوفنانترولین

در این نوع جهشها، فلز با انتقال بار، از حالت اکسایش پایین به حالت اکسایش بالا می رسد.

جهشهای انتقال بار در کمپلکسهای هشت وجهی:



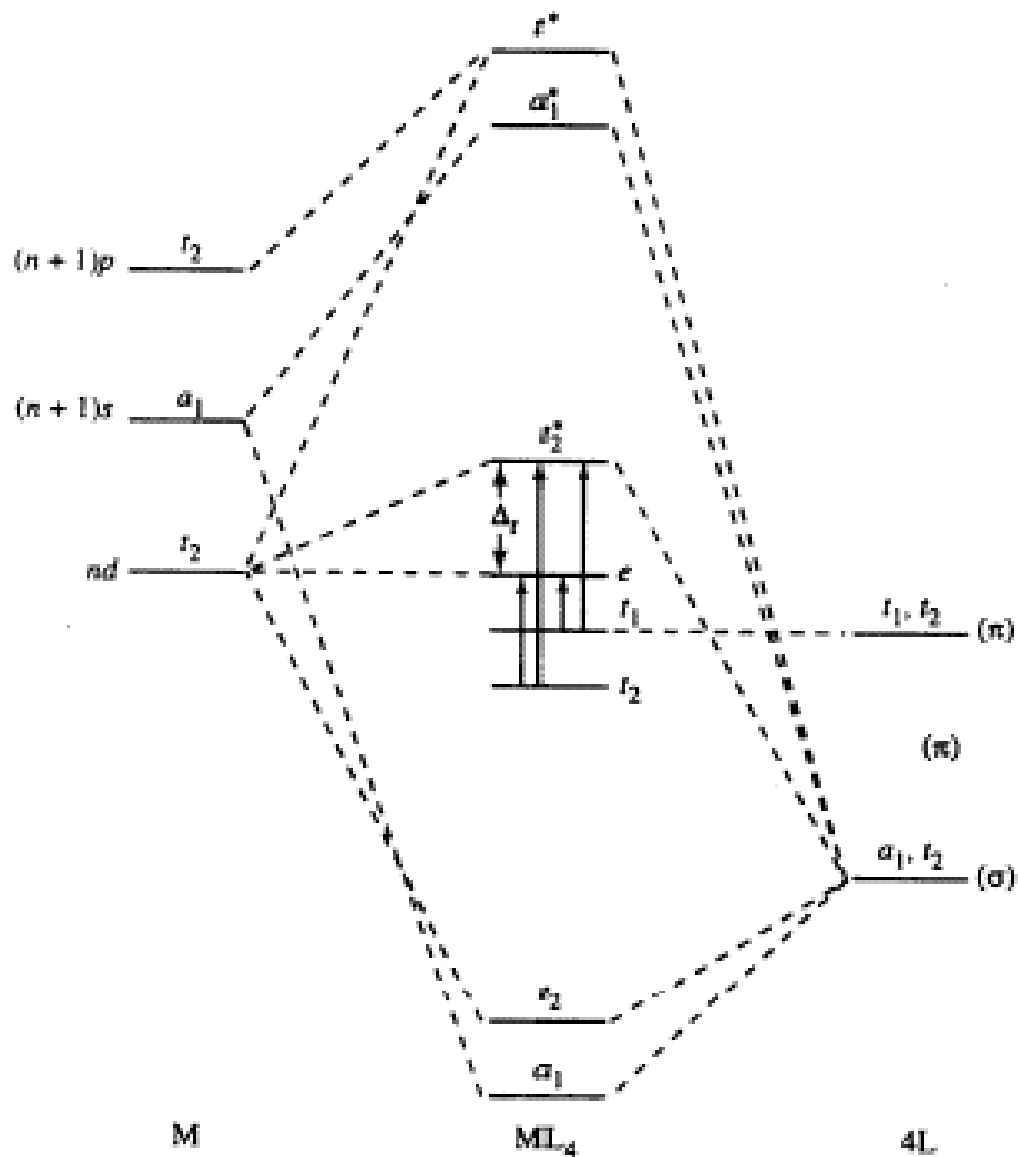
جهشهای انتقال بار و واکنش های اکسایش- کاهش:

وقتی الکترونگاتیوی لیگند پایین باشد ، انتقال بار لیگند به فلز به سادگی انجام شده و حتی می تواند باعث واکنش اکسایش- کاهش شود.

مثال: رنگ کمپلکس  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$  شدیدتر از کمپلکس  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  است. زیرا الکترونگاتیوی Br از Cl کمتر است. در کمپلکس  $[\text{CuI}_4]^{2-}$  انتقال بار همراه با انجام واکنش اکسایش- کاهش است:



# جهشهای انتقال بار در $\text{MnO}_4^-$ :



نمودار MO برای کمپلکس‌های چهاروجهی که انتزاعات LMCT را نشان می‌دهند.

$t_1 (\pi) \rightarrow e (\pi^*)$	$17,700 \text{ cm}^{-1}$
$t_1 (\pi) \rightarrow t_2^* (\sigma^*)$	$29,500 \text{ cm}^{-1}$
$t_2 (\pi) \rightarrow e (\pi^*)$	$30,300 \text{ cm}^{-1}$
$t_2 (\pi) \rightarrow t_2^* (\pi^*)$	$44,400 \text{ cm}^{-1}$

## کمپلکسهای ظرفیت مختلط:

در این کمپلکسها ، اتمهای مختلف یک عنصر دارای عدد اکسایش مختلفی می باشند.



یون سیانید در این کمپلکس به انتقال بار کمک کرده و باعث می شود یکی از الکترونها غیر مستقر شود که در نتیجه دو یون فلزی هم ارز می شود:



## طیف الکترونی کمپلکسهای لانتانیدی:

- اثرات میدان بلور و میزان شکافتگی در این کمپلکسها بسیار کوچک است.
- شدت رنگ کمتر است.
- جفت شدن اسپین-اوربیت از شکافتگی میدان بلور اهمیت بیشتری دارد.
- نوارهای جذبی تیزتر از جذب  $d-d$  است.
- برانگیختگی الکترونیهای  $f$  به اوربیتالهای  $d$ ،  $s$  یا  $p$  باعث نوارهای پهن می شود.
- شدت برخی از نوارها وابسته به نوع لیگند است.
- در برخی نوارها ساختارهای ظریف مشاهده می شود.
- جهشهای انتقال بار باعث ایجاد رنگ شدید می شوند.

رنگ کمپلکسهای  $f^n$  و کمپلکسهای  $f^{14-n}$  یکسان است.

یون	$4f^n$ در $n$	رنگ	یون	$4f^n$ در $n$	رنگ
La(III)	0	بی رنگ	Lu(III)	14	بی رنگ
Ce(III)	1	بی رنگ	Yb(III)	13	بی رنگ
Pr(III)	2	سبز	Tm(III)	12	سبز
Nd(III)	3	آبی-بنفش	Er(III)	11	صورتی
Pm(III)	4	گلی	Ho(III)	10	زرد
Sm(III)	5	کرمی	Dy(III)	9	کرمی
Eu(III)	6	صورتی کم رنگ	Tb(III)	8	صورتی کم رنگ
Gd(III)	7	بی رنگ	Gd(III)	7	بی رنگ



## طیف الکترونی کمپلکسهای آکتینیدی:

سه نوع انتقال مشاهده می شود:

- (۱)  $f-f$ : از نظر اوربیتالی غیر مجاز هستند. شدت این انتقالات از لانتانیدها بیشتر است.
- (۲)  $5f-6d$ : از نظر اوربیتالی مجاز هستند. شدت و پهنای بیشتری نسبت به انتقالات  $d-d$  دارند. و در انرژی بالا انجام می شوند.
- (۳) انتقال بار فلر- لیگند: جذب شدید و پهن دارند.

## انواع طیف های آکتینیدی:

الف) طیف آکتینیدهای سنگین مثل  $\text{Am}^{3+}$  به طیف لانتانیدها شباهت دارد.

ب) طیف آکتینیدهای سبک مثل  $\text{Pu}^{3+}$  که در آن به دلیل برهمکنش با لیگندها، جذبهها همراه با پهن شدگی است.

## خواص مغناطیسی کمپلکسهای فلزی:

$$\kappa = \frac{I}{H}$$

نفوذ پذیری حجمی

$$\chi = \frac{\kappa}{d}$$

نفوذ پذیری وزنی

$$\chi_M = \frac{\kappa V}{d}$$

نفوذ پذیری مولی

## مواد دیامغناطیس:

موادی که مقدار نفوذپذیری مغناطیسی آنها منفی است.  
این مواد الکترون فرد نداشته و از سوی میدان مغناطیسی خارجی دفع می شوند.

## مواد پارامغناطیس:

موادی که مقدار نفوذپذیری مغناطیسی آنها مثبت است.  
این مواد دارای الکترون فرد بوده و از سوی میدان مغناطیسی خارجی جذب می شوند. زیرا مهمان مغناطیسی آنها تمایل به همسو شدن با میدان خارجی دارند.

نفوذپذیری مغناطیسی مولی برخی مواد:

ماده	$\chi_M \times 10^6 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
H <sub>2</sub> O (l)	- 13
NH <sub>3</sub> (g)	- 18
FeSO <sub>4</sub> (s)	10,200
MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (s)	14,700
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	- 130
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	2300

اثر دما در نفوذپذیری مغناطیسی:

با افزایش دما جهتگیری ممان مغناطیسی ترکیبات پارامغناطیس به صورت تصادفی در می آید. در این حالت ممان مغناطیسی باید تصحیح شود:

$$\chi_M^{\text{corr}} = \frac{N\mu^2}{3kT}$$

$$\chi_M^{\text{corr}} = \frac{0.125 \mu^2}{T}$$

$$\mu = 2.83 \sqrt{\chi_M^{\text{corr}} T}$$

ممان مغناطیسی اسپینی و اوربیتالی:

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

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} = 2\sqrt{S(S+1)}$$

$$\mu_L = \sqrt{l(l+2)}$$

مثال:

مقادیر  $\mu_s$  را برای (الف)  $K_2[Mn(H_2O)_6](SO_4)_2$  و (ب)  $K_4[Mn(CN)_6]$  پیش بینی کنید.

(الف) کمپلکس میدان ضعیف  $d^5$  است؛ بنابراین باید دارای آرایش  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  با پنج الکترون فرد باشد. پس  $\mu_s$  آن باید برابر باشد با:

$$\sqrt{5(5+2)} = 5.9$$

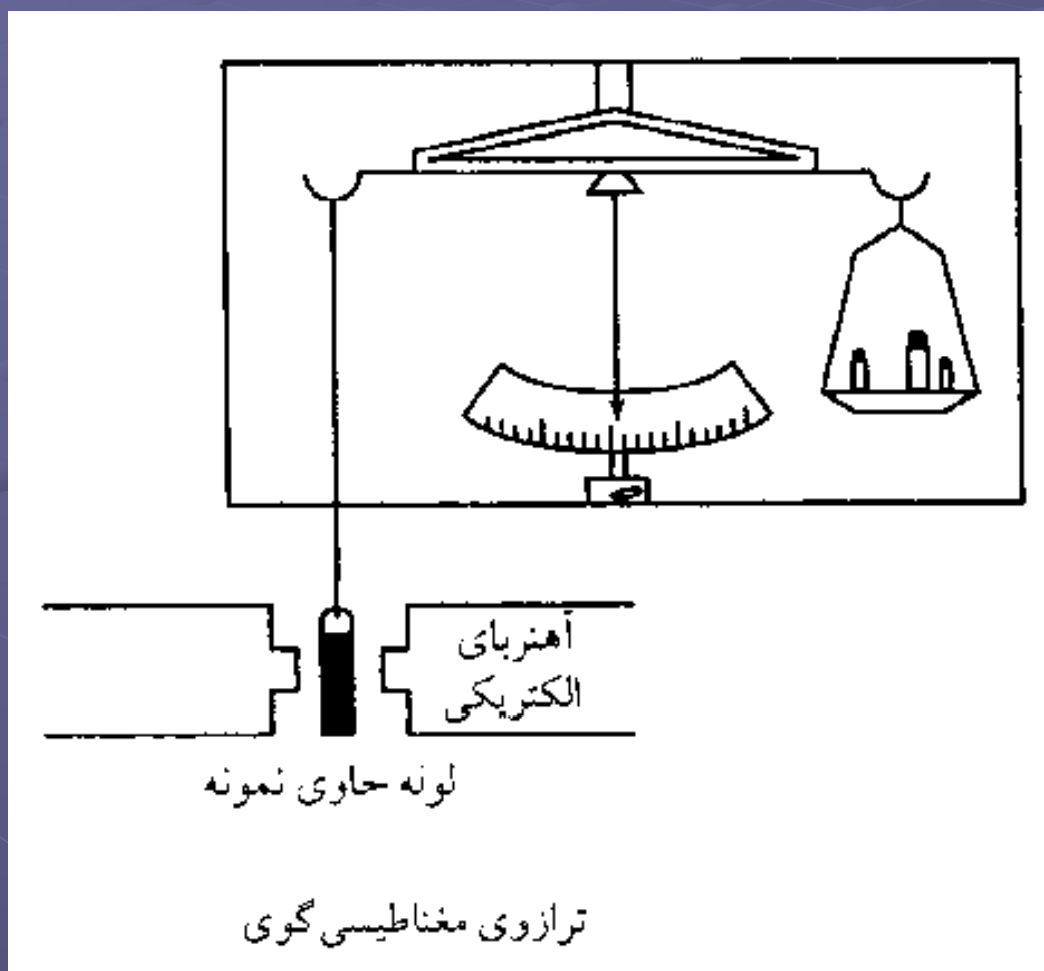
(ب) کمپلکس میدان قوی است؛ بنابراین باید دارای آرایش  $(t_{2g})^5(e_g)^0$  با یک الکترون فرد باشد. پس  $\mu_s$  آن باید برابر باشد با:

$$\sqrt{1(1+2)} = 1.7$$



## روش گوی برای تعیین نفوذپذیری مغناطیسی:

روش عمل: اندازه گیری اختلاف وزن یک ترکیب در حضور و غیاب میدان



$$F = \frac{1}{2}(k_1 - k_2)(H_2^2 - H_1^2)A$$

$$F = C \times \frac{1}{2}(k_1 - k_2)$$

$$\mu = \sqrt{3RT\chi_M / N} = 2.83 \sqrt{\chi_M T}$$

عوامل موثر در رفتار پارامغناطیسی یک یون:

۱. تعداد الکترون‌های فرد موجود در آن.
۲. قدرت میدان لیگند.
۳. تقارن میدان لیگند.

## انواع کمپلکسهای یونی از نظر رفتار پارامغناطیسی:

### ۱- کمپلکسهای اسپین تنها

در این کمپلکسها، ممان مغناطیسی اوربیتالی تا حدودی توسط محیط (لیگندها، حلال و ...) حذف می شود.

ممان مغناطیسی برابر است با ممان مغناطیسی اسپینی

انواع کمپلکسهای یونی از نظر رفتار پارامغناطیسی:

۲- کمپلکسهای همراه با جدایی چندگانگی بزرگ

جفت شدگی اسپین-اوربیت شدید است. الکترونهاى فرد توسط الکترونهاى لایه های بالا از اثر میدان محافظت می شوند.

مثال: یونهای لانتانیدی.

$$\mu_J \approx \mu_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \text{ BM}$$

## انواع کمپلکس‌های یونی از نظر رفتار پارامغناطیسی:

۳- کمپلکس‌های همراه با جدایی چندگانگی کوچک

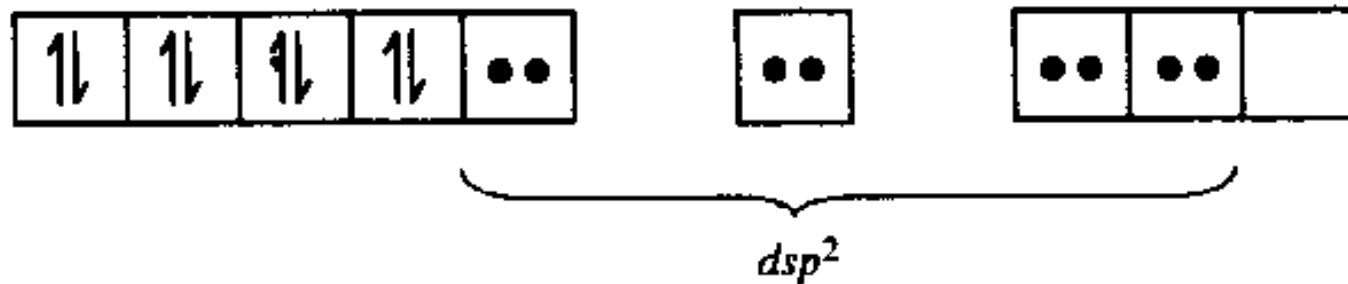
سهم اوربیتالی نه بزرگ است و نه کوچک و چون الکترونهای فرد به طور کافی محافظت نمی شوند ، سهم اوربیتالی به طور کامل حذف نمی شود.

مثال:  $\text{Ni(II)}$  و  $\text{Co(II)}$

## تعیین آرایش الکترونی کمپلکسها با استفاده از ممان مغناطیسی:

ممان مغناطیسی یک کمپلکس فلزی، شاخصی از نوع پیوند و آرایش الکترونی آن است. این رابطه را می توان به کمک کمپلکس هایی مانند Ni(II) نشان داد.

کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  دیامغناطیس بوده که نشانگر نبود الکترون فرد در آن می باشد. خاصیت دیامغناطیسی این کمپلکس را می توان با فرض هیبرید  $dsp^2$  و شکل هندسی مسطح مربعی برای Ni(II) توجیه نمود:



میدان قوی لیگندهای  $\text{CN}^-$  در این کمپلکس، الکترون های  $d$  را وادار به جفت شدن می کند. اگر این کمپلکس، چهاروجهی با هیبرید  $sp^3$  می بود، در این صورت پارامغناطیس و در تراز  $d$  خود الکترون های فرد می داشت.

تعیین آرایش الکترونی کمپلکسها با استفاده از ممان مغناطیسی:

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$  پارامغناطیس است ( $\mu = 3.1\text{BM}$ )، لذا باید چهاروجهی و دارای هیبرید  $sp^3$  باشد. لیگندهای  $\text{Cl}^-$  که به اندازه  $\text{CN}^-$  قوی نیستند، در جفت شدن الکترونهای  $d$   $\text{Ni(II)}$  مؤثر واقع نمی شوند. این کمپلکس همانند  $\text{Ni(II)}$  آزاد دارای دو الکترون فرد است.

## تعیین آرایش الکترونی کمپلکسها با استفاده از ممان مغناطیسی:

کمپلکس	تعداد الکترون های فرد	ساختار تراز $d$	ممان مغناطیسی محاسبه شده	ممان مغناطیسی مشاهده شده
$Ti^{3+}$	1	$t_{2g}^1$	1.73	1.7 – 1.8
$V^{3+}$	2	$t_{2g}^2$	2.83	2.8 – 3.1
$Cr^{3+}$	3	$t_{2g}^3$	3.87	3.7 – 3.9
$Cr^{2+}$	4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4.90	4.8 – 4.9
$Mn^{3+}$	4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4.90	4.8 – 4.9
$Mn^{2+}$	5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5.92	5.7 – 6.0
$Fe^{3+}$	5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5.92	5.7 – 6.0
$Fe^{2+}$	4	$t_{2g}^4 e_g^2$	4.90	5.0 – 5.6
$Co^{2+}$	3	$t_{2g}^5 e_g^2$	3.87	4.3 – 5.2
$Ni^{2+}$	2	$t_{2g}^6 e_g^2$	2.83	2.9 – 3.9
$Cu^{2+}$	1	$t_{2g}^6 e_g^3$	1.73	1.9 – 2.1



مثال:

ممان مغناطیسی اندازه گیری شده برای  $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$  برابر  $6.1 \mu_B$  است. آرایش الکترونی آن را بر اساس این داده‌ها استنباط کنید.

کمپلکس  $\text{Mn}(\text{II})$  دارای سیستم  $d^5$  است. دو پیکربندی ممکن عبارت‌اند از:  $(t_{2g})^5(e_g)^0$  با یک الکترون فرد و  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  با پنج الکترون فرد. مقدار  $\mu$  مشاهده شده به مقدار مورد انتظار برای پنج الکترون فرد (5.92) نزدیک است. پس آرایش الکترونی آن باید  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  باشد.

## سهم اوربیتالی ممان مغناطیسی:

ممان مغناطیسی اوربیتالی وقتی به وجود می آید که یک اوربیتال را بتوان به کمک چرخش به اوربیتال همتراز تبدیل کرد.

مثال: اوربیتالهای تراز  $t_{2g}$  را می توان با  $90^\circ$  درجه چرخش به هم تبدیل کرد ولی اوربیتالهای تراز  $e_g$  را نمی توان به هم تبدیل کرد.

آرایش الکترونی  $(t_{2g})^3$  و  $(t_{2g})^6$  سهم اوربیتالی ندارند.

سهم اوربیتالی ممان مغناطیسی:

سیستم‌های زیر در شکل هندسی هشت‌وجهی (پراسپین) دارای سهم اوربیتالی هستند:

$$(t_{2g})^1(e_g)^0, (t_{2g})^2(e_g)^0, (t_{2g})^4(e_g)^2, (t_{2g})^5(e_g)^2$$

سیستم‌های زیر در شکل هندسی چهاروجهی، دارای سهم اوربیتالی هستند:

$$(e)^2(t_2)^1, (e)^2(t_2)^2, (e)^4(t_2)^4, (e)^4(t_2)^5$$

## خلاصه:

برای این که الکترونی حول یک محور دارای تکانه زاویه‌ای اوربیتالی باشد، اوربیتالی که اشغال می‌کند باید از طریق چرخش حول محور مورد نظر به یک اوربیتال هم‌ارز قابل تبدیل باشد.

## خلاصه:

سهم اوربیتالی هنگامی امکان پذیر است که اوربیتالی از لحاظ انرژی مشابه اوربیتال های اشغال شده توسط الکترون های فرد وجود داشته باشد. در چنین موردی، الکترون ها می توانند از اوربیتال های هم تراز برای گردش در کمپلکس استفاده کنند؛ این توانایی الکترون ها باعث تولید تکانه زاویه ای و یک سهم ممان مغناطیسی می شود.

خلاصه:

از اختلاف میان ممان‌های مغناطیسی اسپین-تنها و ممان‌های واقعی می‌توان برای تعیین آرایش الکترونی اتم مرکزی، نوع هیبریدشدن و نیز شکل هندسی ترکیبات کمپلکسی استفاده کرد.

خلاصه:

اختلافات میان  $\mu_s$  و  $\mu_{obs}$  برای کمپلکس‌های  $3d^1$  و  $3d^2$  و  $3d^4$  و  $3d^5$  کم‌اسپین عموماً بزرگ است.

سهم اوربیتالی ممان مغناطیسی در لانتانیدها:

الکترونهاى فرد در عمق قرار دارد و از برهمکنش با محیط محافظت می شود و حرکت اوربیتالی آنها از بین نمی رود.

$$\mu = g \sqrt{J(J+1)} \cdot \mu_B$$

$$g = \frac{1 + S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$



اثر جفت شدگی اسپین-اوربیت در ممان مغناطیسی:

این عامل در خلاف جهت حذف تکانه زاویه ای اوربیتالی عمل می کند زیرا آنرا با تکانه زاویه ای اسپینی جفت می کند.

$$\mu = \mu_s \left( 1 - \alpha \frac{\lambda}{\Delta} \right)$$

تمرین:

توضیح دهید که چرا هر دو کمپلکس  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  کم اسپین و  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  پر اسپین، بی رنگ هستند؟

$\text{CN}^-$  میدان قوی، مقدار  $\Delta$  را برای کمپلکس سیانید زیاد می کند. از این رو، انتقال LF در انرژی بالا یعنی در ناحیه فرابنفش رخ می دهد. لیگند  $\text{H}_2\text{O}$  میدان ضعیف، مقدار  $\Delta$  را برای کمپلکس آبی کم می کند. از این رو، در انرژی بسیار پایین یعنی در ناحیه زیر قرمز رخ می دهد. بنابراین هر دو کمپلکس بی رنگ هستند.

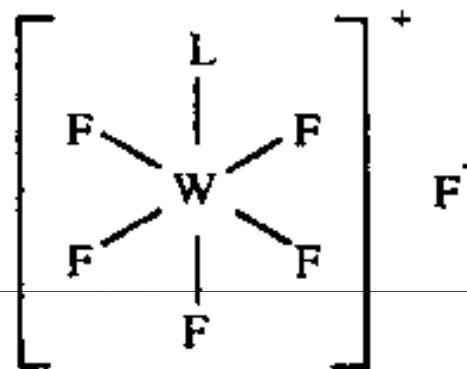
تمرین:

طیف  $^{19}\text{F}$  NMR برای  $\text{WF}_6\text{L}$ ، سه خط با شدت نسبتی 4:1:1 نشان می‌دهد. علت را

شرح دهید.

طیف  $^{19}\text{F}$  NMR نشان می‌دهد که شش یون  $\text{F}^-$  در کمپلکس از نظر شیمیایی هم‌ارز نیستند. سه نوع یون  $\text{F}^-$  وجود دارد؛ اگر کمپلکس، هفت کوئوردینه‌ای باشد، این حالت امکان‌پذیر نیست. یک ساختار ممکن چنین است:

چهار فلوئور که روی یک صفحه قرار دارند، یک سیگنال شدید و فلوئور محوری، سیگنال دوم را ایجاد می‌کند. سیگنال را می‌توان به یون فلوئور خارج از لایه کوئوردیناسیون نسبت داد.



## تمرین:

ممان مغناطیسی مشاهده شده برای  $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$  برابر  $6.06 \mu_B$  است. آرایش الکترونی آن را پیش بینی کنید.

Mn در این کمپلکس  $\text{Mn}(\text{II}) (d^5)$  است. برای این گونه هشت وجهی دو آرایش الکترونی امکان پذیر است یعنی  $(t_{2g})^5$  کم اسپین با یک الکترون فرد و  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  با پنج الکترون فرد. ممان مغناطیسی مشاهده شده تا حدی نزدیک به مقدار «اسپین-تنها» می باشد یعنی:  $\sqrt{5(5+2)} = 5.92 \mu_B$  بنابراین، آرایش الکترونی باید  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  پراسپین باشد.

تمرین:

ممان مغناطیسی  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  را با در نظر گرفتن سهم تکانه زاویه‌ای در تکانه کل محاسبه کنید ( $\Delta = 3100 \text{ cm}^{-1}$ ).

هنگامی که تکانه زاویه‌ای در ممان مغناطیسی سهم داشته باشد، فرمول اسپین تنها به صورت زیر اصلاح می‌شود:

$$\mu = \left(1 - \frac{\lambda'}{\Delta}\right) [n(n+2)]^{1/2}$$

در این رابطه  $\lambda'$  پارامتر جفت‌شدگی اسپین-اوربیت است. این پارامتر برای  $\text{Co(II)}$  برابر  $688 \text{ cm}^{-1}$  است. بنابراین،

$$\begin{aligned}\mu &= \left(1 + \frac{688}{3100}\right) [3(3+2)]^{1/2} \\ &= 4.73 \text{ BM}\end{aligned}$$

## فصل ششم: پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون

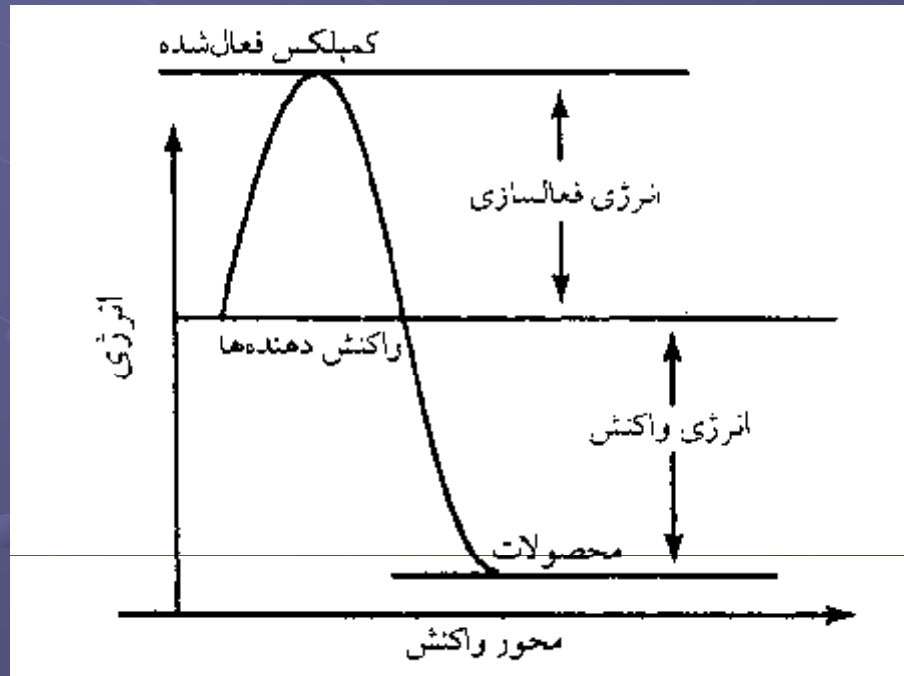
اهداف کلی:

- آشنایی با مفهوم پایداری سینتیکی و ترمودینامیکی
- بررسی ثابتهای پایداری مرحله ای و کل
- بررسی عوامل موثر بر ثابتهای پایداری
- بررسی عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون
- بررسی روشهای تشخیص تشکیل کمپلکسها
- بررسی روشهای تعیین ثابتهای پایداری

## پایداری ترمودینامیکی و سینتیکی:

پایداری ترمودینامیکی یک کمپلکس مربوط است به سطح انرژی آن و وابسته به اختلاف انرژی واکنشگر و محصولات است.

منظور از پایداری سینتیکی، سرعت واکنشهایی است که کمپلکس در آن شرکت می کند. و وابسته به اختلاف انرژی واکنشگر و حالت گذار است.



کمپلکسها از نظر سینتیکی به دو دسته تغییرپذیر و بی اثر تقسیم می شوند.

مثال ۱:



این واکنش نشان می دهد که پایداری ترمودینامیکی محصول از واکنشگر بیشتر است. اما محصول از نظر سینتیکی یک کمپلکس تغییرپذیر است:

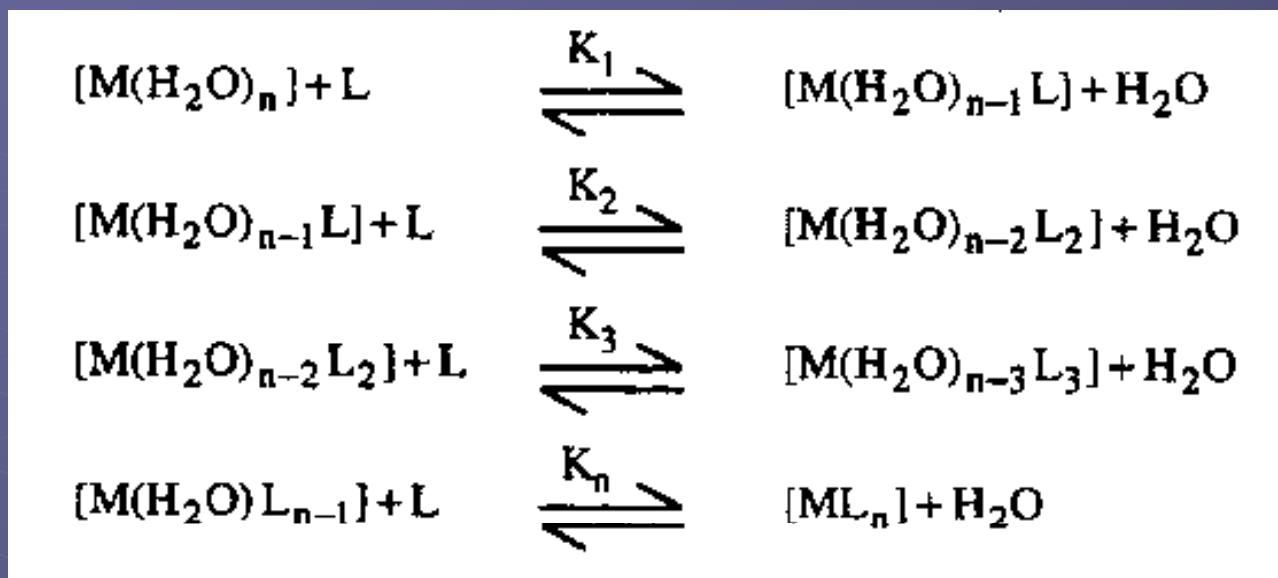




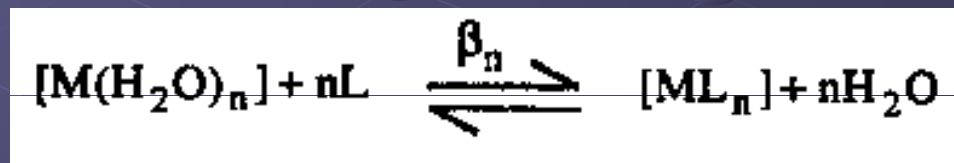
کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  به لحاظ ترمودینامیکی در محیط اسیدی ناپایدار است. ولی می توان آن را چندین روز در دمای اتاق نگه داشت بدون اینکه ترکیب دستخوش تغییری چشمگیر شود. این بدان معناست که کمپلکس مذکور از نظر سینتیکی بی اثر است. پس ناپایداری کمپلکس نمی تواند متضمن بی اثری آن باشد.

کمپلکس‌های  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  و  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  دارای انرژی پیوند نسبتاً یکسان هستند. این بدان معناست که دو کمپلکس مذکور از دیدگاه ترمودینامیکی دارای پایداری یکسان هستند. ولی  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  تغییرپذیر بوده لیگندهای خود را به سرعت با لیگندهای دیگر تبادل می‌کند حال آنکه  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  بی‌اثر بوده لیگندهای خود را بسیار آهسته تبادل می‌کند. مثال‌های فراوانی از این دست می‌توان ارائه داد. پس این دو نوع پایداری به دو پدیده متفاوت مربوط می‌شوند.

ثابت های پایداری (ثابت های تشکیل):



ثابت تعادل هر مرحله ، ثابتهای پایداری مرحله ای نام دارد. اما اگر واکنش در یک مرحله رخ دهد:



$\beta_n$  ثابت پایداری (ثابت تشکیل کل) نام دارد.

رابطه میان ثابت های پایداری مرحله ای و ثابت مرحله ای کل:



$$K_1 = \frac{[M(H_2O)_{n-1}L]}{[M(H_2O)_n][L]}$$

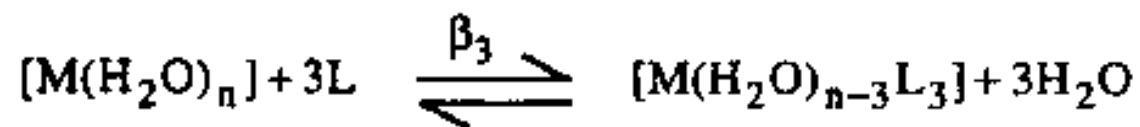


$$K_2 = \frac{[M(H_2O)_{n-2}L_2]}{[M(H_2O)_{n-1}L][L]}$$



$$K_3 = \frac{[M(H_2O)_{n-3}L_3]}{[M(H_2O)_{n-2}L_2][L]}$$

اگر واکنش در یک مرحله رخ دهد:



$$\beta_3 = \frac{[M(H_2O)_{n-3}L_3]}{[M(H_2O)_n][L]^3}$$

$$\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$$

بنابراین:



$$p\beta = \log_{10} \beta$$
$$\log_{10} \beta_n = \log_{10} K_1 + \log_{10} K_2 + \log_{10} K_3 + \dots + \log_{10} K_n$$

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$$

مقایسه ثابتهای پایداری متوالی:

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$$

سیستم	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log \beta_4$
$\text{Cu}^{2+} / \text{NH}_3$	4.15	3.50	2.89	2.13	12.67
$\text{Ni}^{2+} / \text{NH}_3$	2.80	2.24	1.73	1.19	7.96

عوامل موثر در کاهش تدریجی ثابت های پایداری:

(۱) عامل آماری: کاهش تعداد مولکولهای آب موجود در کمپلکس و در نتیجه کاهش

احتمال جایگزین شدن مولکولهای آب.

عوامل موثر در کاهش تدریجی ثابت های پایداری:

۲) عامل فضایی: افزایش ازدحام فضایی در اطراف اتم مرکزی در اثر قرار گرفتن لیگندهای

حجیم به جای مولکولهای آب.



عوامل موثر در کاهش تدریجی ثابت های پایداری:

۳) عامل الکتروستاتیک: ایجاد دافعه الکتروستاتیک بین لیگند وارد شونده و لیگند مشابهی

که از قبل در مولکول وجود دارد.

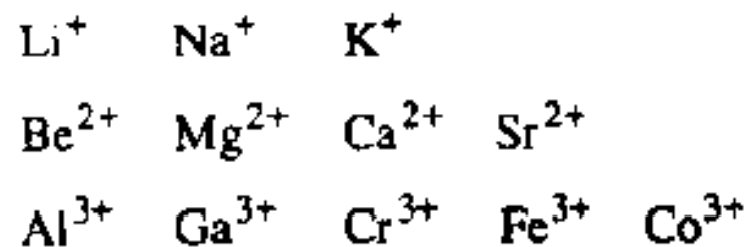
توجه:

هر نوع ناهنجاری در مقادیر  $K$  نشاندهنده یک تغییر عمده در ساختار کمپلکس است. مثلاً کمپلکسهای آکوا، هشت وجهی و کمپلکسهای هالو، چهاروجهی هستند. بنابراین:

سیستم	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log \beta_4$
$\text{Cd}^{2+} / \text{I}^-$	2.08	0.77	2.15	1.48	6.48
$\text{Cd}^{2+} / \text{Br}^-$	1.56	0.54	0.06	0.37	2.53

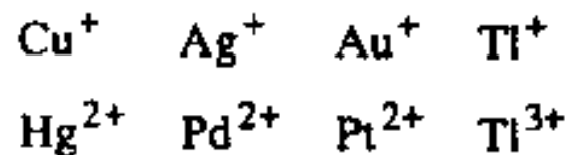
## انواع یونهای فلزی بر اساس پایداری کمپلکس:

طبقه a: یونهای فلزی طبقه a آنهایی هستند که با سبکترین عناصر هر گروه به عنوان اتم دهنده، کمپلکس هایی با بیشترین پایداری را می دهند. مثال های طبقه a عبارت اند از:



## انواع یونهای فلزی بر اساس پایداری کمپلکس:

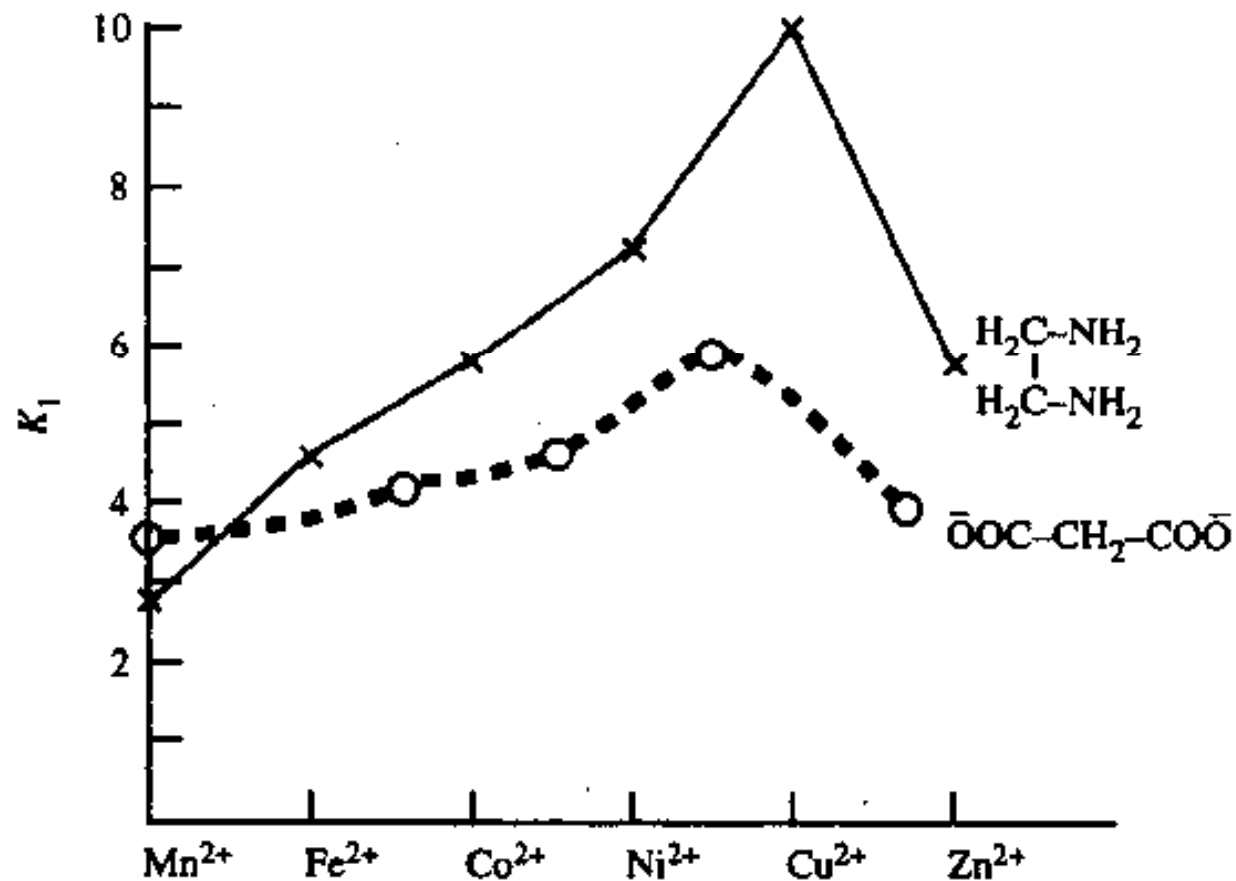
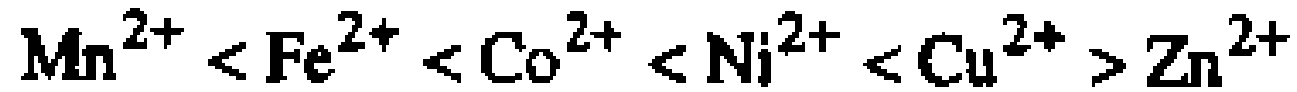
**طبقه b:** یونهای فلزی که با سبکترین عناصر هر گروه به عنوان اتم دهنده، کمپلکس هایی با کمترین پایداری را تشکیل می دهند. مثال های طبقه b عبارت اند از:



## انواع یونهای فلزی بر اساس پایداری کمپلکس:

**طبقه ab:** برخی یونهای فلزی، کمپلکس‌هایی تشکیل می‌دهند که پایداری آنها بر اساس ترتیب مشاهده شده برای یونهای فلزی طبقه a و b قابل پیش‌بینی نیست. این یونها به عنوان طبقه خط مرزی ab تقسیم‌بندی می‌شوند. مثال‌های طبقه خط مرزی عبارتند از:  $Zn^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$ ،  $Co^{2+}$ ،  $Fe^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و غیره.

سری ایرولینگ- ویلیامز:



روند تغییرات مقادیر  $K_1$  با تغییر  $M^{2+}$  (سری ایرولینگ- ویلیامز)

## عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

۱- بار اتم مرکزی: باعث افزایش جاذبه آن بر لیگندها شده و کمپلکس پایدارتر می شود.

$V^{2+}$  12.7

$Fe^{2+}$  14.3

$Co^{2+}$  16.2

$V^{3+}$  25.9

$Fe^{3+}$  25.1

$Co^{3+}$  36.0

## عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

۲- اندازه اتم مرکزی: کاهش اندازه یون مرکزی باعث افزایش پتانسیل یونی شده و جاذبه آن با لیگندها افزایش یافته و کمپلکس پایدار می شود.

یون	pK
$\text{La}^{3+}$	15.50
$\text{Ce}^{3+}$	15.98
$\text{Gd}^{3+}$	17.37
$\text{Tb}^{3+}$	17.93
$\text{Ho}^{3+}$	18.74
$\text{Tm}^{3+}$	19.32
$\text{Yb}^{3+}$	19.51
$\text{Lu}^{3+}$	19.83



## عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

۳- آرایش الکترونی لایه والانس یون مرکزی: عناصر دسته  $d$  کمپلکسهای پایدارتری نسبت به عناصر اصلی ایجاد می کنند. زیرا بهتر می توانند الکترونها را جذب کنند.

عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

۴- ماهیت اتم دهنده لیگند:

- برای بیشتر فلزات ترتیب پایداری کمپلکسهای هالید به صورت زیر است:



در کاتیونهایی که پیوند  $\pi$  برگشتی فلز به لیگند تشکیل می دهند ، این ترتیب عکس می شود.

## عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

۵- خاصیت بازی لیگندها: هر چه خاصیت بازی لیگند بیشتر باشد تمایل آن به دادن الکترون بیشتر می شود و کمپلکس تشکیل شده پایدارتر می شود.

لیگند	$10^4 K_b$	$\log K(\text{Ag}^+)$
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	4.4	3.34
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	5.6	3.65
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	4.7	3.84

## عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

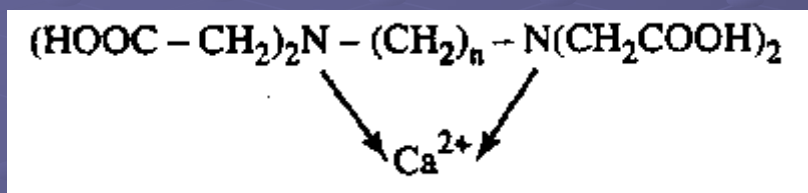
۶- توانایی کی لیت سازی لیگند: تشکیل کی لیت ، باعث پایداری کمپلکس می شود. اثر کی لیت ناشی از تغییر آنروپی است زیرا در اثر تشکیل کی لیت از یون آبپوشیده ، تعداد ذرات زیاد می شود.



کانیون	عدد کوئوردیناسیون	$p\beta(\text{NH}_3)$	$p\beta(\text{en})$
$\text{Co}^{2+}$	6	5	14
$\text{Co}^{3+}$	6	34	49
$\text{Ni}^{2+}$	6	9	19
$\text{Cu}^{2+}$	4 (sq pl)	13	20
$\text{Zn}^{2+}$	4 (tet)	9	11

## عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

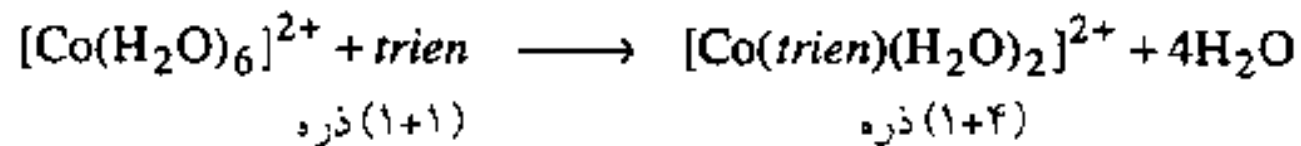
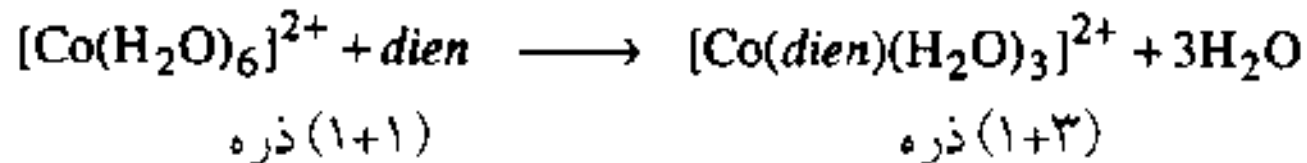
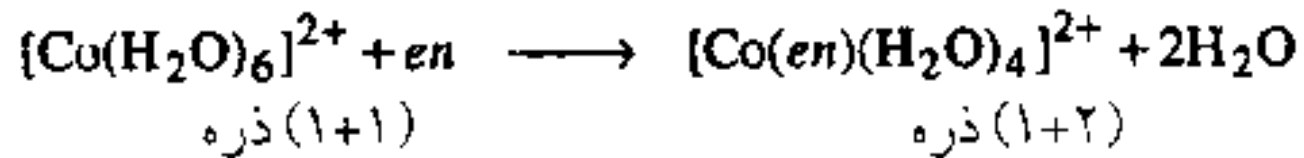
۷- اندازه حلقه کی لیت: حلقه های بدون پیوند دوگانه ، اگر پنج عضوی باشند بیشترین پایداری را دارند. در حالیکه حلقه های دارای پیوند دوگانه در صورتی پایدارترند که شش عضوی باشند.

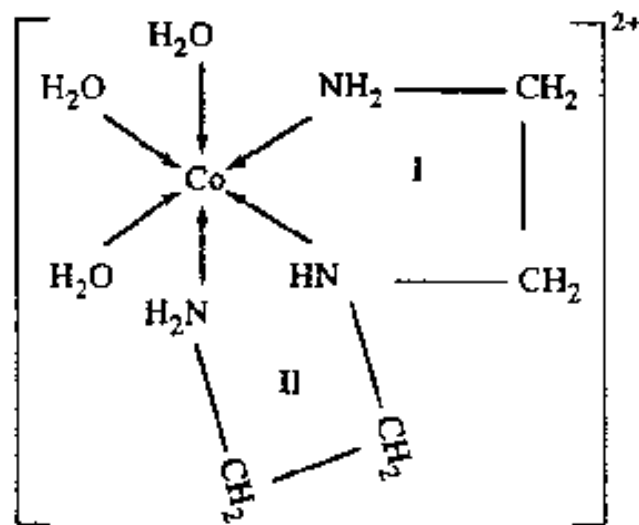


$n$	اندازه حلقه	ثابت پایداری ( $\log K$ )
2	5	10.7
3	6	7.1
4	7	5.1
5	8	4.6

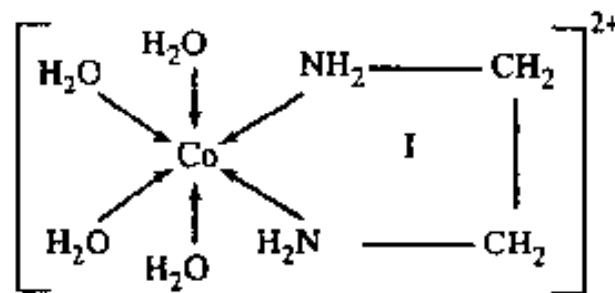
## عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

۸- تعداد حلقه های کی لیت: هر چه بیشتر باشد ، پایداری بیشتر است.

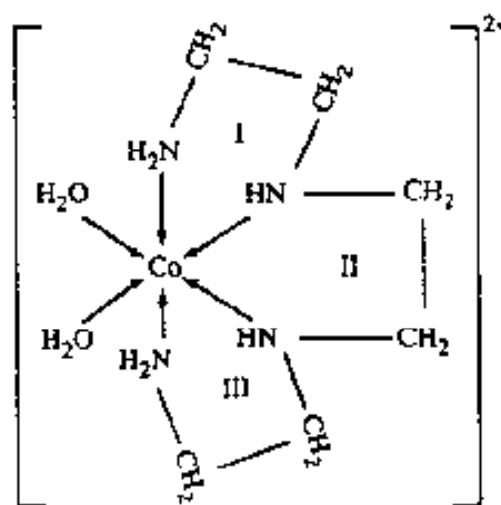




$[\text{Co}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$



$[\text{Co}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$



$[\text{Co}(\text{trien})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

لیگند	تغییر در تعداد ذرات	تعداد حلقه‌ها	$\log K_1(\text{Co}^{2+})$	$\log K_1(\text{Ni}^{2+})$
en	2 to 3	1	6.0	7.9
dien	2 to 4	2	8.1	10.7
trien	2 to 5	3	10.8	14.0

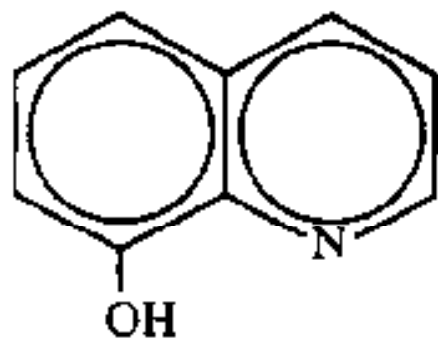


## عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

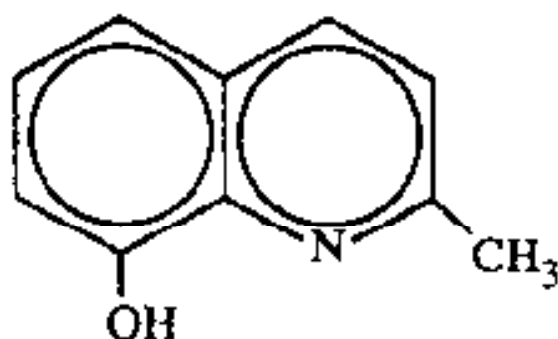
۹- اثر فضایی: وجود گروه های حجیم در اطراف اتم مرکزی باعث دافعه بین لیگندها شده و پیوند فلز- لیگند را تضعیف می کند.

	$\text{Ni}^{2+}\text{-en}$	$\text{Ni}^{2+}\text{-N,N'-dime-en}$
$\log K_1$	7.6	7.7
$\log K_2$	6.5	4.7
$\log K_3$	5.0	1.5

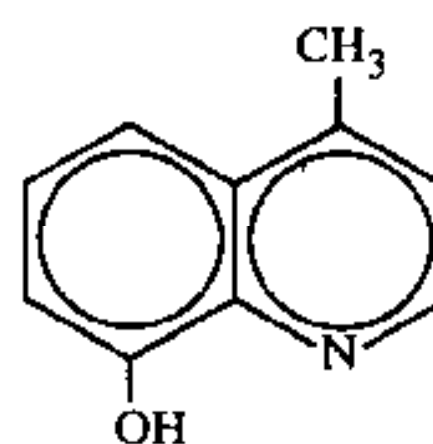
استخلاف	$\text{Ni}^{2+}$ برای کمپلکس $\log\beta_2$	$\text{Co}^{2+}$ برای کمپلکس $\log\beta_2$
میچ	21.4	19.7
۲-متیل	17.8	18.5
۴-متیل	22.3	20.0



۸-هیدروکسی کوینولین (oxine)



مشتق ۲-متیل



مشتق ۴-متیل

عوامل موثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون:

۱۰- شرایط فضاشیمیایی لیگندها:



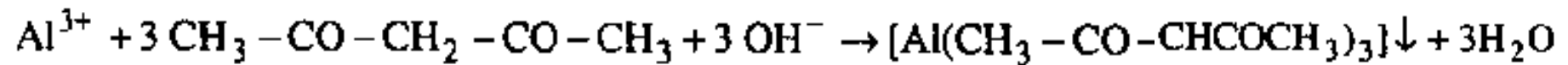
می تواند به چهار موقعیت چهاروجهی کوئوردینه شود.



بیشتر برای آرایش مسطح مناسب است

## تشخیص تشکیل کمپلکس ها:

۱- تشکیل رسوب: نشاندهنده تشکیل کمپلکس خنثی در محیط قطبی است.



## تشخیص تشکیل کمپلکس ها:

۲- تغییر در رفتار شیمیایی:

مثال ۱-  $\text{Fe}^{3+}$  در حضور تارتاریک اسید با  $\text{NH}_3$  واکنش نمی دهد.

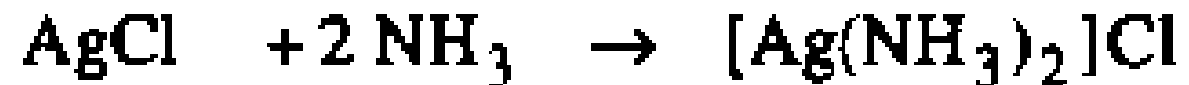
مثال ۲-  $\text{Cu}^{2+}$  در حضور یون سیانید با  $\text{H}_2\text{S}$  واکنش نمی دهد.

مثال ۳-  $\text{Ag}^+$  در حضور آمونیاک با یون کلرید رسوب  $\text{AgCl}$  نمی دهد.

تشخیص تشکیل کمپلکس ها:

۳- انحلال یک ترکیب نامحلول در حضور لیگندها:

مثال ۱- انحلال AgCl در محلول آمونیاک:

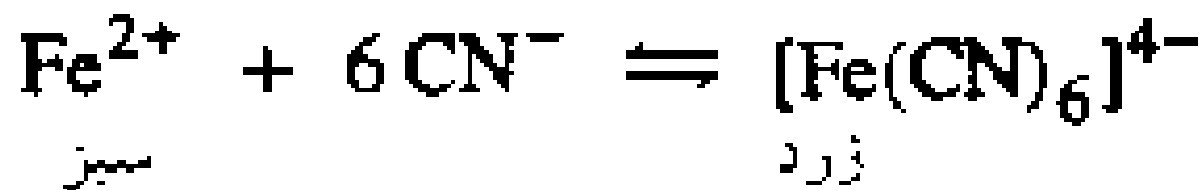
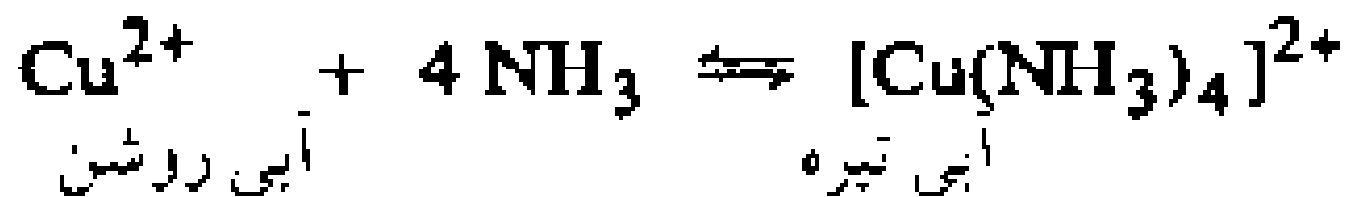
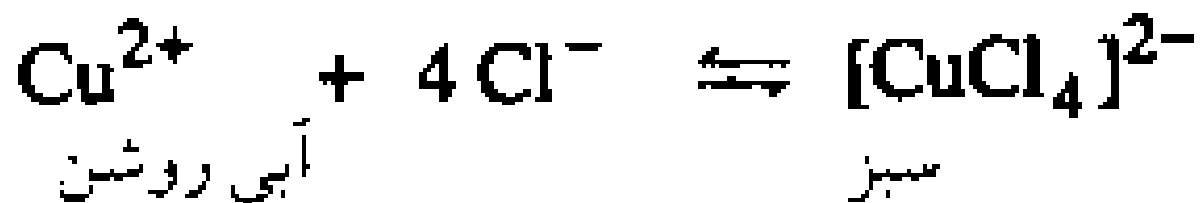
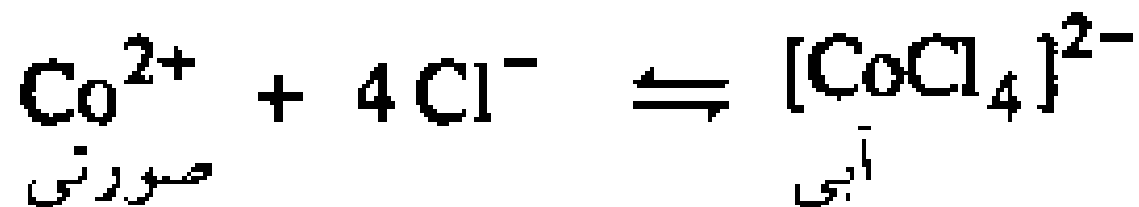


مثال ۲- انحلال HgI<sub>2</sub> در محلول یدید:



تشخیص تشکیل کمپلکس ها:

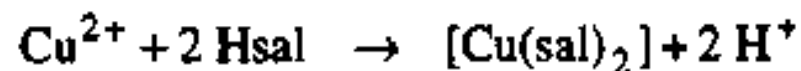
۶- تغییر رنگ محلول:



تشخیص تشکیل کمپلکس ها:

۵- تغییر pH محلول:

با افزایش لیگند (HL) به فلز (M) در محلول و تشکیل کمپلکس، پروتون آزاد می شود. برای مثال، یون های  $\text{Cu}^{2+}$  طی واکنش با سالیسیل آلدوکسیم (Hsal) کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{sal})_2]$  تشکیل داده و پروتون آزاد می شود:

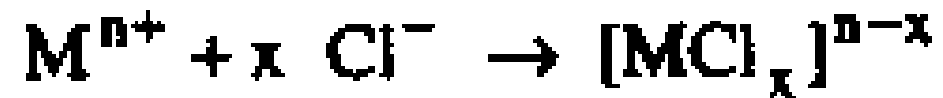


به خاطر آزاد شدن  $\text{H}^+$ ، pH محلول کاهش می یابد.



## تشخیص تشکیل کمپلکس ها:

۶- هدایت الکتریکی محلول: اگر تشکیل کمپلکس باعث تغییر در تعداد یونها شود ، هدایت الکتریکی محلول تغییر خواهد کرد.



اگر واکنش همراه با آزاد شدن یون هیدروکسید یا پروتون باشد ، هدایت الکتریکی محلول بطور غیرعادی افزایش می یابد.

## تشخیص تشکیل کمپلکس ها:

۷- تغییر در خواص مغناطیسی: خواص مغناطیسی یون فلزی در اثر کمپلکس شدن تغییر می کند. چرا که آرایش الکترونیهای d تغییر می کند.

$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{Co}^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	گونه
5.9	1.7	4.9	0.0	ممان مغناطیسی (BM)

تعیین ثابت های پایداری:

۱- روش انحلال پذیری: اگر یون فلزی دارای یک نمک نامحلول باشد ، از روی افزایش انحلال پذیری ناشی از حضور لیگند می توان ثابت پایداری را تعیین کرد. مثال:

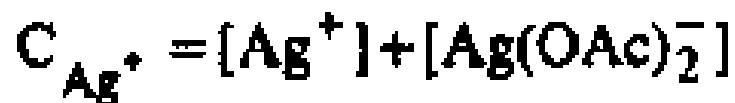


$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{OAc}^-]$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{OAc})_2^-]}{[\text{Ag}^+][(\text{OAc}^-)]^2}$$

پس از صاف کردن AgOAc اضافی:



$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{OAc}^-]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{C_{\text{AcONa}}}$$

$$\beta_2 = \frac{C_{\text{Ag}^+} - \left( \frac{K_{\text{sp}}}{C_{\text{AcONa}}} \right)}{\left( \frac{K_{\text{sp}}}{C_{\text{AcONa}}} \right) [C_{\text{AcONa}}]^2}$$

## تعیین ثابت های پایداری:

۲- روش تبادل یون:

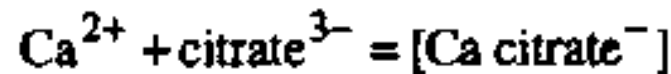
اگر یک رزین کاتیونی با محلولی از یون های  $\text{Na}^+$  و  $\text{Ca}^{2+}$  در تماس باشد، برای چنین سیستمی ثابت تعادل را می توان به صورت زیر نشان داد:

$$K_r = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{محلول}}^2 [\text{Ca}^{2+}]_{\text{رزین}}}{[\text{Na}^+]_{\text{رزین}}^2 [\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}}}$$

اگر غلظت  $\text{Na}^+$  از  $\text{Ca}^{2+}$  بیشتر باشد، غلظت  $\text{Na}^+$  در دو فاز تقریباً ثابت باقی می ماند و رابطه زیر نتیجه می شود:

$$K'_r = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{رزین}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}}}$$

هنگامی که لیگندی نظیر یون سیترات اضافه شود، کلسیم سیترات تشکیل می شود:



در این صورت ثابت تشکیل  $K$  برای سیترات از رابطه زیر به دست می آید:

$$K = \frac{[\text{calcium citrate}^{-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{citrate}^{3-}]}$$

هنگامی که یون سیترات اضافه شود، غلظت  $\text{Ca}^{2+}$  آزاد به خاطر تشکیل کلسیم سیترات کاهش می یابد. لذا از مقدار  $\text{Ca}^{2+}$  در رزین کاسته می شود. ضریب تقسیم  $D$  با رابطه زیر داده می شود:

$$D = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{رزین}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}} + [\text{calcium citrate}^{-}]_{\text{محلول}}}$$

از این رابطه یک معادله مفید به دست آمده که به صورت زیر توصیف می شود:

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} &= \frac{K[\text{citrate}^{3-}]}{K_r'} + \frac{1}{K_r'} \\ \frac{1}{D} &= \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}} + [\text{calcium citrate}^-]_{\text{محلول}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{رزین}}} \\ &= \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}} + [\text{Ca citrate}^-]_{\text{محلول}}}{K_r' \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}}} \\ &= \frac{[\text{calcium citrate}^-]_{\text{محلول}}}{K_r' \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}}} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}}}{K_r' \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}}} \\ &= \frac{[\text{Ca citrate}^-]_{\text{محلول}}}{K_r' \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{محلول}}} + \frac{1}{K_r'} \\ &= \frac{K[\text{Ca}^{2+}][\text{Citrate}^{3-}]}{K_r' \cdot [\text{Ca}^{2+}]} + \frac{1}{K_r'} \\ \therefore \frac{1}{D} &= \frac{K[\text{citrate}^{3-}]}{K_r'} + \frac{1}{K_r'} \end{aligned}$$

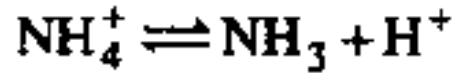
بنابراین نمودار  $1/D$  بر حسب غلظت یون سیترات یک خط راست است:

$$K = \frac{\text{شیب}}{\text{عرض از مبدا}} = \frac{K}{K_r} \times \frac{K_r}{1} = K$$



تعیین ثابت های پایداری:

۳- روش بزرگم: اگر هنگام تشکیل کمپلکس pH محلول تغییر کند ، می توان با روشهای الکتروشیمیایی و اندازه گیری pH ، ثابتهای پایداری را محاسبه کرد. به عنوان مثال ، در محیطهای دارای پروتون اگر آمونیاک حل شده باشد داریم:



$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{K[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]}$$

بنابراین  $[\text{NH}_4^+]$  با افزایش  $[\text{H}^+]$  عملاً بدون تغییر باقی می ماند. در این محلول‌های اسیدی:

$$[\text{NH}_3] = \frac{K[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} = K' \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

از این رو، تحت شرایط مذکور، الکتروود شیشه‌ای که  $[\text{H}^+]$  را اندازه‌گیری می‌کند، می‌تواند  $[\text{NH}_3]$  را نیز مستقیماً اندازه‌گیری کند.

## تعیین ثابت‌های پایداری برای سیستم‌های $\text{Ag}^+$ - $\text{NH}_3$



$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

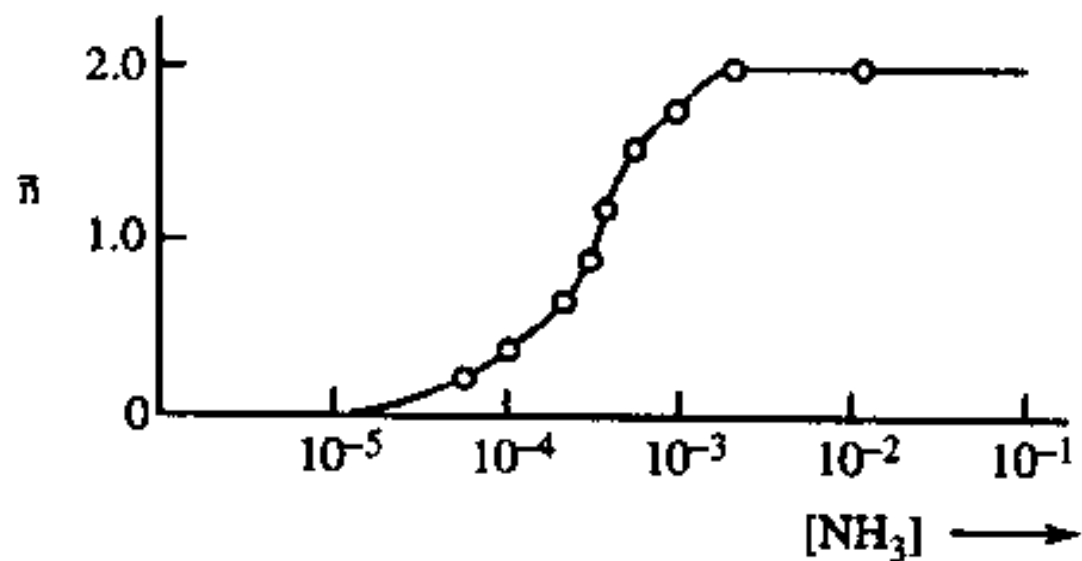
همهٔ محلول‌ها که در  $30^\circ\text{C}$  تهیه می‌شوند، حاوی غلظت‌های کوچک ولی متفاوتی از  $\text{Ag}^+$  و  $\text{NH}_3$  هستند ( $[\text{Ag}^+]_0$  و  $[\text{NH}_3]_0$ ). هر یک از این محلول‌ها اندازه‌گیری می‌شود. غلظت آمونیاک کمپلکس نشده،  $[\text{NH}_3]$ ، با استفاده از معادله (۱) قابل محاسبه است.

$$[\text{NH}_3] = \frac{K[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]}$$

(۱)

تعیین استوکیومتری کمپلکس های  $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$

$[\text{Ag}]_0$	$[\text{NH}_3]_0$	pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{NH}_3]$	$\bar{n}$
0.02	0.00502	4.970	$10.7 \times 10^{-6}$	$0.88 \times 10^{-4}$	0.246
0.02	0.01504	5.372	$4.25 \times 10^{-6}$	$2.21 \times 10^{-4}$	0.740
0.02	0.03012	5.793	$1.61 \times 10^{-6}$	$5.83 \times 10^{-4}$	1.477
0.02	0.05022	6.342	$0.455 \times 10^{-6}$	$20.60 \times 10^{-4}$	1.895



تعداد میانگین مولکول‌های  $\text{NH}_3$  متصل به هر  $\text{Ag}^+$  در محلول‌های حاوی غلظت‌های

متفاوتی از آمونیاک آزاد. این داده‌ها مربوط به محلول‌هایی در دمای  $30^\circ\text{C}$  حاوی  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

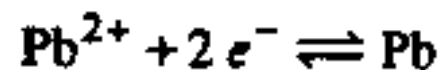
با غلظت 2M می‌شوند.

تعیین ثابت های پایداری:

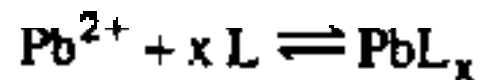
۳- روش پلاروگرافی:

پتانسیل نیمه موج ( $E_{1/2}$ ) یک یون فلزی هنگامی که تشکیل کمپلکس می دهد، کاهش می یابد این بدان معناست که فلز در حالت کمپلکس شده دشوارتر از فلز آزاد کاهش می یابد.

مثال: تعیین ثابتهای پایداری کمپلکسهای Pb(II)



$$E = E_{\text{Pb}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Pb}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \quad (1)$$



$$K = \beta_x = \frac{[\text{PbL}_x]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{L}]^x}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{PbL}_x]}{K [\text{L}]^x} \quad (2)$$



$$E = E_{\text{Pb}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Pb}]}{[\text{PbL}_x]} - \frac{0.059}{n} \log K - \frac{0.059 x}{n} \log [\text{L}]$$

با این فرض که کمپلکس به طور برگشت پذیر کاهش یابد، مقادیر  $[Pb]$  و  $[PbL_x]$  را می توان به دست آورد:

$$E = \left( E_{Pb}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{k}{k'} \right) - \left( \frac{0.059}{n} \log \frac{I}{I_d - I} \right) - \left( \frac{0.059}{n} \log K \right) - \left( \frac{0.059x}{n} \log [L] \right)$$

$$E_{1/2} = E_{Pb}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{k}{k'}$$

برای سادگی، فرض کنید  $K$  برای یون آزاد و کمپلکس، یکسان بماند. در این صورت،

$$E = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{I}{I_d - I} - \frac{0.059}{n} \log K - \frac{0.059x}{n} \log [L]$$



هنگامی که برای کمپلکس،  $I = I_d/2$  باشد، داریم  $E = (E_{1/2})_c$  و لذا:

$$\therefore (E_{1/2})_c = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log K - \frac{0.059 \times}{n} \log [L]$$

تغییر پتانسیل نیم موج که از تشکیل کمپلکس ناشی می شود، یعنی  $\Delta E_{1/2}$  عبارت خواهد بود از:

$$\begin{aligned} \Delta E_{1/2} &= (E_{1/2})_c - E_{1/2} \\ \therefore \Delta E_{1/2} &= -\frac{0.059}{n} \log K - \frac{0.059 \times}{n} \log [L] \end{aligned}$$

این معادله نشان می‌دهد که نموداری از  $\Delta E_{1/2}$  در مقابل  $\log [L]$  یک خط راست می‌دهد که شیب آن هست:

$$\text{شیب} = -\frac{0.059 x}{n}$$

پس  $x$  یعنی تعداد لیگندهای متصل به فلز را می‌توان به دست آورد:

$$\text{عرض از مبدا} = -\frac{0.059}{n} \log K$$

و از آنجا ثابت پایداری  $K$  برای کمپلکس قابل محاسبه خواهد بود.

تعیین ثابت های پایداری:

۴- روش طیف سنجی:



$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^{-}]}$$

یون فریک و یون تیوسیانات به صورت آزاد در محلول آبی تقریباً بی رنگ هستند؛ ولی کمپلکس  $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$  قرمز روشن است.  $\lambda_{max}$  این کمپلکس برابر با 450nm است بنابراین، غلظت این کمپلکس رنگین را می توان با اندازه گیری جذب آن در ناحیه مرئی با استفاده از یک اسپکتروفتومتر برآورد نمود.

$$A = \epsilon cl$$

برای تعیین  $K$  محلولی از  $\text{Fe}^{3+}$  با غلظت معین،  $[\text{Fe}^{3+}]_0$ ، با محلولی از  $\text{NCS}^-$  با غلظت معین،  $[\text{NCS}^-]_0$ ، مخلوط می‌شود. در این مخلوط، کمپلکس  $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$  تشکیل می‌شود. جذب این محلول نیز در  $450\text{nm}$  اندازه‌گیری می‌شود. حال  $K$  با کمک روابط زیر قابل محاسبه است:

$$A = \epsilon l [\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$$

غلظت تعادلی  $\text{Fe}^{3+}$ ،

$$[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+} = A / \epsilon l$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$$

$\text{Fe}^{3+}$  کمپلکس نشده +  $\text{Fe}^{3+}$  کمپلکس شده

غلظت تعادلی  $\text{NCS}^-$ ،

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$$

$$[\text{NCS}^-]_0 = [\text{NCS}^-] + [\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$$

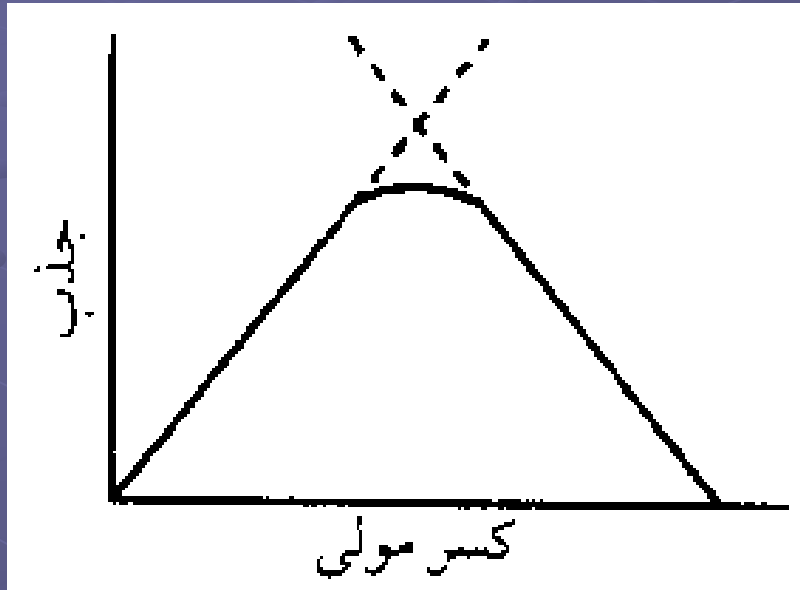
$\text{NCS}^-$  کمپلکس نشده +  $\text{NCS}^-$  کمپلکس شده

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]}$$

## تعیین ثابت های پایداری:

۵- روش روش تغییر پیوسته (روش جاب):

الف- تعیین فرمول کمپلکس- در این روش یک نوع کمپلکس تشکیل شود. حاصل جمع غلظت های لیگند و یون فلز ثابت نگه داشته شده و نسبت بین آنها را تغییر می دهند. و جذب محلول در  $\lambda_{\max}$  اندازه گیری می شود.



با برون یابی ساق های این مثلث و قطع آنها، کسر مولی خاصی به دست می آید که نشانگر

فرمول کمپلکس است، زیرا در این نقطه برای کمپلکس  $MX_n$  داریم:

$$n = C_x / C_M = X / 1 - X$$

## ب- تعیین ثابت پایداری کمپلکس

برای کمپلکس ۱:۱، نسبت جذب واقعی ( $A$ ) به جذب برون‌یابی شده

( $A_{ext}$ ) همان کسر مولی کمپلکس تشکیل شده را نشان می‌دهد:

$$\frac{A}{A_{ext}} = \frac{[MX]}{C}$$

که  $C$  غلظت کل فلز یا لیگند است (هر کدام که در نقطه مورد نظر محدود کننده باشد).

پس،

$$\begin{aligned} [MX] &= (A / A_{ext}) C \\ [M] &= C_M - [MX] \\ &= C_M - (A / A_{ext}) C \\ [X] &= C_x - [MX] \\ &= C_x - (A / A_{ext}) C \end{aligned}$$

بنابراین،

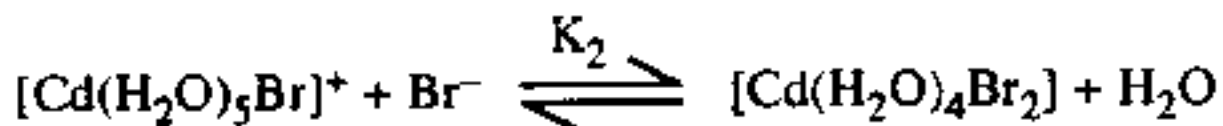
$$K = \frac{[MX]}{[M][X]} = \frac{(A / A_{ext}) C}{[C_M - (A / A_{ext}) C][C_x - (A / A_{ext}) C]}$$

که در آن  $K$  ثابت پایداری و  $C_M$  و  $C_x$  به ترتیب، غلظت‌های کل فلز و لیگند هستند.

تمرین:

برای سیستم  $\text{Cd}^{2+}/\text{Br}^-$  در محیط آبی،  $\log K_1=1.56$ ،  $\log K_2=0.54$ ،  $\log K_3=0.06$  و  $\log K_4=0.37$  است. روند عمومی تا مرحله سوم مشاهده می شود ولی  $\log K_4$  از  $\log K_3$  بزرگتر است. چرا؟

در محیط آبی، واکنش ها به صورت زیر نمایش داده می شوند:







## تمرین:

برای سیستم  $\text{Cd}^{2+}/\text{NH}_3$ ، مقادیر  $\log K$  به قرار زیر است:

$$\log K_1 = 2.65 \text{ و } \log K_2 = 2.10, \log K_3 = 1.44, \log K_4 = 0.93$$

برای سیستم  $\text{Cd}^{2+}/\text{CN}$ ، مقادیر  $\log K$  به قرار زیر است:

$$\log K_1 = 5.48 \text{ و } \log K_2 = 5.12, \log K_3 = 4.63, \log K_4 = 3.65$$

ثابت پایداری کل را برای  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  و  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  محاسبه کنید. کدام یک پایدارتر است؟

$$\log \beta_4 = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 + \log K_4 \quad \text{برای سیستم } \text{Cd}^{2+}/\text{NH}_3$$

$$= 2.65 + 2.10 + 1.44 + 0.93 = 7.12$$

پس  $\beta_4$  برای  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  برابر  $1.318 \times 10^7$  می شود. به همین ترتیب برای سیستم  $\text{Cd}^{2+}/\text{CN}$ :

$$\log \beta_4 = 5.48 + 5.12 + 4.63 + 3.65 = 18.88$$

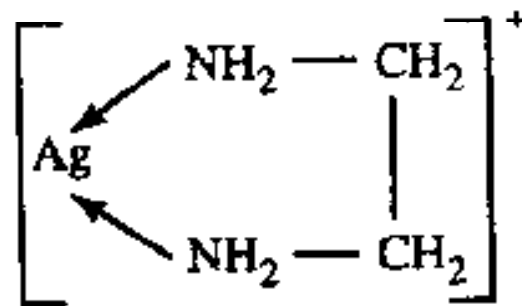
پس  $\beta_4$  برای  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  برابر  $7.586 \times 10^{18}$  می شود.

$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  که مقدار ثابت پایداری کل آن بیشتر است، پایدارتر از  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  است.

تمرین:

توضیح دهید چرا  $\log \beta_2$  برای  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  برابر 7.2 ولی برای  $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$  برابر با 6.0 است.

$\text{Ag}^+$  تمایل به تشکیل کمپلکس‌های خطی دارد، از این رو  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  یک کمپلکس خطی بوده از کی لیت  $[\text{Ag}(\text{en})]^+$  که نمی‌تواند خطی باشد، پایدارتر است. در این کی لیت،



حلقه پنج عضوی تحت فشار قرار دارد و این پایداری را کم می‌کند.

## فصل هفتم: کی لیت ها

اهداف کلی:

- آشنایی با مفهوم کی لیت و اثر آن در پایداری کمپلکس ها
- بررسی عوامل موثر بر پایداری کی لیت ها
- آشنایی با اهمیت کی لیت ها در زیست شناسی
- آشنایی با کاربردهای کی لیت ها در شیمی تجزیه

## لیگند چنددندانه:

لیگندی است که دارای بیش از یک نقطه اتصال به اتم مرکزی باشد. در کمپلکسهای این لیگندها، حلقه هایی دیده می شود که به آنها کی لیت گفته می شود.

اتیلن دی آمین (en)

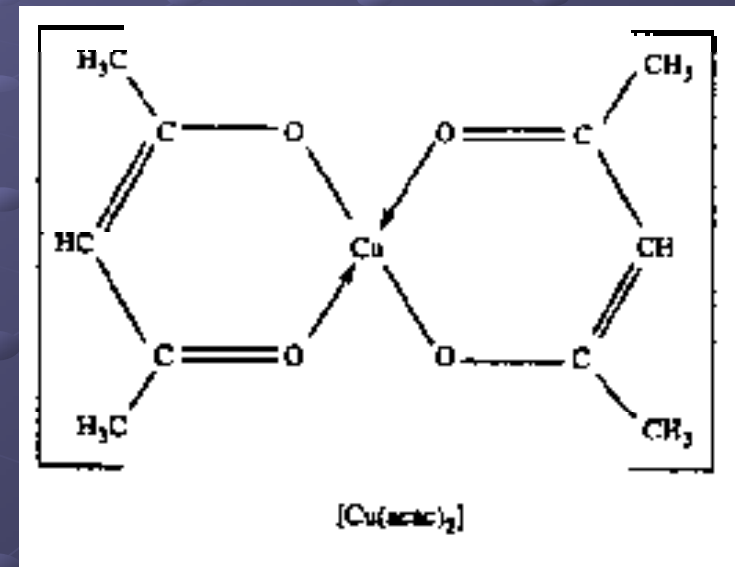
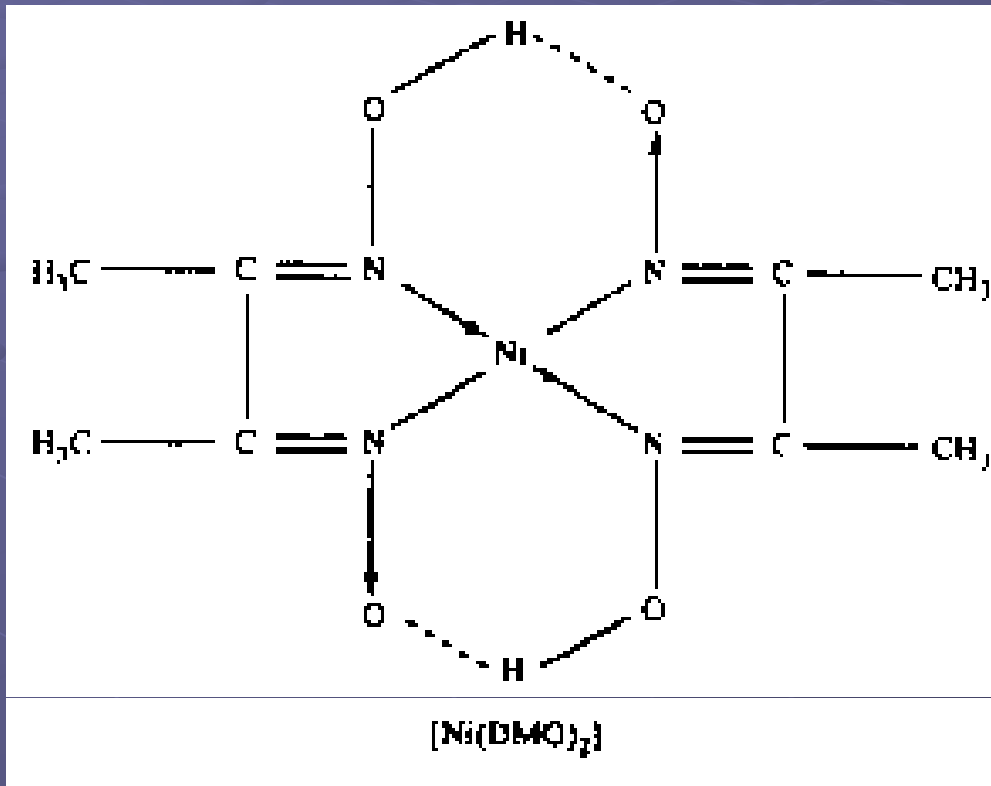
تری اتیلن تترا آمین (trien)

دی متیل گلی اکسیم (DMG)

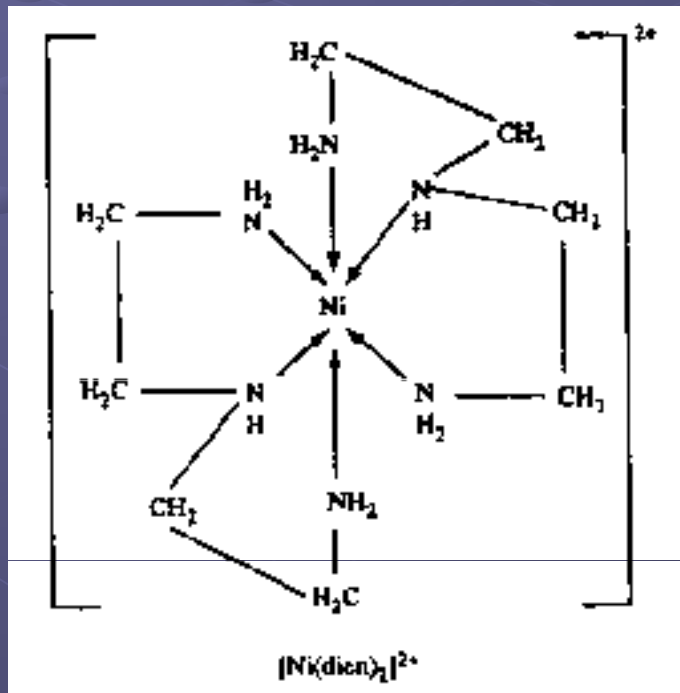
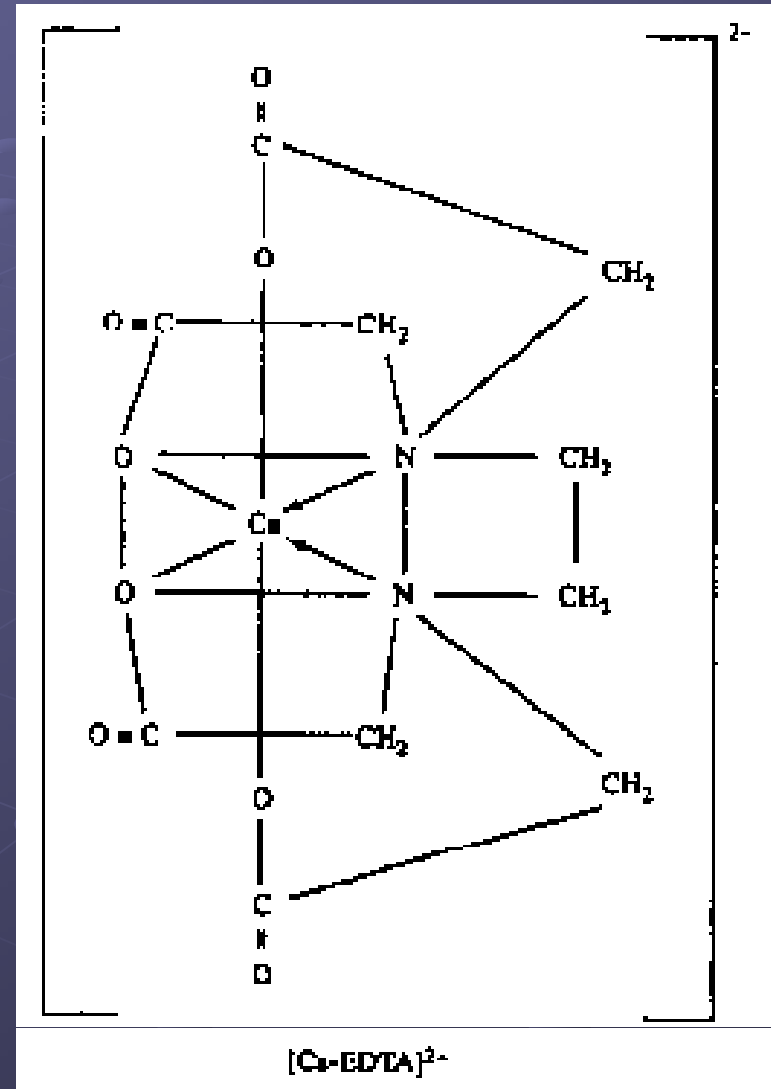
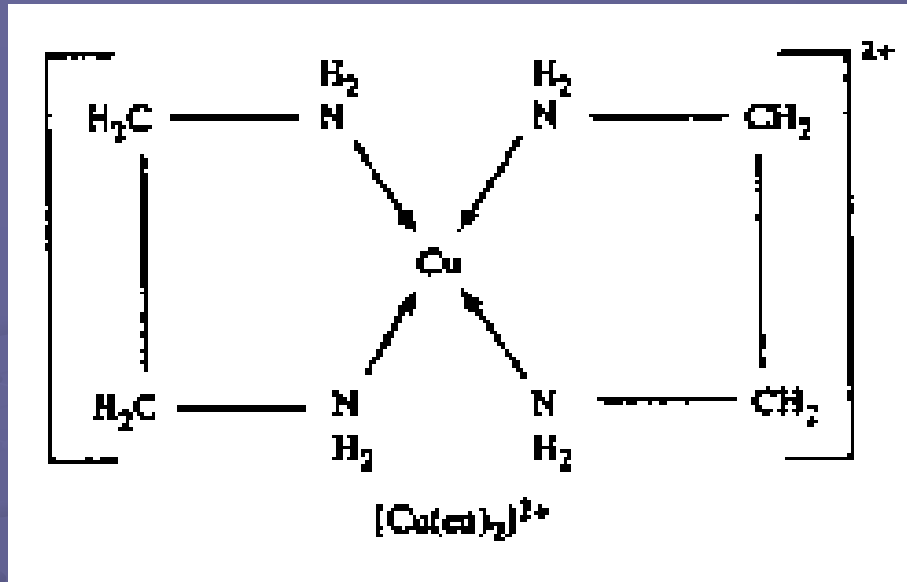
اتیلن دی آمین تترا استات (EDTA)

استیل استونات (acac)

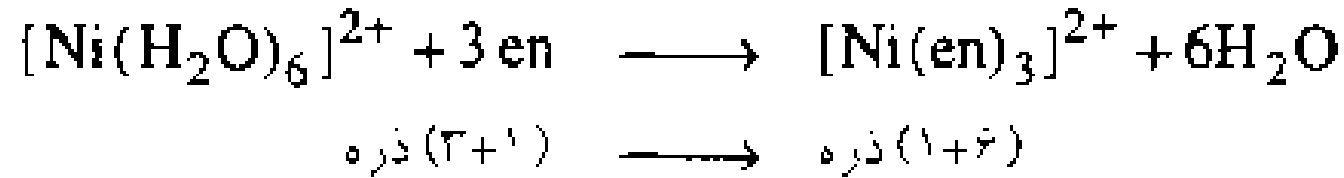
ساختار چند کی لیت:



ساختار چند کی لیت:



اثر کی لیت:



یابرداری برخی کمپلکس های فلزی کی لیت و غیر کی لیت

کاتیون	عدد کوئوردیناسیون	$\log \beta (\text{NH}_3)$	$\log \beta (\text{en})$
$\text{Co}^{2+}$	6	5	14
$\text{Co}^{3+}$	6	34	49
$\text{Ni}^{2+}$	6	9	19
$\text{Cu}^{2+}$	4	13	20

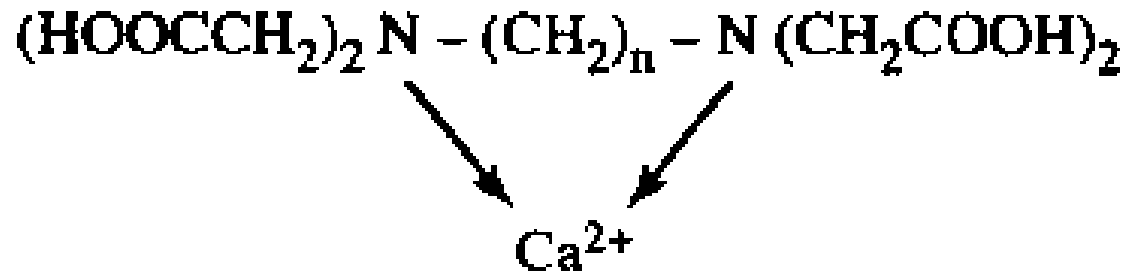


## شرایط کی لیت شدن:

- ۱- وجود حداقل دو گروه دهنده در مولکول لیگند
- ۲- حلقه تشکیل شده نباید تحت هیچ نوع فشاری باشد.
- ۳- اتمهای دهنده همگی باید بتوانند به یک فلز کوئوردینه شوند.

عوامل موثر بر پایداری کی لیت ها:

۱- اندازه حلقه کی لیت:



تغییر ثابت های پایداری کی لیت ها با تغییر اندازه حلقه

مقدار $n$	اندازه حلقه	ثابت پایداری ( $\log K$ )
2	5	10.7
3	6	7.1
4	7	5.1
5	8	4.6

## عوامل موثر بر پایداری کی لیت ها:

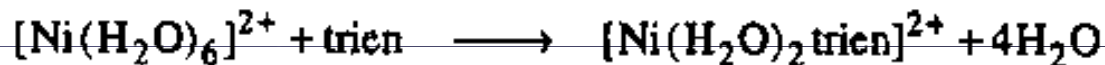
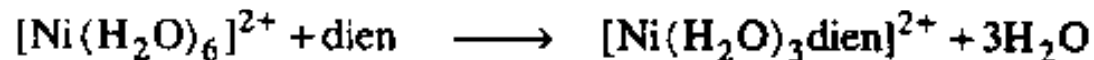
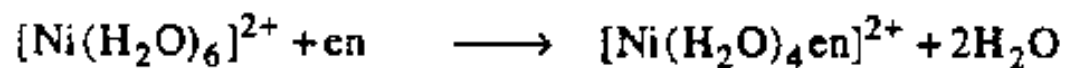
۲- تعداد حلقه های کی لیت:

- هر چه تعداد حلقه های کی لیت بیشتر باشد ، پایداری کمپلکس بیشتر است.

- هر چه یک لیگند تعداد اتمهای دهنده بیشتری داشته باشد ، پایداری کمپلکس بیشتر می شود.

تغییرات ثابت پایداری با افزایش تعداد حلقه ها

تعداد حلقه ها	افزایش تعداد ذرات در اثر کی لیت شدن	log K <sub>1</sub> برای کمپلکس Ni <sup>2+</sup>	لیگند
1	2 to 3 (= 1)	7.9	en
2	2 to 4 (= 2)	10.7	dien
3	2 to 5 (= 3)	14.0	trien



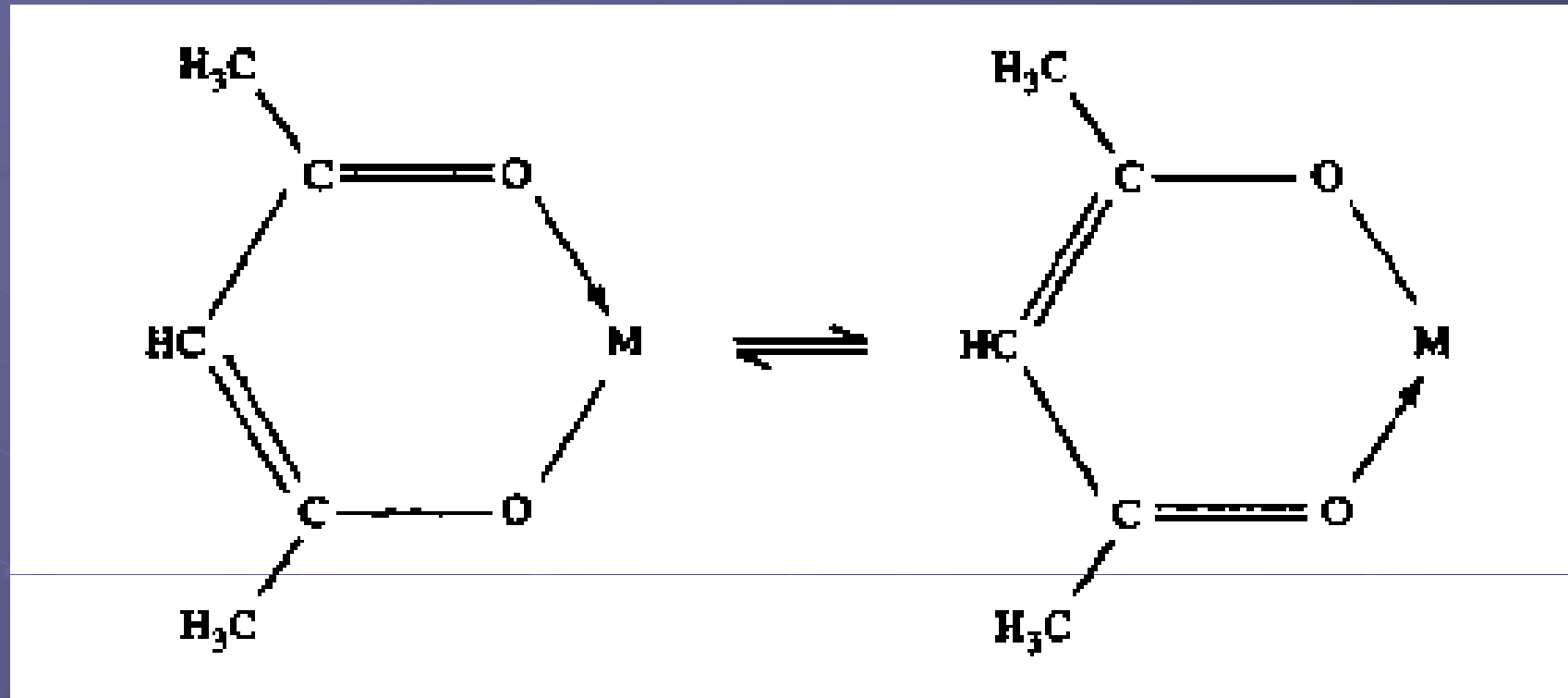
عوامل موثر بر پایداری کی لیت ها:

۳- عامل فضایی: اتصال گروه های حجیم به اتمهای کوئوردینه شونده باعث تضعیف پیوندهای فلز- لیگند می شود.

تغییر ثابت های تشکیل برای کمپلکس های  $Ni^{2+}$  با oxine استخلاف شده و بدون استخلاف

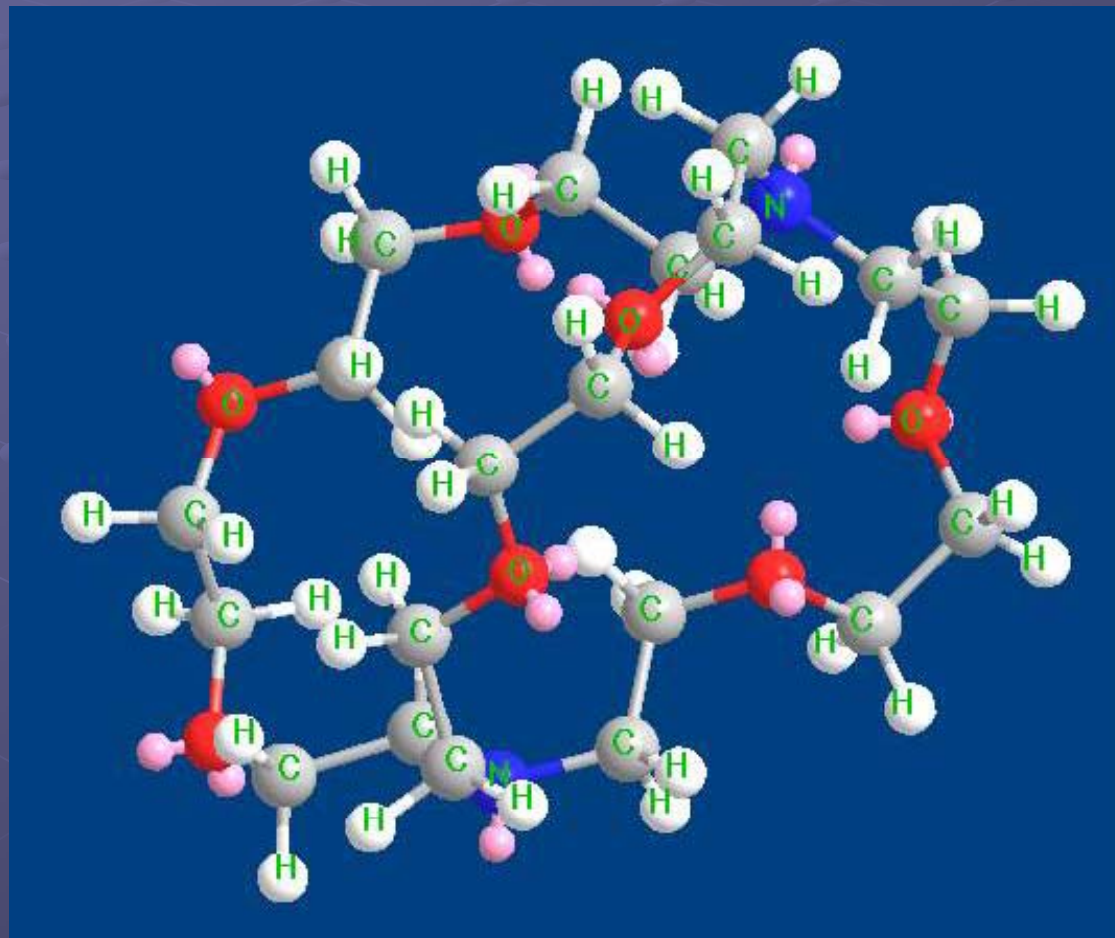
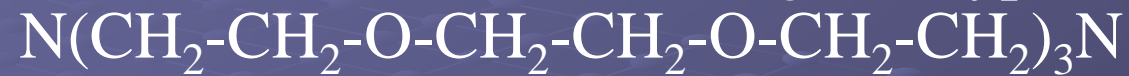
استخلاف	برای کمپلکس $Ni^{2+}$	$\log(K_1 K_2)$
—		21.4
۲-متیل		17.8
۴-متیل		22.3

رزونانس و کی لیت شدن:



## کلاتروکی لیت:

لیگندهای درشت پلیمری یک قفس فلزی در اطراف تشکیل می دهند که به کی لیت حاصل -clathro-  
chelate و یا cryptate گفته می شود.



## اهمیت کی لیت ها در زیست شناسی:

۱- هموگلوبین و سایر مولکولهای حامل اکسیژن در جانوران

۲- کلروفیل

۳- ویتامین  $B_{12}$

۴- مولکولهای حامل الکترون مثل سیتوکروم و پلاستوسیانین

۵- مسمومیت با فلزات سنگین ناشی از تشکیل کی لیت است.

## کاربرد کی لیت ها در شیمی تجزیه:

۱- شناسایی کاتیونها

۲- تجزیه وزن سنجی

۳- تجزیه حجم سنجی

۴- استتار برخی یونها (masking) هنگام اندازه گیری یونهای دیگر

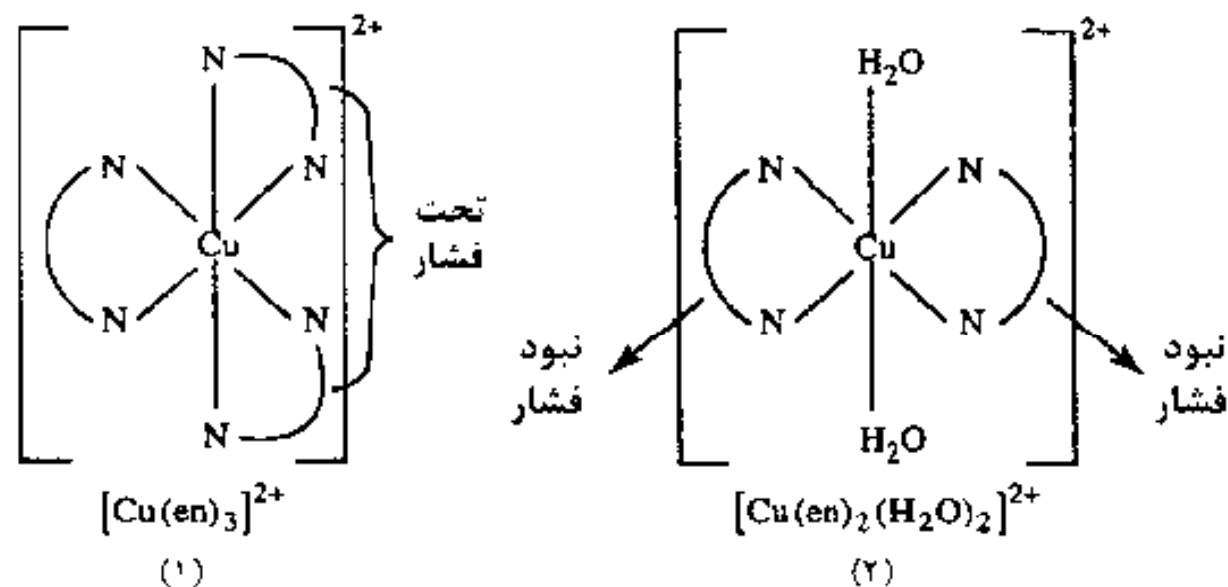
۵- جداسازی یونها از یکدیگر



تمرین: چرا؟

گرچه  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  تنها دو حلقه کی لیت دارد، از  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  که سه حلقه کی لیت دارد، پایدارتر است.

در این دو کمپلکس، مس در حالت متداول خود یعنی  $d^9$  می باشد که در معرض انحراف یان-تلر قرار دارد. در نتیجه، دو پیوند در راستای محور z، کشیدگی پیدا می کنند. بنابراین، دو تا از حلقه های کی لیت تحت کشش هستند و کمپلکس (۱) از کمپلکس (۲) که در آن دو حلقه کی لیت تحت کشش نیستند، پایدارتر است. این اثرات در نمودارهای زیر نشان داده شده اند:



## فصل هشتم: ایزومری در کمپلکس های فلزی

اهداف کلی:

- آشنایی با مفهوم ایزومری
- آشنایی با انواع ایزومری در ترکیبات کوئوردیناسیون
- آشنایی با روشهای مختلف شناسایی ایزومرها

## مفهوم ایزومری:

ترکیبات دارای فرمول مولکولی یکسان که آرایش فضایی اتمها در آنها متفاوت است. این تفاوت میان اتمها باعث می شود که خواص شیمیایی و فیزیکی آنها با هم فرق کند.

### ایزومری

#### (الف) ایزومری ساختاری

۱. ایزومری یونش

۲. ایزومری حلال پوشی

۳. ایزومری اتصال

۴. ایزومری کوئوردیناسیون

۵. ایزومری لیگندی

۶. ایزومری پلی مری شدن

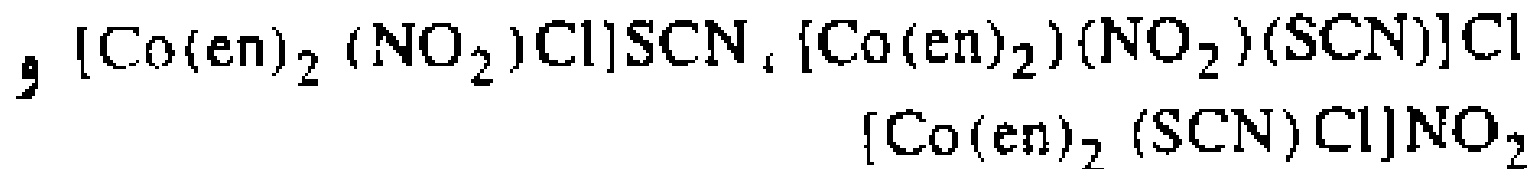
#### (ب) ایزومری فضایی

۱. ایزومری هندسی (یا سیس-ترانس)

۲. ایزومری نوری یا تصویر آینه‌ای

## ایزومری یونش:

ترکیبات دارای فرمول مولکولی یکسان که در محلول یونهای مختلفی تولید می کنند.



## ایزومری حلال پوشی:

این نوع ایزومری مثل ایزومری یونش است با این تفاوت که یک آنیون بامولکول حلال جای خود را عوض می کند.



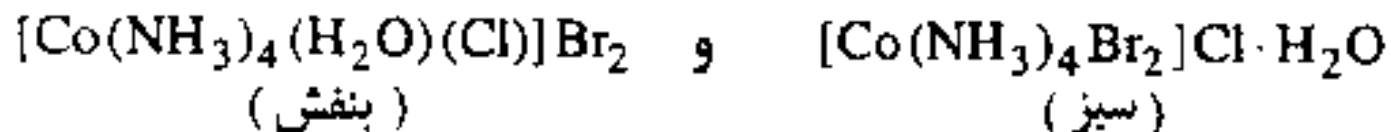
(شکل  $\beta$ ، بنفش)



(شکل  $\gamma$ ، سبز)

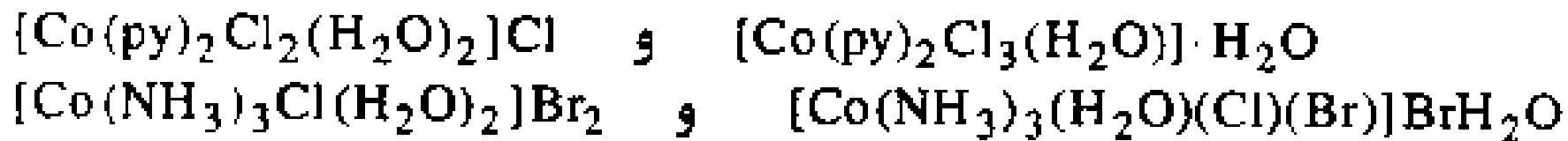


(شکل  $\alpha$ ، سبز)



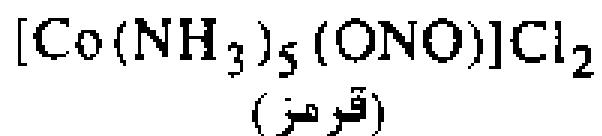
(بنفش)

(سبز)



## ایزومری اتصال:

در این نوع ایزومری ، یک لیگند دو سر دندانہ اتمهای مختلفی را به اتم مرکزی کوئوردینه می کند.



و



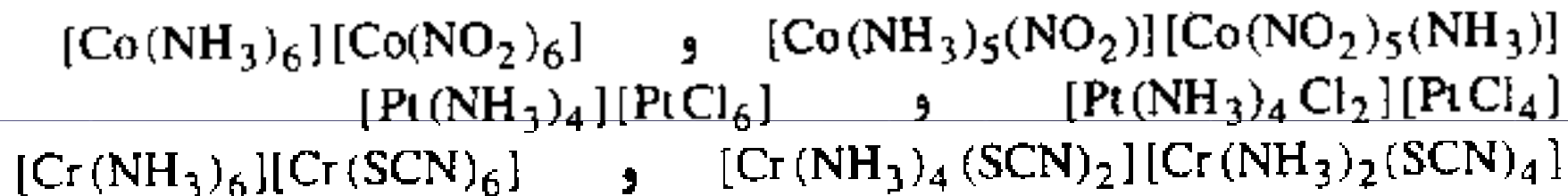
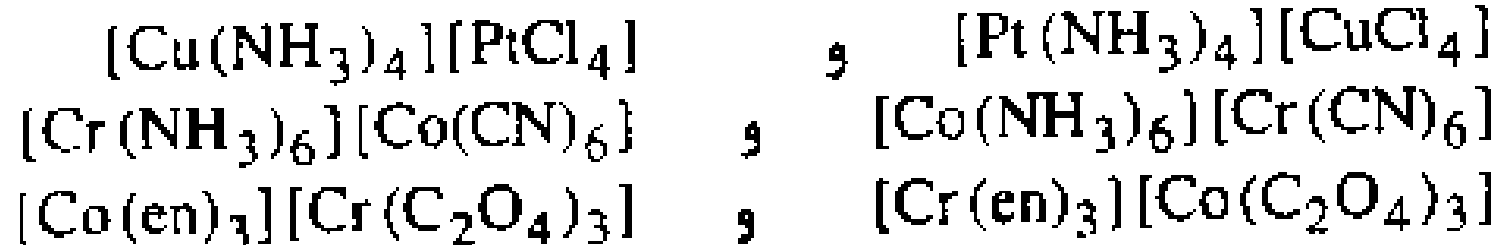
پنتاآمین نیتریتو -O-کبالت (III)  
کلرید

پنتاآمین نیترو -N-کبالت (III)  
کلرید



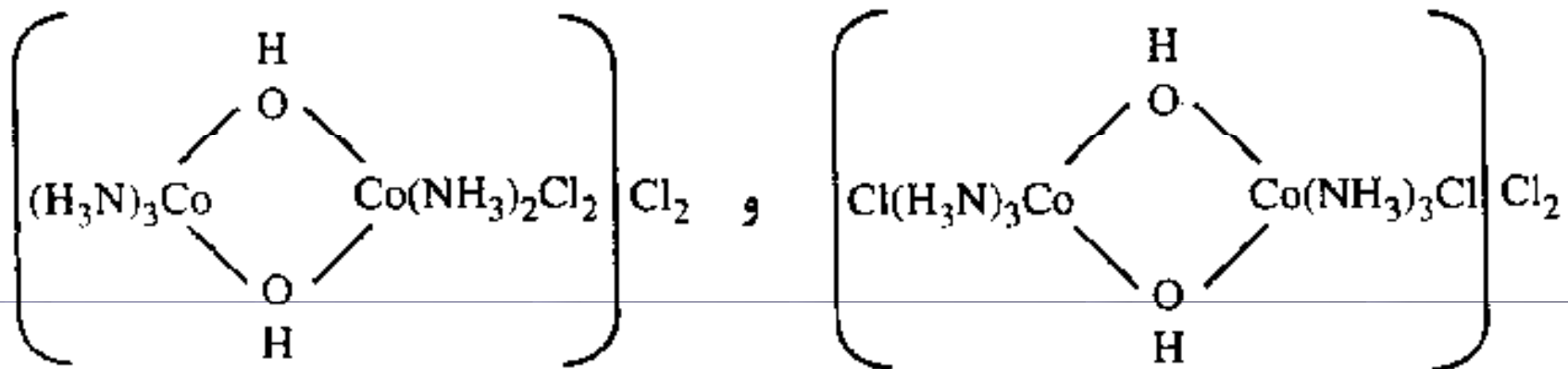
## ایزومری کوئوردیناسیون:

در ترکیباتی دیده می شود که هم آنیون و هم کاتیون کمپلکس باشد. این نوع ایزومری از تغییر توزیع لیگندها بین کمپلکسهای آنیونی و کاتیونی ایجاد می شود.



## ایزومری موقعیت کوئوردیناسیون:

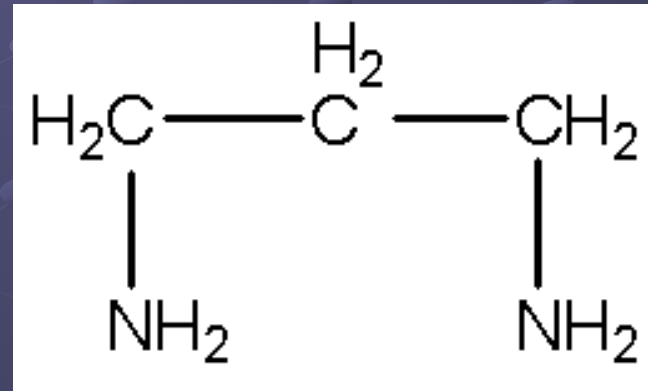
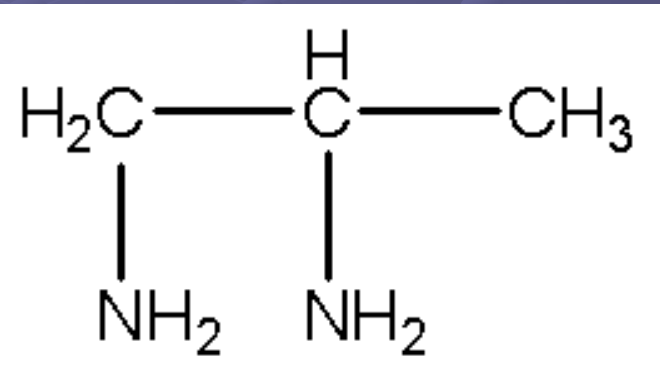
نوع ویژه‌ای از ایزومری کوئوردیناسیون به واسطه اختلاف در طرز قرار گرفتن لیگندها در یک کمپلکس پل‌دار رخ می‌دهد. این نوع ویژه از ایزومری را ایزومری موقعیت کوئوردیناسیون می‌نامند. در مثال زیر ایزومری مذکور نشان داده شده است:





## ایزومری لیگند:

در این نوع ایزومری ، ایزومرهای مختلف یک لیگند به اتم مرکزی کوئوردینه می شوند.



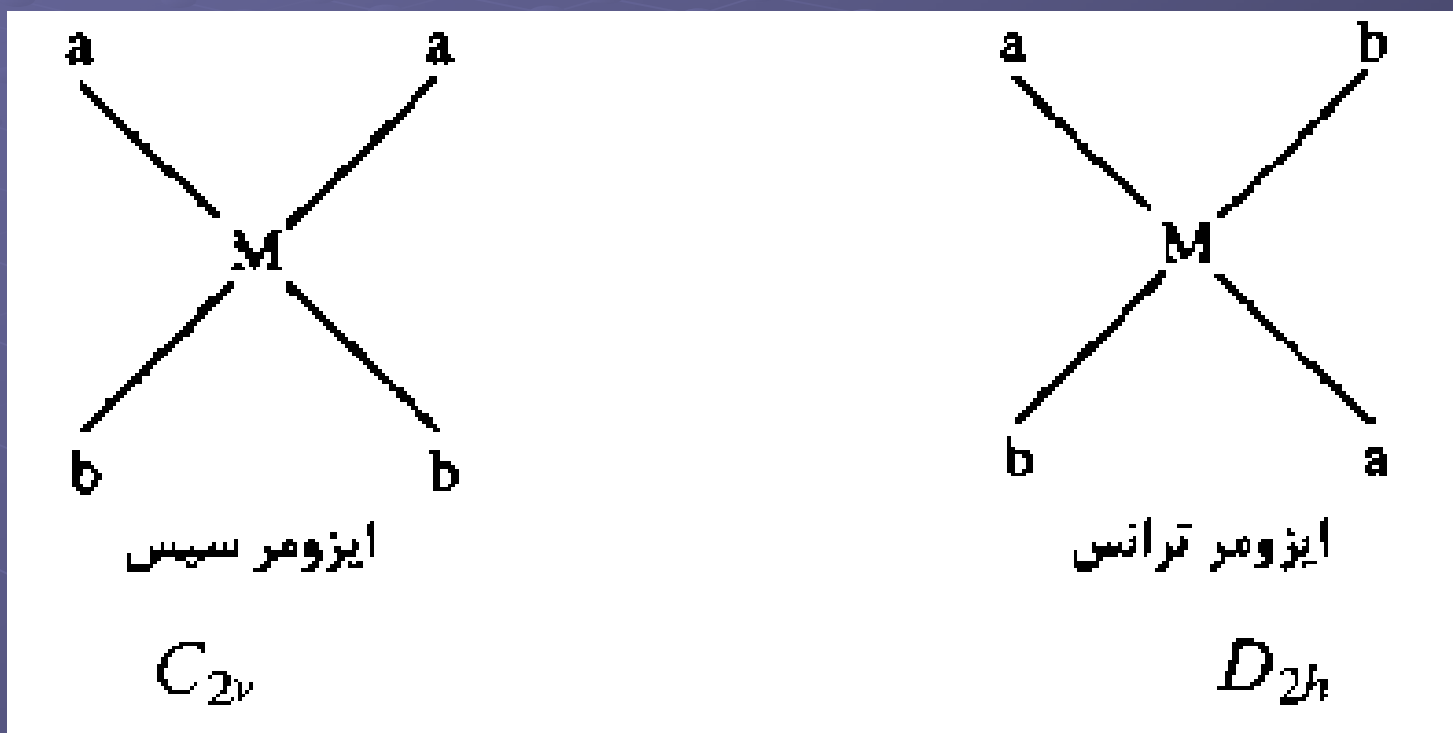
## ایزومری بسیارش:

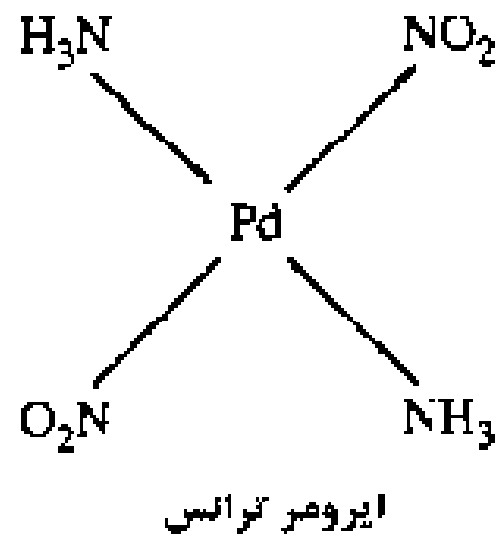
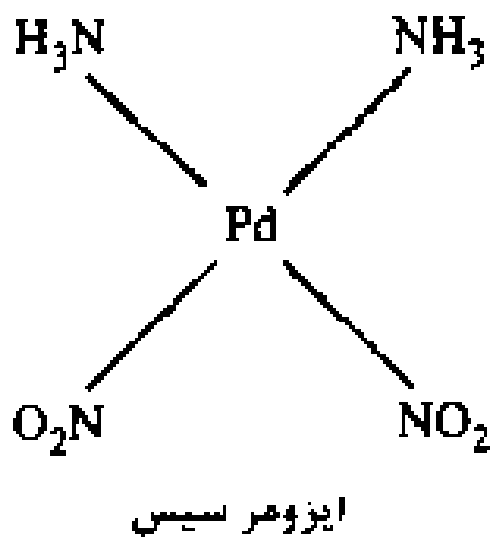
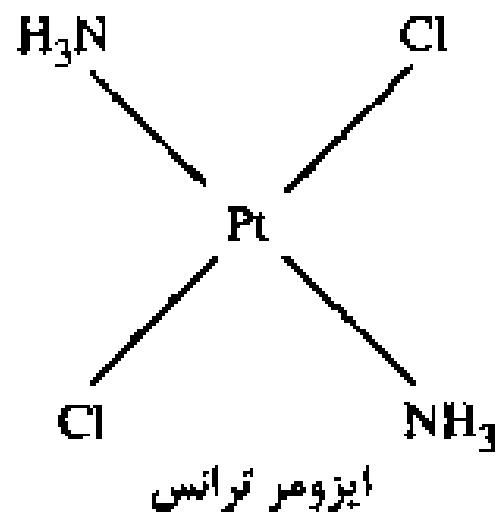
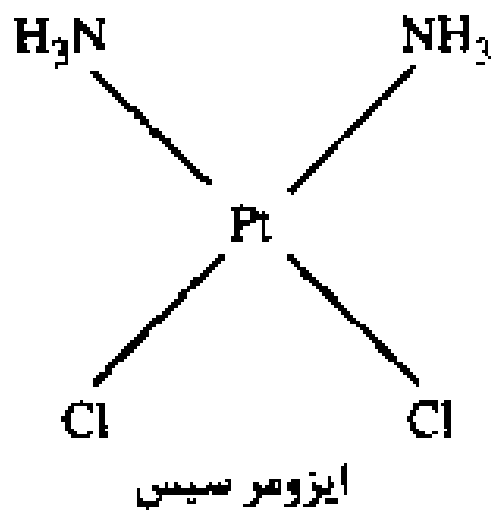
در این نوع ایزومری ، فرمول مولکولی ایزومرها مضرب صحیحی از ساده ترین آنهاست.



ایزومری سیس و ترانس در کمپلکسهای مربعی:

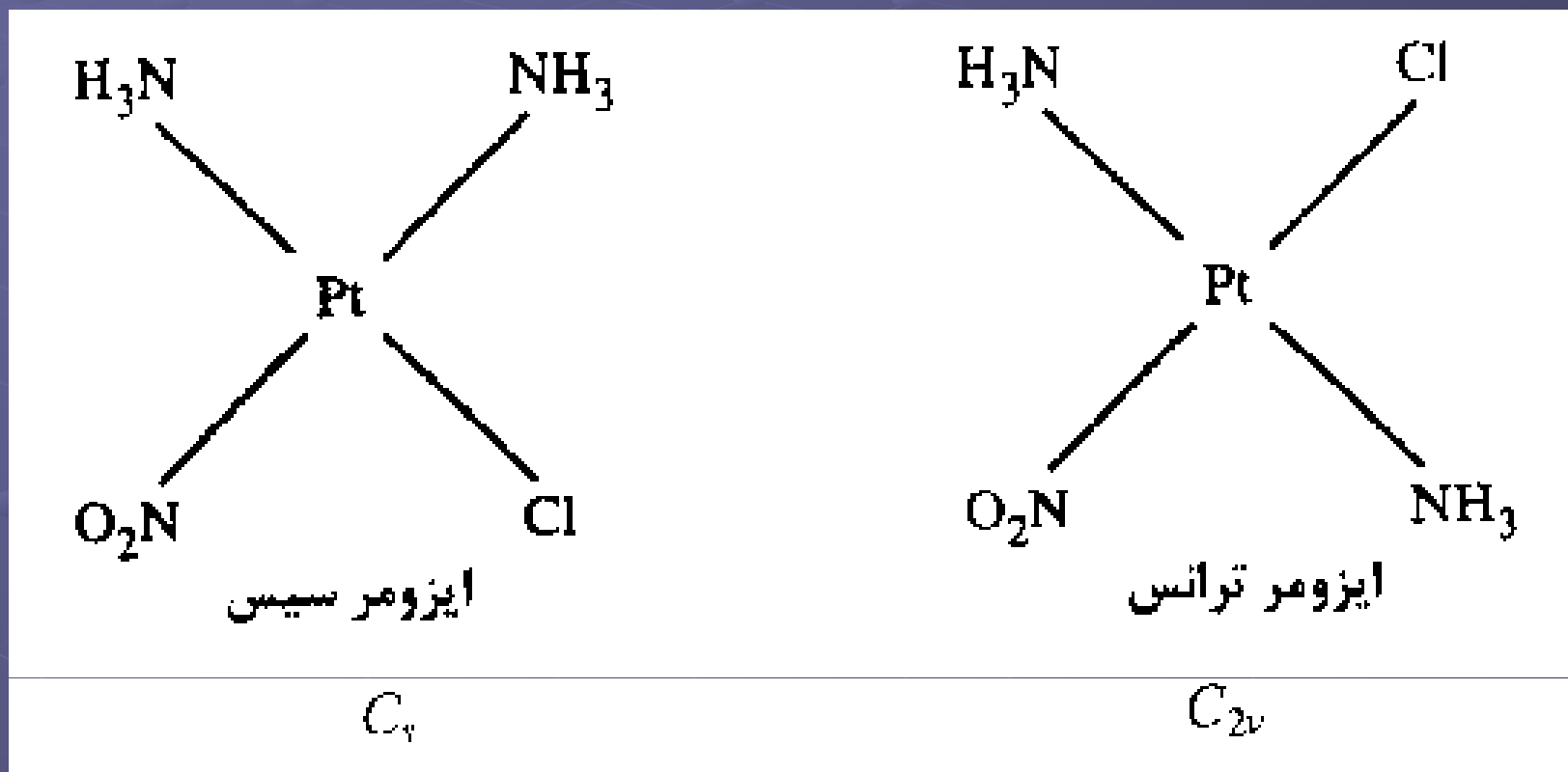
الف- کمپلکس های  $[Ma_2b_2]$





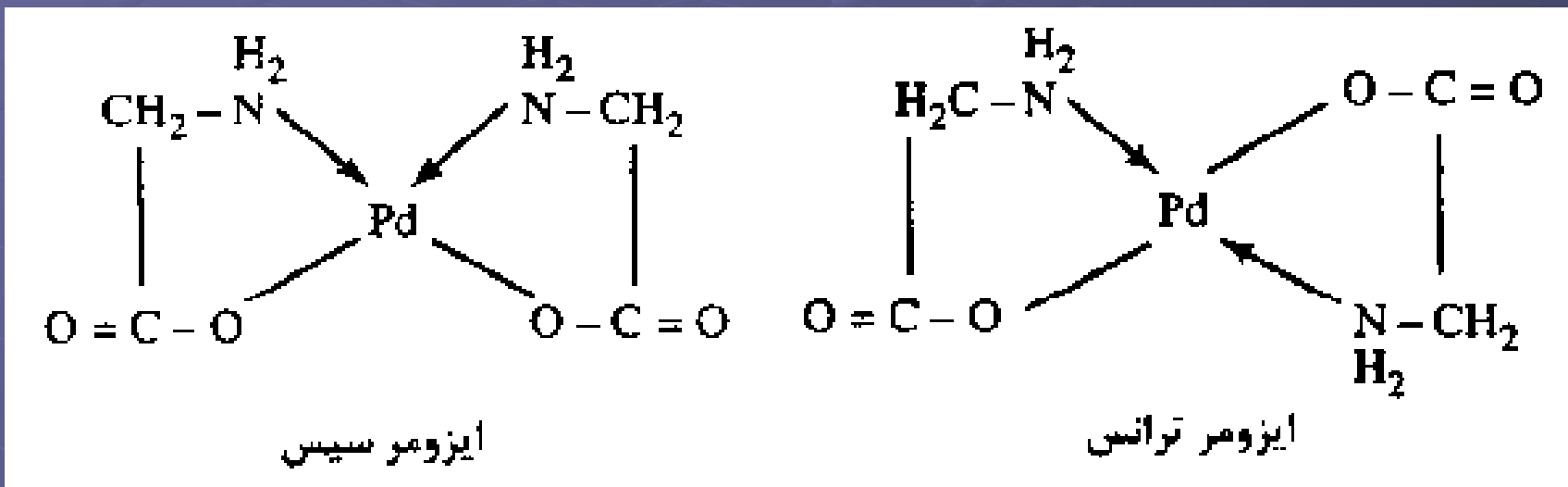
ایزومری سیس و ترانس در کمپلکسهای مربعی:

ب- کمپلکس های  $[Ma_2bc]$



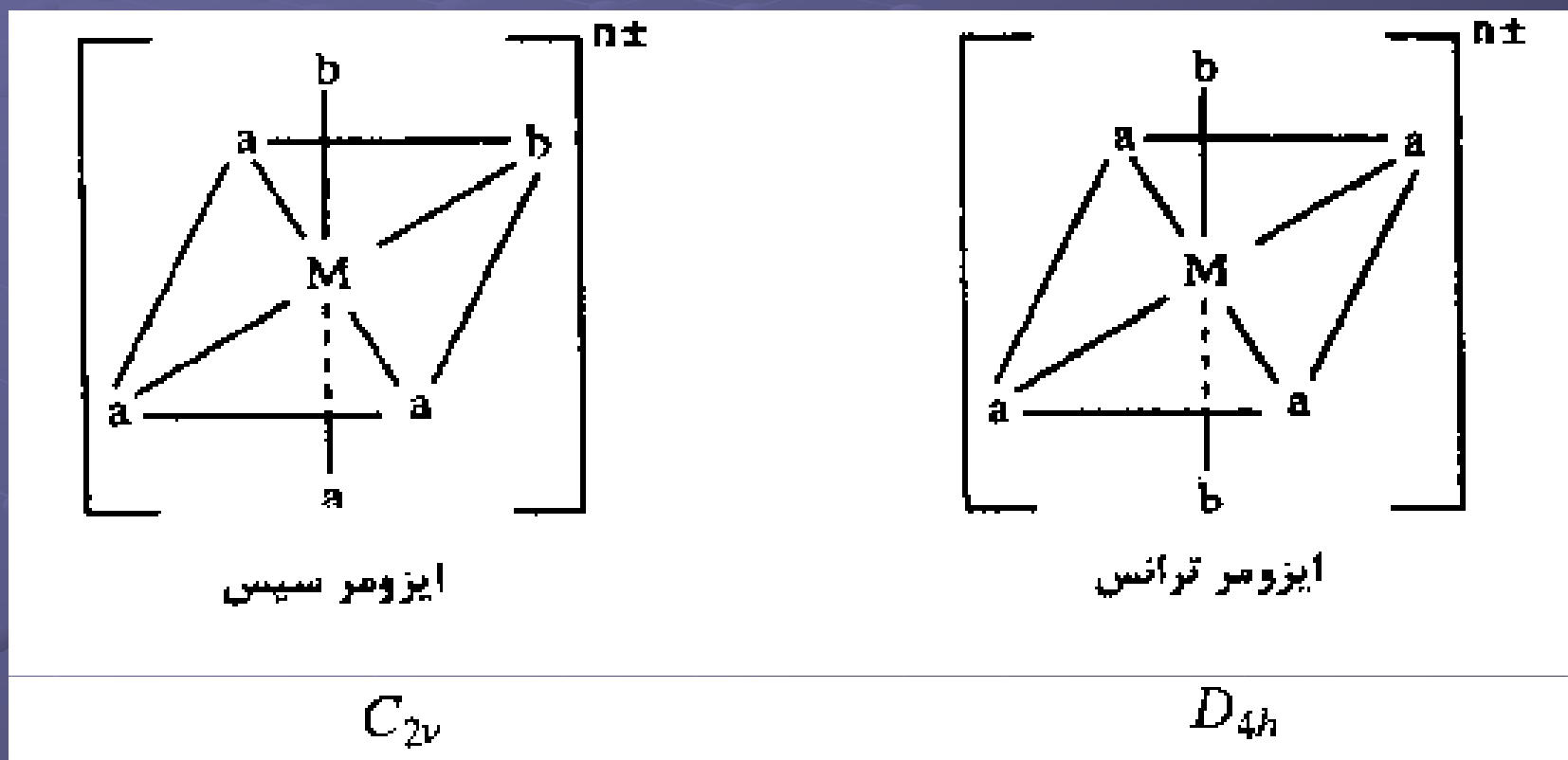
ایزومری سیس و ترانس در کمپلکسهای مربعی:

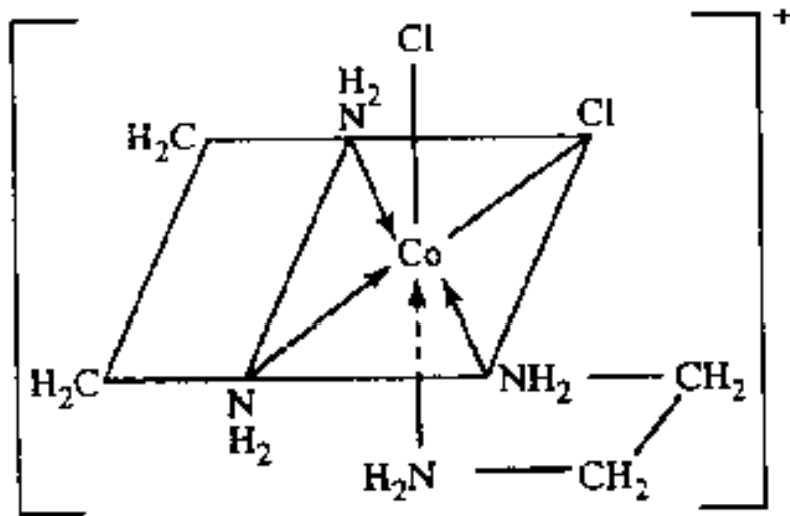
ج- کمپلکس های  $[M(AB)_2]$



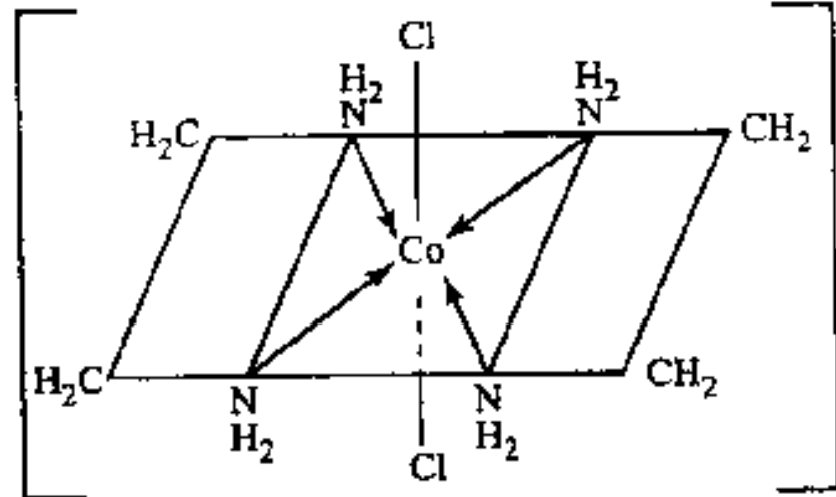
ایزومری سیس و ترانس در کمپلکسهای هشت وجهی:

الف- کمپلکس های  $[Ma_4b_2]$





ایزومر سیس

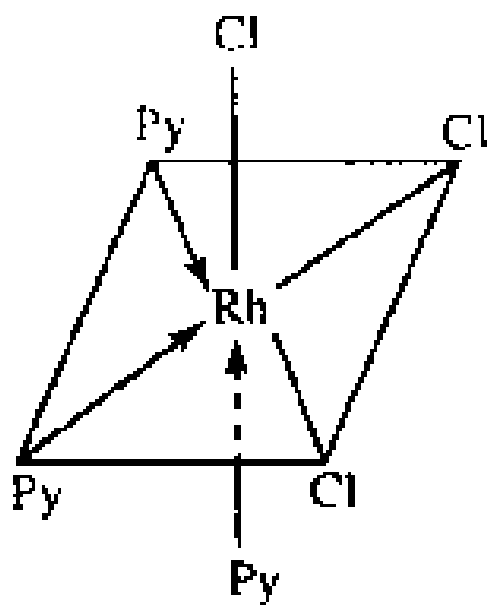


ایزومر ترانس



ایزومری سیس و ترانس در کمپلکسهای هشت وجهی:

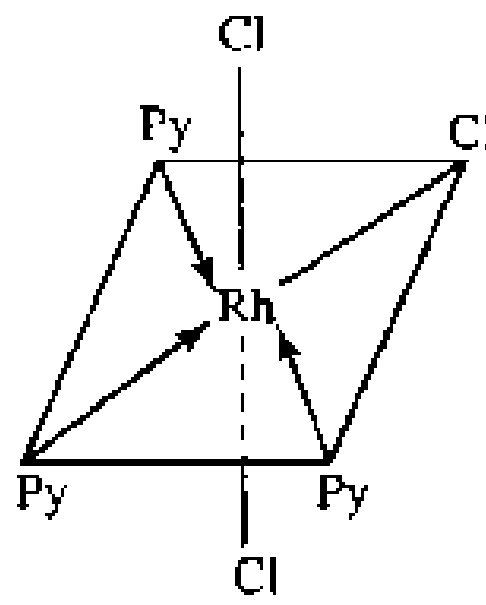
ب- کمپلکس های  $[Ma_3b_3]$



ایزومر سیس

$C_{3v}$

وجهی (fac)



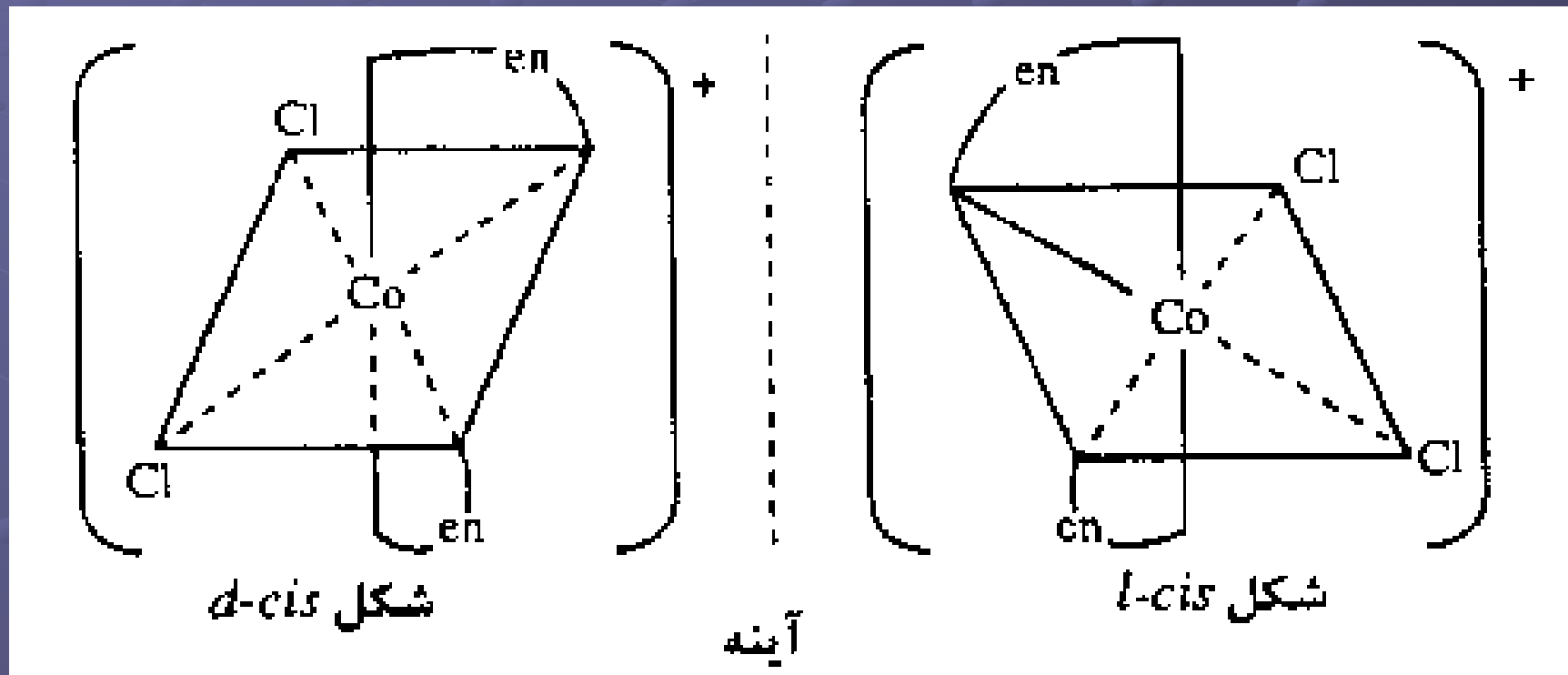
ایزومر ترانس

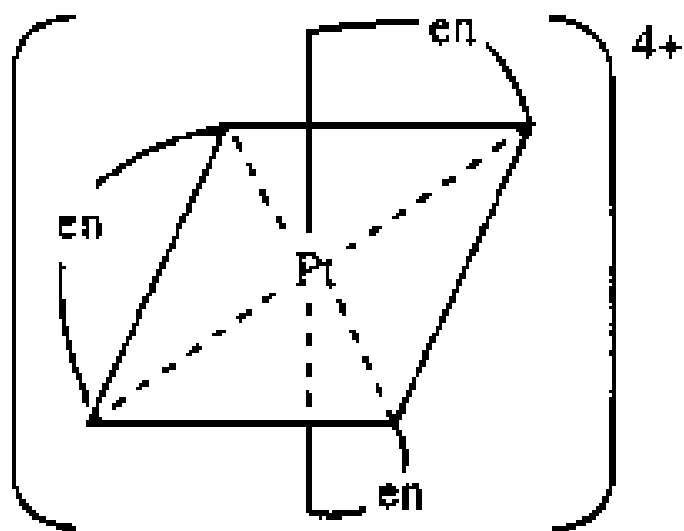
$C_{2v}$

نصف النهاری (mer)

## ایزومری نوری:

ایزومرهایی هستند که تفاوت آنها در تاثیر آنها بر نور پلاریزه است. در مولکولهایی دیده می شود که نامتقارن بوده و بر تصویر آینه ای خود قابل انطباق نباشد.

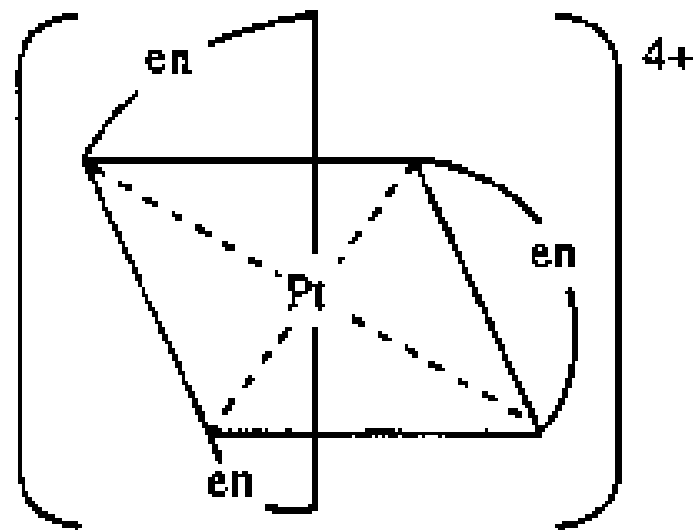




شکل d

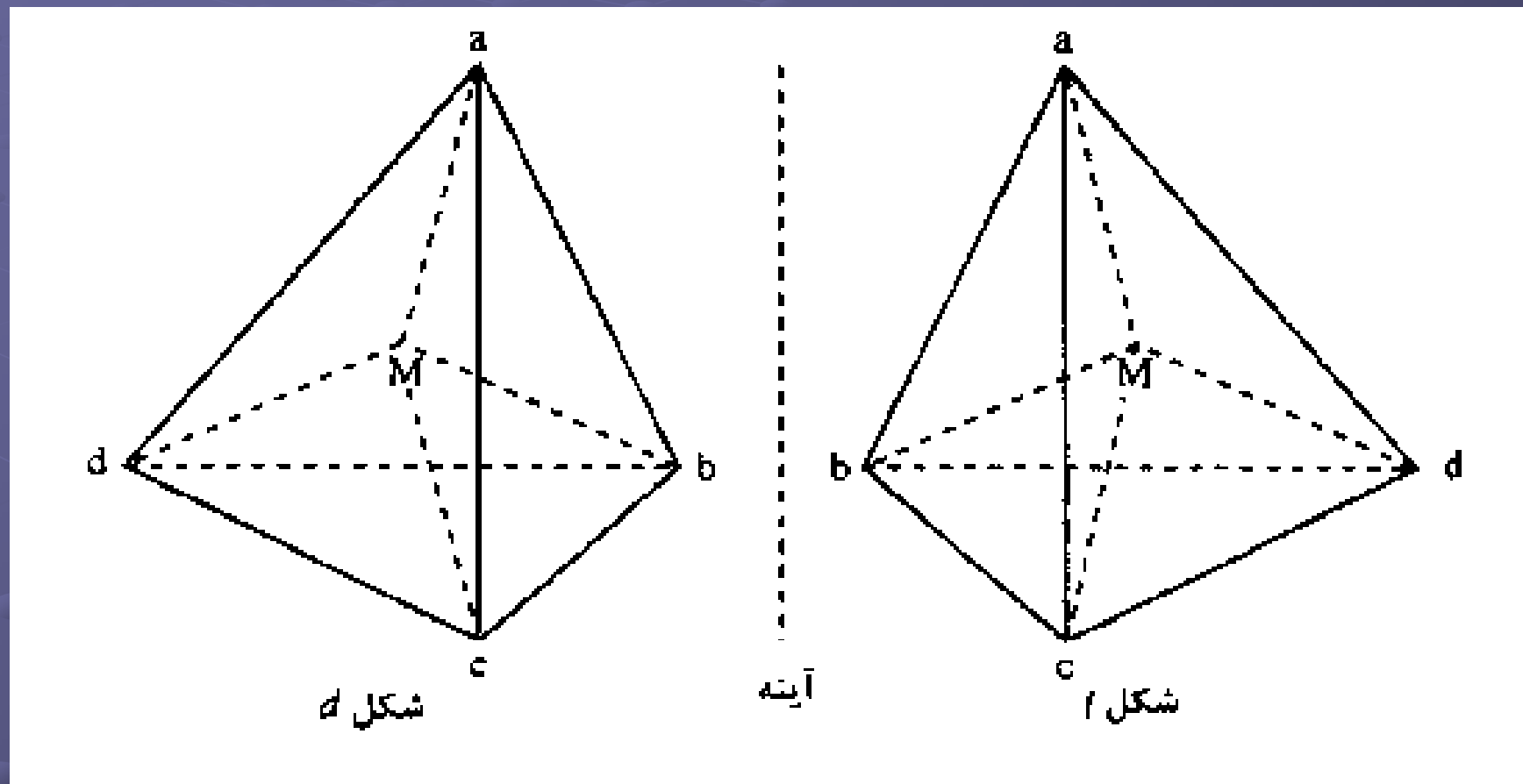


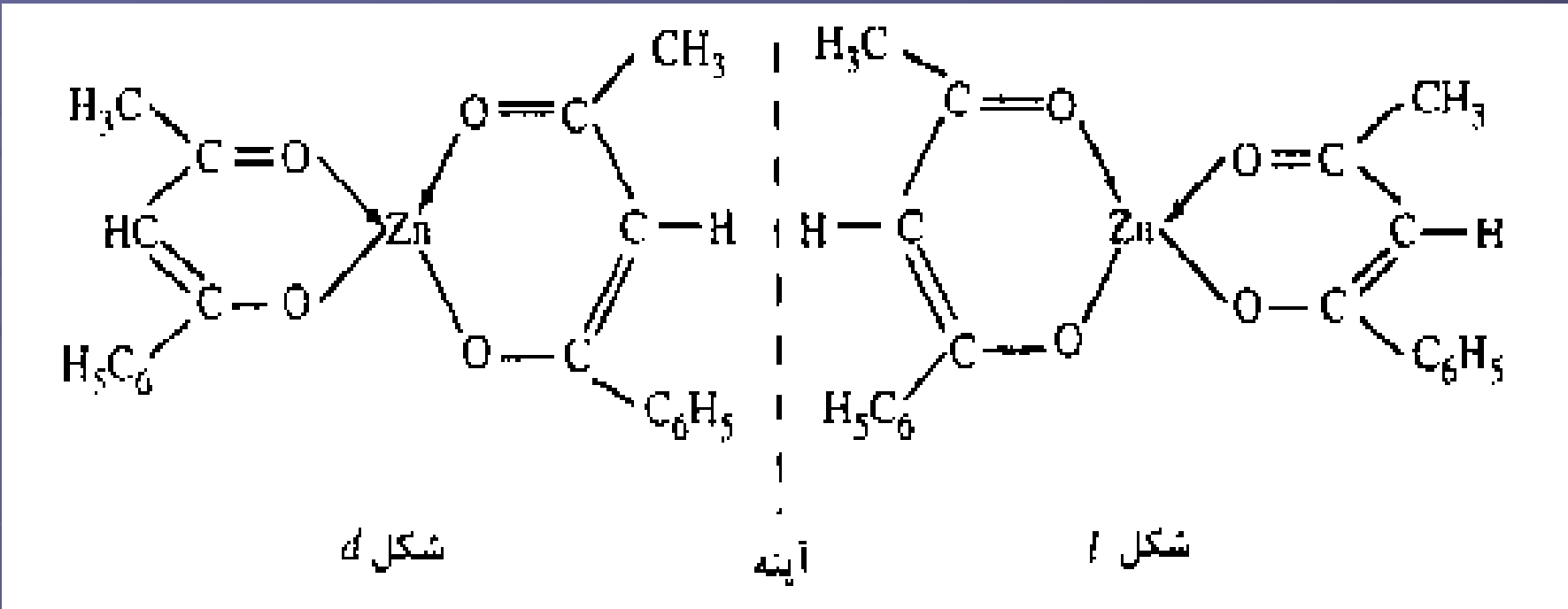
آینه



شکل e

در کمپلکس های چهاروجهی چون ایزومرهای نوری به سرعت به هم تبدیل می شوند ، این ایزومرها را نمی توان از هم جدا کرد.

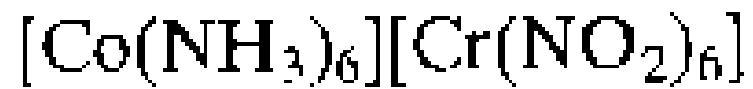






## شناسایی ایزومرها:

۲- الکترولیز: برای شناسایی ایزومرهای کوئوردیناسیونی مناسب است.



در این ایزومر کبالت به قطب منفی مهاجرت می کند.



در این ایزومر کروم به قطب منفی مهاجرت می کند.

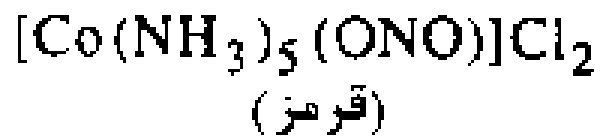
## شناسایی ایزومرها:

۳- اندازه گیری دمای انجماد: وقتی مناسب است که ایزومرها از تعداد یونهای متفاوتی تشکیل شده باشند. ایزومری که یونهای بیشتری تولید کند ، هنگام انحلال در آب دمای انجماد آن را به میزان بیشتری کاهش می دهد.



## شناسایی ایزومرها:

۴- طیف سنجی زیرقرمز و رامان: وقتی مناسب است که ایزومرها حاوی یک لیگند با شیوه های اتصال متفاوت به اتم مرکزی باشند.



و



پنتا آمین نیتريتو-O-کبالت (III)  
کلرید

پنتا آمین نیترو-N-کبالت (III)  
کلرید

## شناسایی ایزومرها:

۵- پراش اشعه  $X$ : برای شناسایی همه انواع ایزومرها مناسب است. زیرا ساختار بلوری برای کمپلکس های ایزومر متفاوت است.

## شناسایی ایزومرها:

۶- اندازه گیری ممان دوقطبی: برای شناسایی ایزومرهای سیس و ترانس مناسب است. ایزومرهای ترانس نمان دوقطبی کمتری نسبت به ایزومرهای سیس داشته و به میزان کمتری در آب حل می شوند.

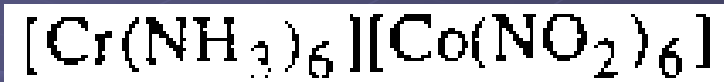
شناسایی ایزومرها:

۷- طیف سنجی  $^1\text{H NMR}$ : برای شناسایی ایزومرهای مناسب است که حاوی اتمها هیدروژن در محیط های شیمیایی متفاوت باشد.



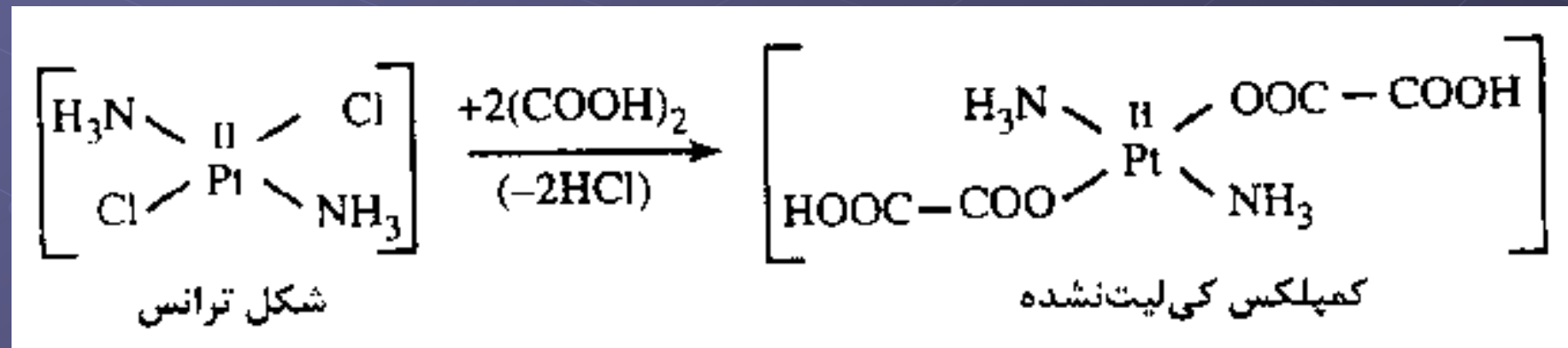
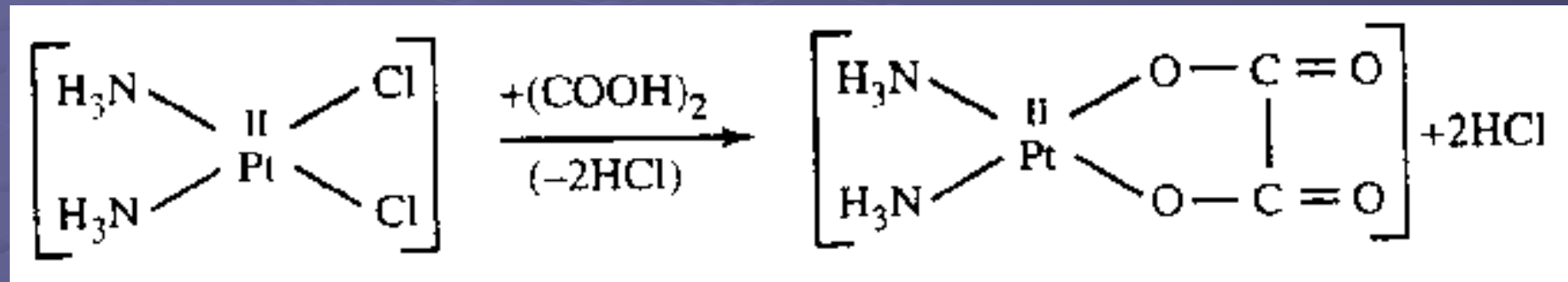
## شناسایی ایزومرها:

۸- طیف سنجی جرمی: برای شناسایی ایزومرهای هندسی یا نوری مناسب نیست زیرا در این ایزومرها نحوه اتصال اتمها یکسان بوده و قطعات یکسانی ایجاد می کنند.



شناسایی ایزومرها:

۹- روش شیمیایی:



تمرین: چرا؟

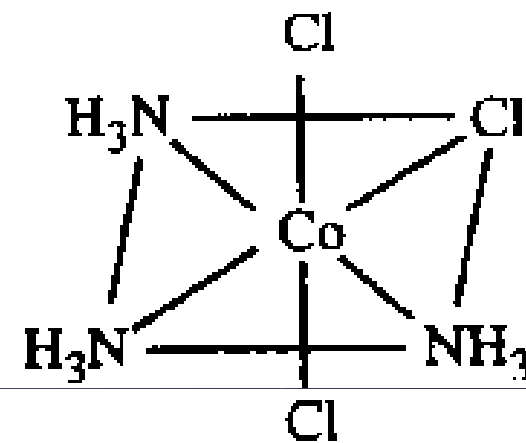
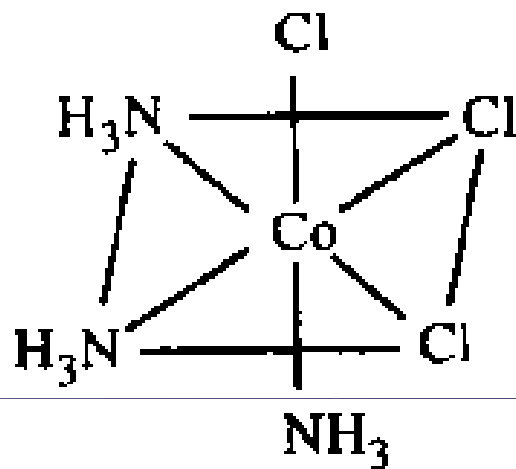
در کمپلکس‌های نوع  $[M(SCN)_4]^{2-}$ ، لیگندها از طریق انتهای گوگرد خود که پذیرنده  $\pi$  است، پیوند برقرار می‌کنند؛ ولی در حضور لیگندهای دیگر که پذیرندگی  $\pi$  در آن قوی‌تر است (مانند  $PR_3$  و  $AsR_3$ ) تمایل به برقراری پیوند از طریق انتهای نیتروژنی خود دارند.

اثرات فضایی و نیز الکترونی علت این اختلاف هستند. هنگامی که لیگند از N پیوند می‌یابد،  $M \leftarrow N \equiv C$  خطی است و از نظر فضایی در حضور لیگندهای حجیم دیگر بسیار مطلوب است. ولی هنگامی که لیگند از S پیوند می‌یابد،  $M-S-C$  خطی نیست و جهت الکترون غیرپیوندی اطراف گوگرد قدری جهت‌گیری چهاروجهی به خود می‌گیرد. این نوع پیوند در حضور لیگندهای حجیم مثل  $PR_3$  و  $AsR_3$  کمتر مطلوب است.

تمرین:

برای کمپلکس ختتای  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  چند ایزومر امکان پذیر است؟ آنها را رسم کند.

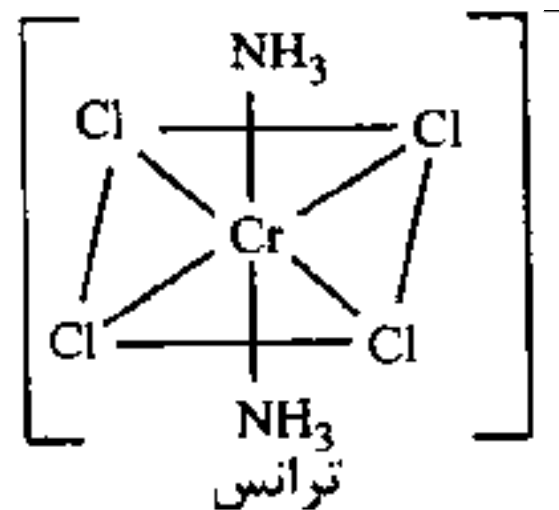
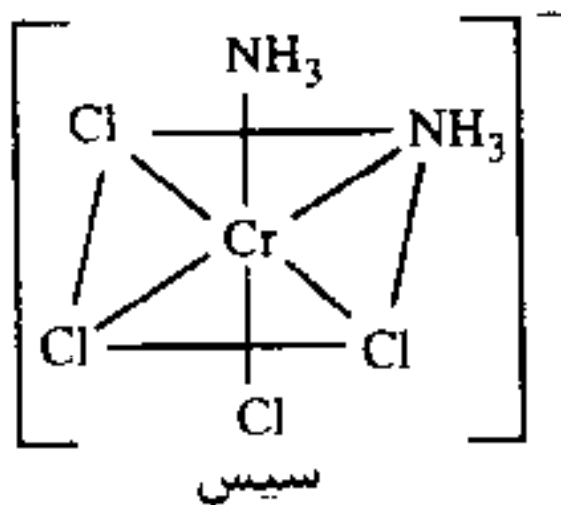
دو ایزومر عبارتند از





تمرین:

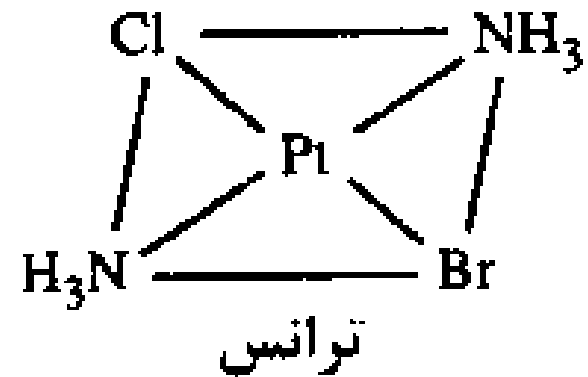
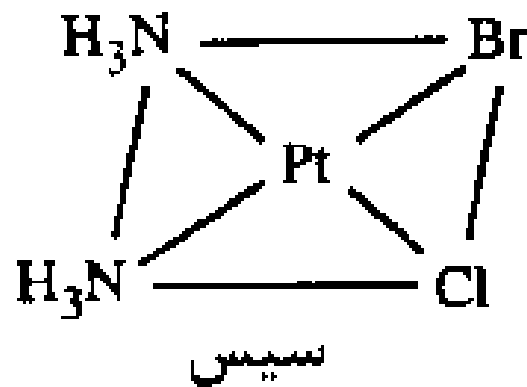
ایزومرهای هندسی ممکن برای  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$  را رسم کنید. کدام یک از این ایزومرها فعالیت نوری نشان می‌دهد؟



ایزومر سیس از خود ایزومری نوری نشان می‌دهد.

تمرین:

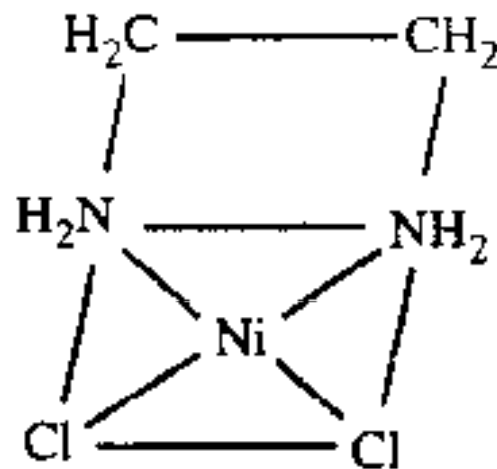
ایزومرهای هندسی برای کمپلکس مسطح مربعی  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]$  را رسم کنید.



تمرین:

آیا کمپلکس مسطح مربعی  $[\text{Ni}(\text{en})\text{Cl}_2]$  می تواند ایزومر هندسی از خود نشان دهد؟  
درباره پاسخ خود توضیح دهید.

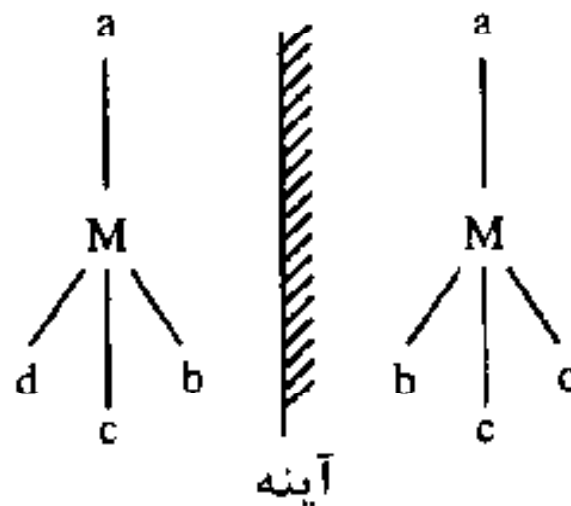
خیر، زیرا en نمی تواند موقعیت های ترانس را اشغال کند؛ لذا فقط یک ایزومر دارد.



## تمرین:

کمپلکس [Mabcd] به صورت دو ایزومر وجود دارد. a، b، c و d لیگندهای تک دندانه‌اند. شکل هندسی این کمپلکس را پیش بینی کنید.

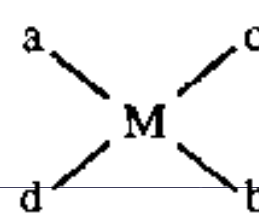
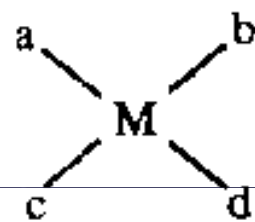
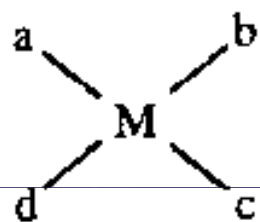
شکل هندسی آن چهاروجهی است که می‌تواند به صورت دو ایزومر نوری وجود داشته باشد.



## تمرین:

یک کمپلکس [Mabcd] که در آن a، b، c و d همگی لیگندهای تک‌دندانه‌اند، به صورت سه ایزومر وجود دارد. شکل این ایزومرها را پیش بینی کنید.

کمپلکس، چهار کوئوردینه‌ای است؛ یا مسطح مربعی است یا چهاروجهی. اگر چهاروجهی می‌بود، فقط امکان وجود دو شکل ایزومری *lc* و *ld* بود. ولی این ترکیب به صورت سه ایزومر وجود دارد. از این رو، باید مسطح مربعی باشد. این سه عبارتند از،



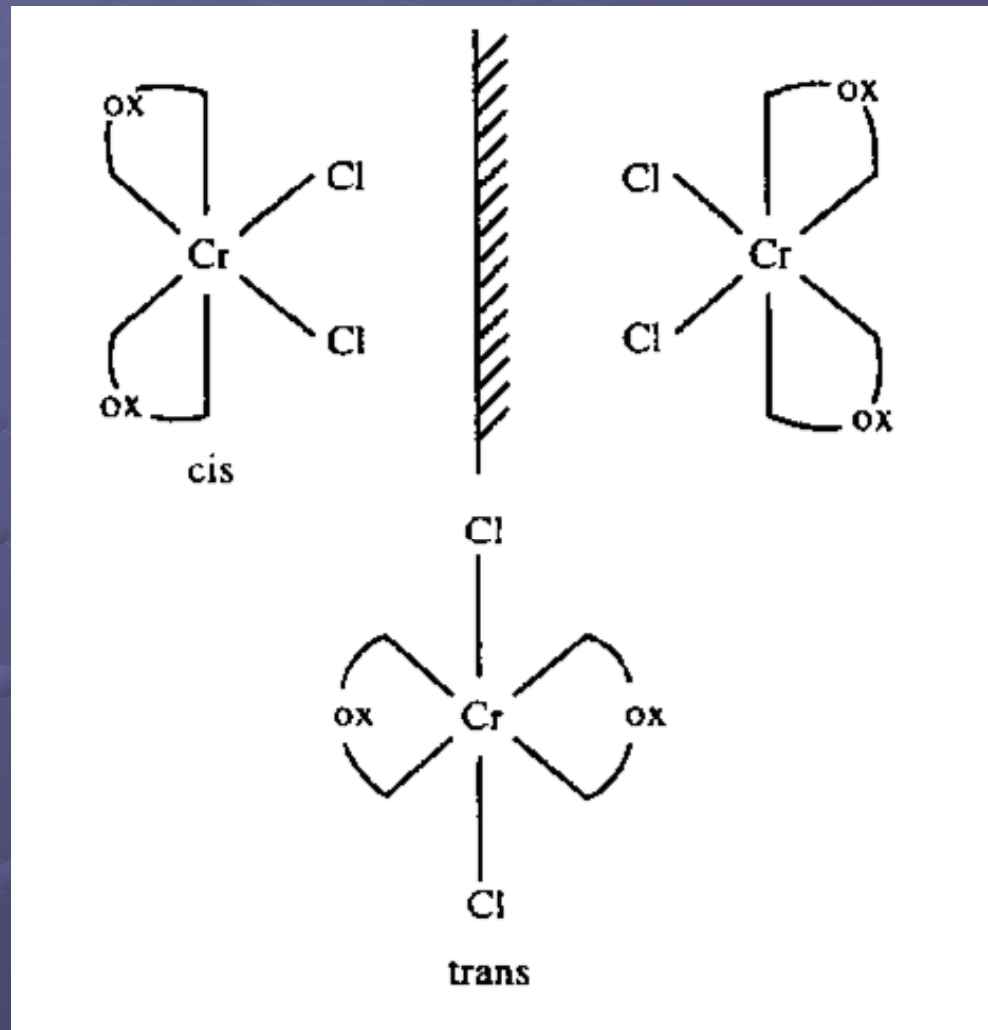
تمرین:

ایزومرهای  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  قابل جداسازی نیستند؛ این مشاهده را چگونه توجیه می‌کنید.

این کمپلکس  $d^9$  از  $\text{Cu}(\text{II})$  می‌تواند به دو شکل ایزومری سیس و ترانس وجود داشته باشد. اینکه نمی‌توان دو ایزومر را از هم جدا کرد حاکی از آن است که تبدیل ایزومرها به یکدیگر سریع انجام می‌شود؛ ایزومرها تغییرپذیرند و جانشینی سریع لیگاندها امکان‌پذیر است.

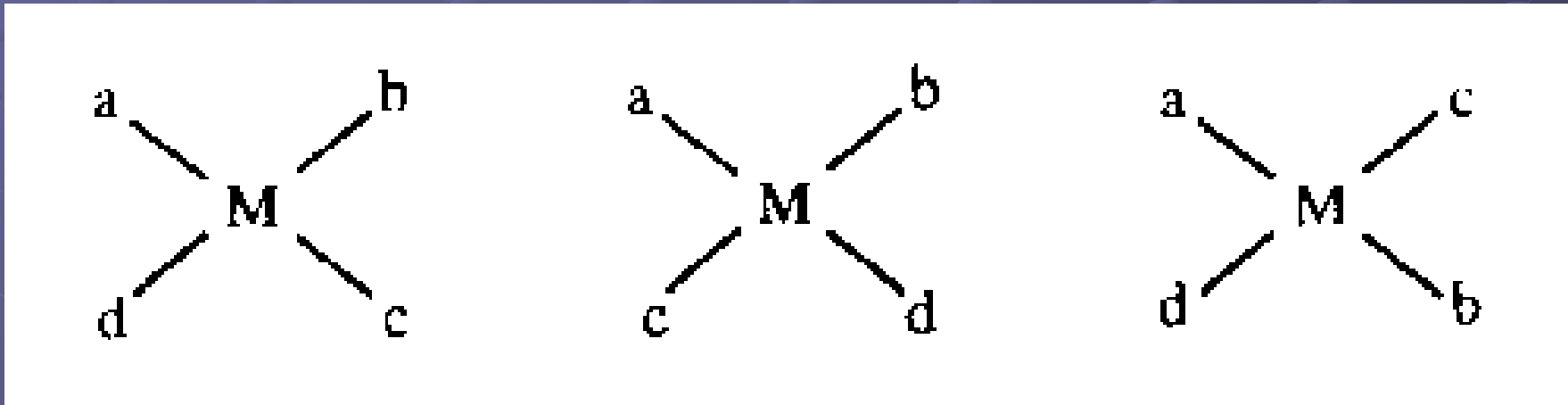
تمرین:

فرمول  $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$  را در نظر بگیرید. آیا می‌تواند از خود ایزومری هندسی نشان دهد؟ اگر می‌تواند، شکل‌های هندسی ایزومری آن را رسم کنید. آیا می‌تواند ایزومری نوری نشان دهد؟ توضیح دهید.



تمرین:

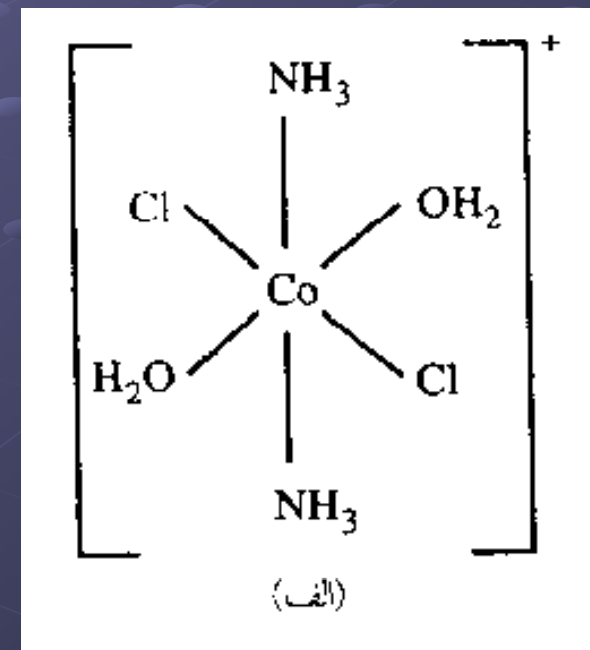
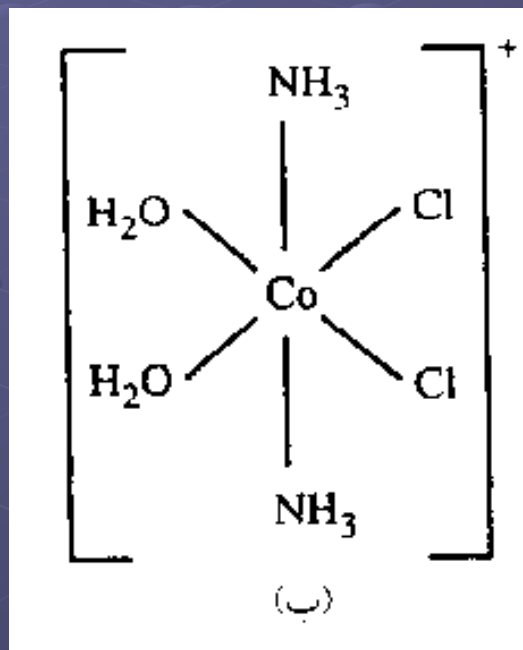
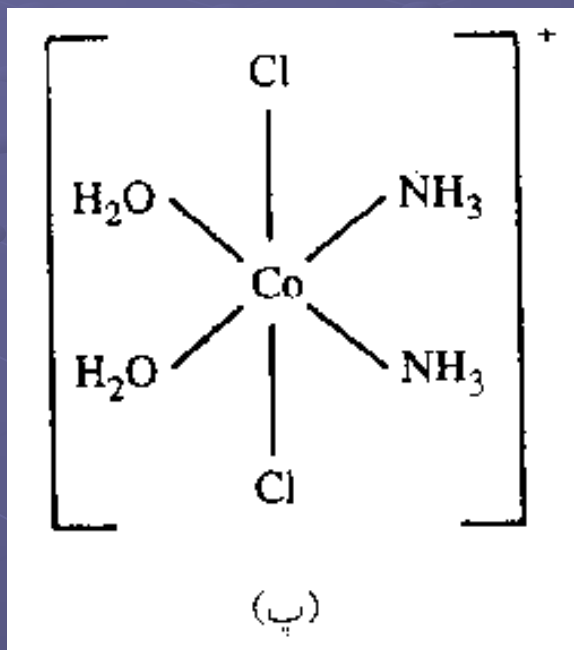
همه ایزومرهای ممکن برای کمپلکس مسطح مربعی  $[Mabcd]$  را رسم کنید.

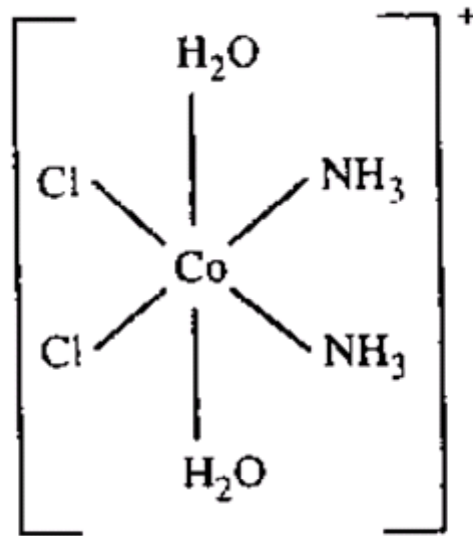




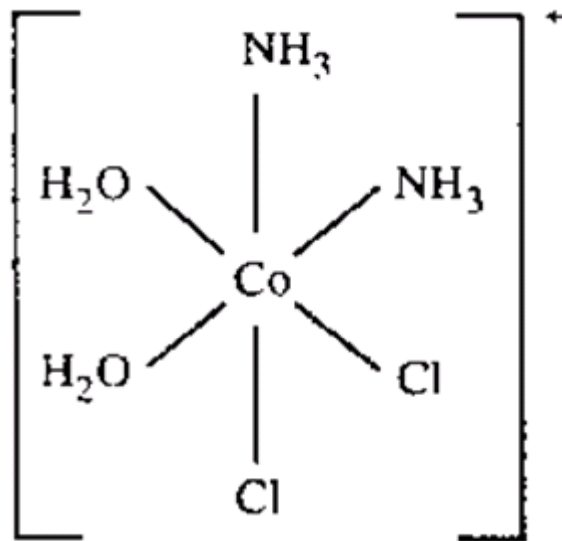
تمرین:

همه ایزومرهای ممکن برای  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$  را رسم کنید.

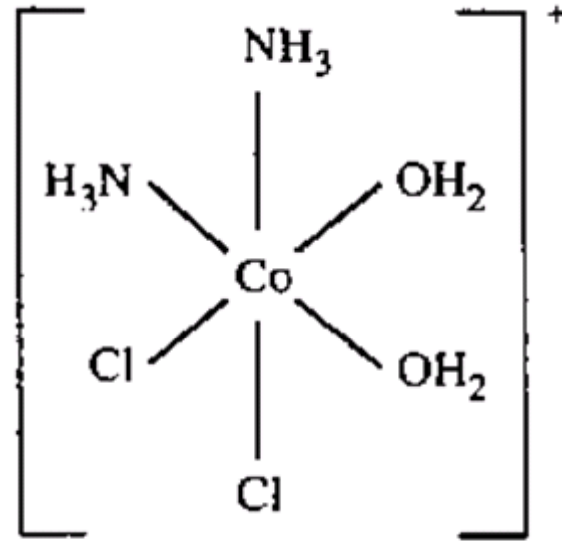




(ب)



(ج)



(د)

## تمرین:

0.2664 g از ترکیبی به فرمول  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در یک ظرف سر بسته به مدت یک هفته روی سولفوریک اسید غلیظ نگهداری شده است. پس از این مدت وزن آن برابر 0.2484g تعیین شد. فرمول کمپلکس چیست؟

فرمول کمپلکس،  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  است.

چون دو گروه کلرید در لایه یونش قرار دارند، دو سوم از کل محتوای کلرید در واکنش با مقدار اضافی از محلول  $\text{AgNO}_3$  به صورت  $\text{AgCl}$  رسوب می کند.

یک مولکول از کمپلکس، یک مول آب از دست می دهد. از این رو،  $\text{H}_2\text{O}$  در دومین لایه کوئوردیناسیون قرار دارد که در فرمول بالا نشان داده شده است.

این ترکیب ایزومری آب پوشی از خود نشان می دهد.

## فصل نهم: واکنشهای کمپلکس های فلزی (I)

اهداف کلی:

- آشنایی با کمپلکس های تغییرپذیر و تغییرناپذیر
- بررسی واکنشهای تبادل لیگند
- بررسی واکنشهای انتقال الکترون
- آشنایی با واکنشهای لیگند کوئوردینه شده
- آشنایی با واکنشهای ایزومری شدن

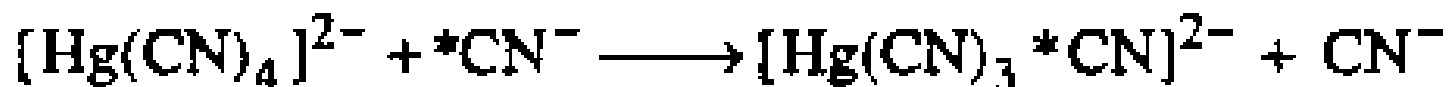
## کمپلکس های تغییرپذیر و بی اثر:

کمپلکسی که به سرعت در واکنش شرکت کند ، تغییر پذیر است و کمپلکسی که آهسته واکنش دهد ، بی اثر است.

مثال ۱: کمپلکس  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$  ، پایدار است:



اما در برخی از واکنشها به سرعت شرکت می کند:



کمپلکس های تغییرپذیر و بی اثر:

مثال ۲: کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ، ناپایدار است:

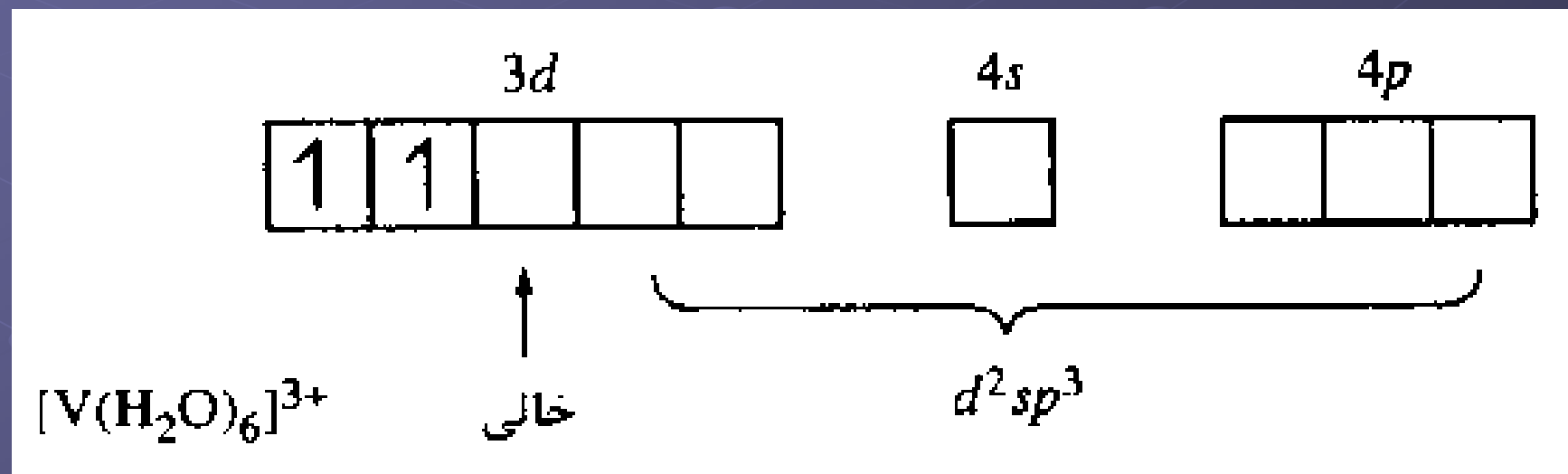


اما واکنش آن با آب در محیط اسیدی بسیار کند است:



توجیه تغییرپذیری کمپلکس ها با استفاده از نظریه پیوند ظرفیتی:

کمپلکسهای اوربیتال خارجی (پر اسپین) اغلب تغییر پذیر هستند چرا که پیوندهای آنها سست است. اگر یک کمپلکس اوربیتال درونی دارای یک اوربیتال در تراز  $d$  باشد، تغییرپذیر می باشد چرا که برای کوئوردیناسیون لیگند وارد شونده و تشکیل حدواسط هفت کوئوردینه ای اوربیتال خالی وجود خواهد داشت.



## توجیه تغییرپذیری کمپلکس‌ها توسط تاوبه:

۱- کمپلکس دارای الکترون در تراز  $e_g^*$  تغییرپذیر است.

۲- کمپلکس دارای اوربیتال  $t_{2g}$  خالی تغییرپذیر است زیرا لوبهای اوربیتال خالی در امتداد نزدیک شدن لیگند وارد شونده قرار دارد.



تغییر پذیری	ساختار تراز $d$	کمپلکس
تغییر پذیر	$d^0$	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$
تغییر پذیر	$d^1$	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
تغییر پذیر	$d^2$	$[\text{V}(\text{o-phen})_3]^{3+}$
بی اثر	$d^3$	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
تغییر پذیر	$d^4$ (پر اسپین)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
بی اثر	$d^4$ (کم اسپین)	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$
تغییر پذیر	$d^5$ (پر اسپین)	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
بی اثر	$d^4$ (کم اسپین)	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$
تغییر پذیر	$d^6$ (پر اسپین)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
بی اثر	$d^5$ (کم اسپین)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
تغییر پذیر	$d^8$	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

(۱) واکنش های تبادل لیگند:

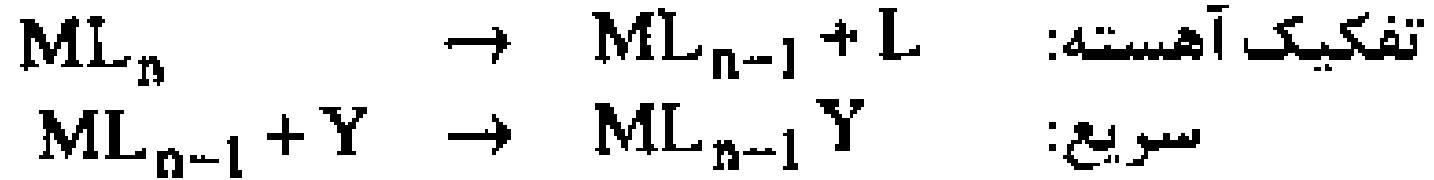
جابه جایی یک یا چند لیگند در یک کمپلکس توسط لیگندهای دیگر که می تواند تحت مکانیزم  $S_N1$  و یا  $S_N2$  پیش رود.



مثال:

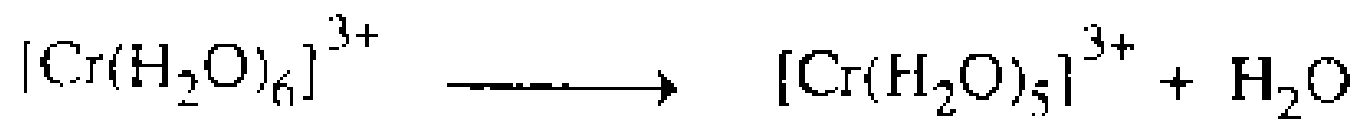


الف- مکانیزم نوکلئوفیلی تک مولکولی ( $S_N1$ ) یا مکانیزم تفکیکی (D):

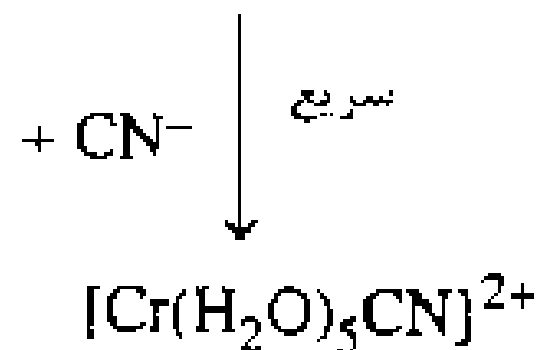


- سرعت کلی واکنش فقط وابسته به غلظت کمپلکس است.
- در حدواسط واکنش ، عدد کوئوردیناسیون یک واحد کمتر است.

$$v = k_1 [\text{ML}_n]$$

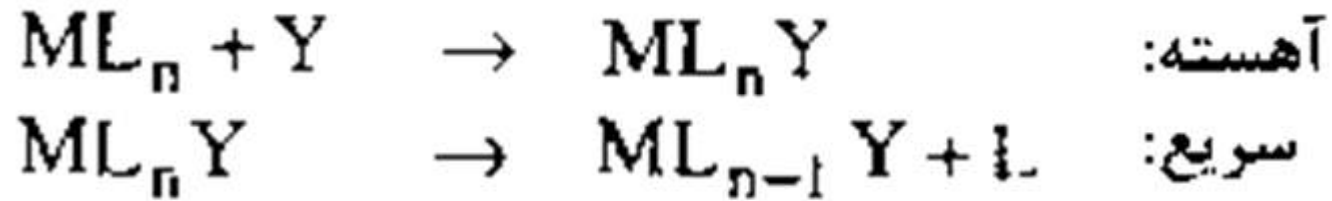


واسطه پنج کوئوردینه‌ای



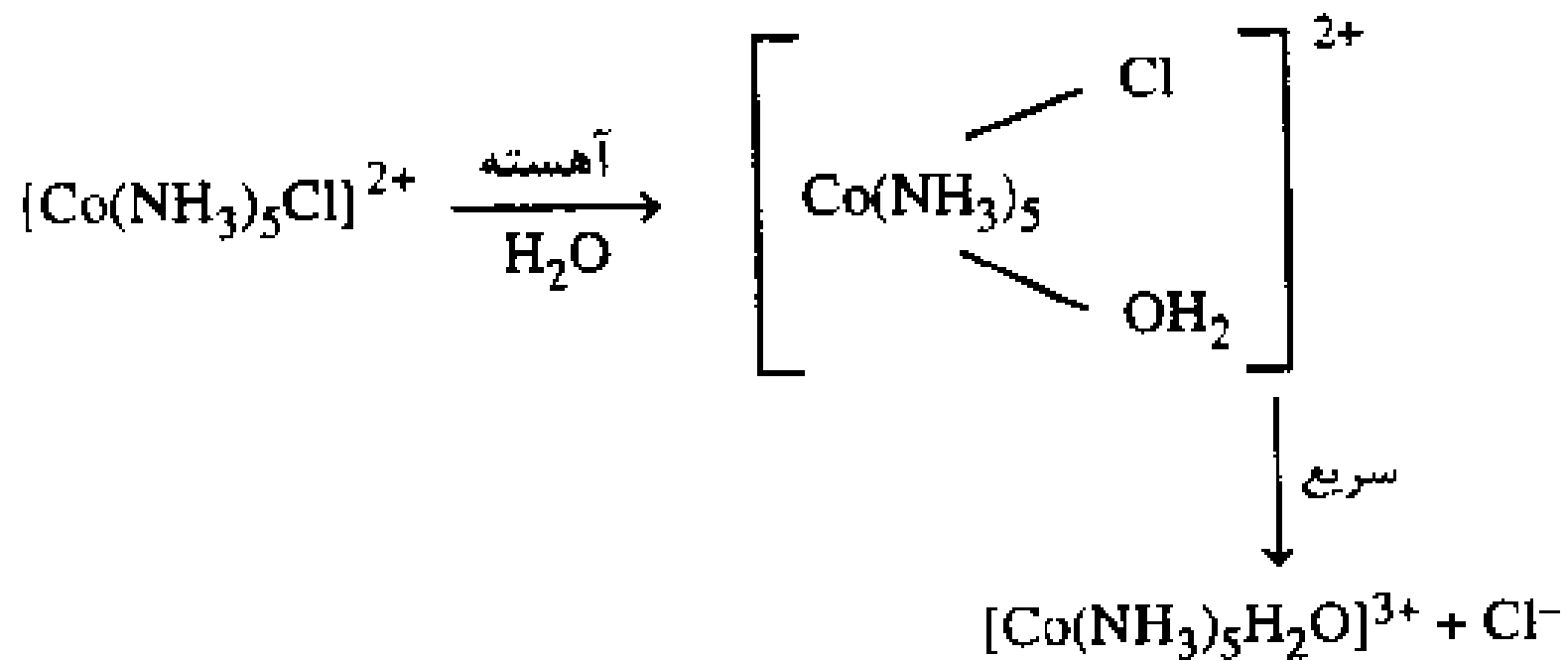
$$v = k_1 [[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}]$$

ب- مکانیزم نوکلئوفیلی دومولکولی ( $S_N2$ ) یا مکانیزم تجمعی (A):



- سرعت کلی واکنش وابسته به غلظت کمپلکس و لیگند وارد شونده است.
- در حدواسط واکنش ، عدد کوئوردیناسیون یک واحد بیشتر است.
- مرتبه کلی واکنش ۲ است.

$$v = k_2[\text{ML}_n][\text{Y}]$$

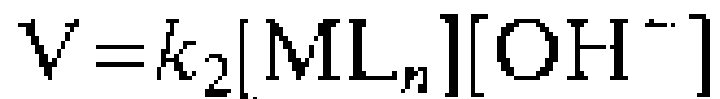


$$v = k_2 \left[ [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} \right] [\text{H}_2\text{O}]$$

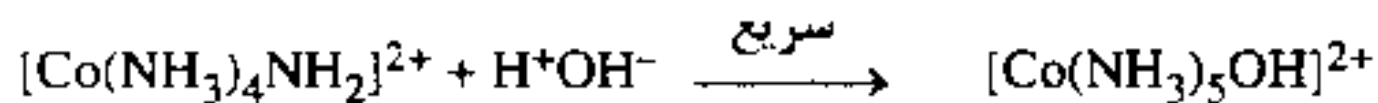
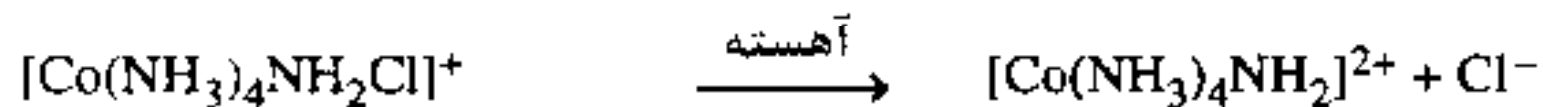
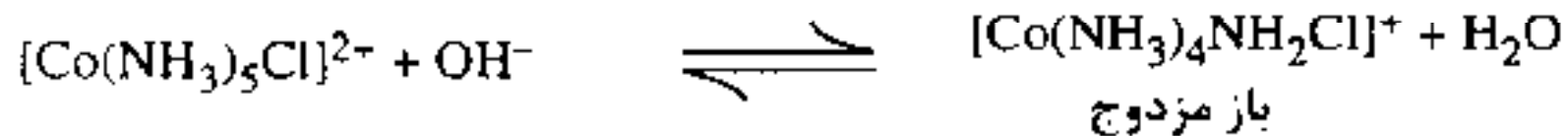
## ج- مکانیزم نوکلئوفیلی تک مولکولی همراه با تشکیل باز مزدوج ( $S_N1_{cB}$ ):

یکی از لیگندها به باز مزدوج خود تبدیل شده و باز مزدوج تفکیک شده و باعث آزاد شدن لیگند می شود و لیگند به کمپلکس اضافه می شود.

- واکنش از مرتبه ۲ است.
- کمپلکس باید دارای حداقل یک اتم هیدروژن پروتون زا روی لیگند ترانس غیر ترک کننده باشد.



مثال:



$$v = k_2 [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}][\text{OH}^-]$$

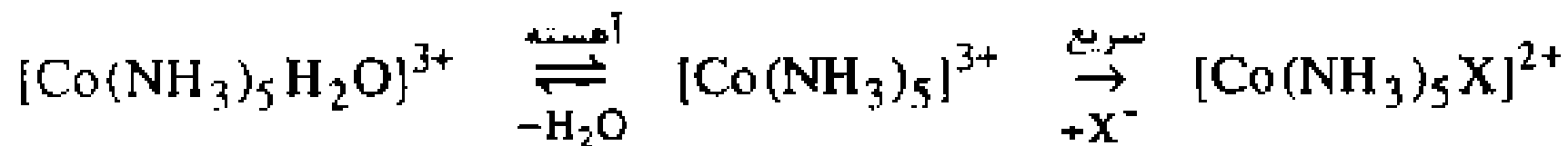


## د- واکنش های آنیون دار شدن:

نوعی واکنش جانشینی لیگند است که در آن یک آنیون جانشین یک یا چند مولکول آب می شود.

- واکنش از مرتبه اول است و سرعت واکنش به غلظت آنیون وارد شونده بستگی ندارد.

- ثابت سرعت این واکنش بزرگ است.



مثال:



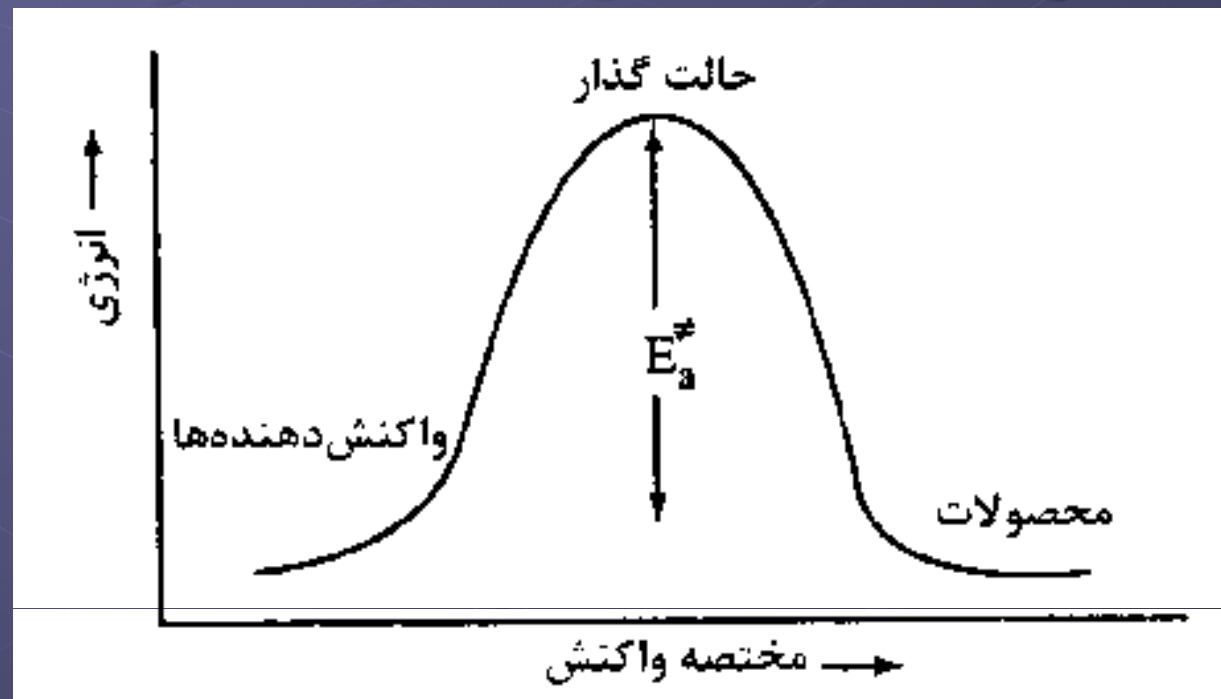
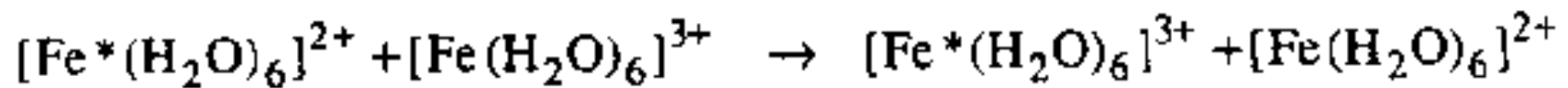
$\text{X}^-$	$10^6 k_2 / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	2.1
$\text{Br}^-$	2.5
$\text{NO}_3^-$	2.3
$\text{NCS}^-$	1.3
$\text{SO}_4^{2-}$	15.0
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2.0

(۲) واکنش های انتقال الکترون (اکسایش - کاهش):

جابه جایی یک الکترون از یک کمپلکس به کمپلکس دیگر



اگر انتقال الکترون بین دو کمپلکس از فلز مشابه صورت گیرد ، تغییری در استوکیومتری رخ نمی دهد. انجام چنین واکنشهایی ، واکنش تبادل الکترون نام داشته و بدون تغییر شیمیایی خالص بوده و با نشاندار کردن ایزوتوپی قابل اثبات هستند. مثال:



الف- مکانیزم لایه خارجی (OSM) یا تونل زنی:

- الکترون بین دو کمپلکس پرش کرده و لایه کوئوردیناسیون دست نخورده می ماند.



- دو کمپلکس باید ساختارهای مشابه داشته باشند.

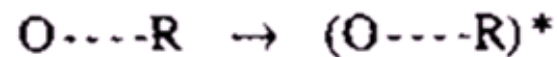
## مشخصات:

- انتقال الکترون چنان سریع است که هیچ تغییری در فاصله هسته ها رخ نمی دهد(اصل فرانک- کاندون)
- وقتی دیده می شود که حداقل یکی از کمپلکسها تغییرناپذیر باشند.
- واکنش نسبت به هر واکنشگر از مرتبه ۱ و در کل از مرتبه ۲ است.
- نسبت به نیروی یونی محیط حساس است.

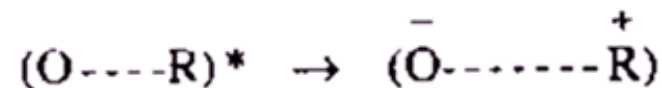
(الف) اکسایند (O) و کاهنده (R) بر همکنش می کنند و یک کمپلکس پیش ماده تشکیل می دهند.



(ب) در مرحله دوم، کمپلکس پیش ماده فعال می شود که پیش نیاز واکنش محسوب می شود:

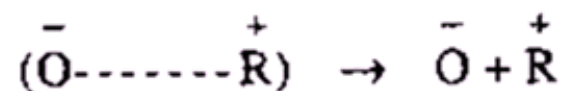


سپس تغییر در طول پیوند فلز-لیگند رخ می دهد.



در این مرحله، الکترون از کاهنده نزدیک اکسایند می شود که یک جفت یون به وجود می آید.

(پ) در مرحله پایانی، جفت یون به یون های محصول می شکند.



انرژی فعال‌سازی  $E_a^\ddagger$  مشتمل بر سه بخش می‌شود:

(الف) انرژی الکترواستاتیک ناشی از دافعه میان گونه‌هایی با بار مشابه.

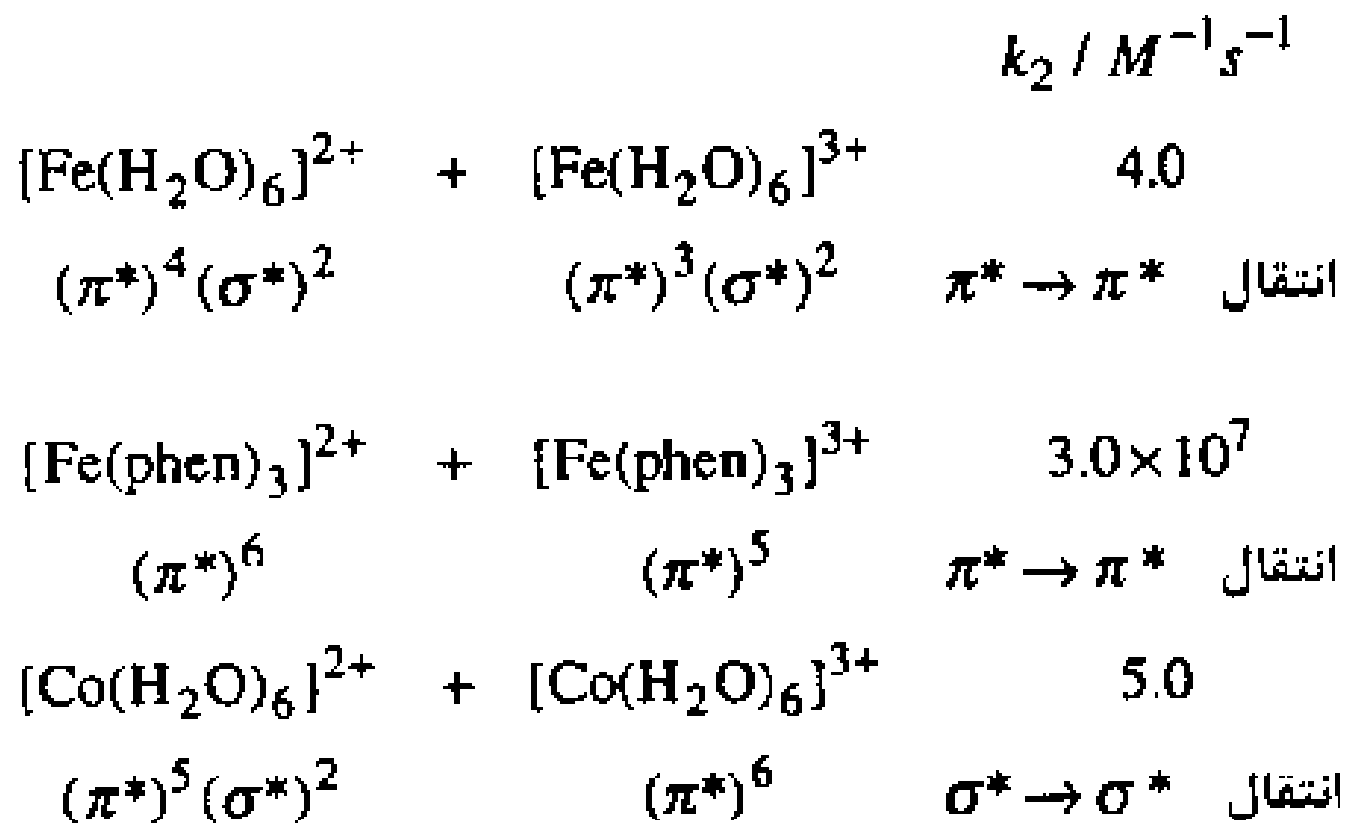
(ب) انرژی مورد نیاز برای منحرف کردن و جهت‌دهی دوباره دو لایه کوئوردیناسیون برای جریان یافتن آسان الکترون.

(پ) انرژی مورد نیاز برای اصلاح ساختار حلال حول هر گونه واکنش‌دهنده.



## تقارن اوربیتالهای مولکولی در OSM:

کاهنده از تراز HOMO و اکسنده از تراز LUMO استفاده می کند. بنابراین این ترازها باید دارای تقارن مناسب باشند.



## واکنش های ردوکس متقاطع:

واکنش میان دو مولکول کاملا متفاوت که دارای انرژی فعال سازی بسیار زیاد می باشند. این واکنش ها سریع می باشند. وقتی انتقال الکترون بین دو تراز ضدپیوندی پای انجام شود ، سرعت بیشتر خواهد بود.

کاهنده	اکساینده	$E_a^\#$	انتقال الکترون	$k_2/M^{-1}s^{-1}$
$V^{2+}$	$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	0	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	80
$V^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	موردنیاز	$\sigma^* \rightarrow \pi^*$	$1.0 \times 10^{-2}$
$Cr^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	موردنیاز	$\sigma^* \rightarrow \sigma^*$	$1.0 \times 10^{-2}$

## معادله مارکوس-هاش:

ثابت سرعت یک واکنش واسطه را که شامل OSM است، می توان به وسیله معادله پیشنهادی مارکوس-هاش پیش بینی نمود:

$$k_{1,2} = (k_1 k_2 K_{1,2} f)^{1/2}$$

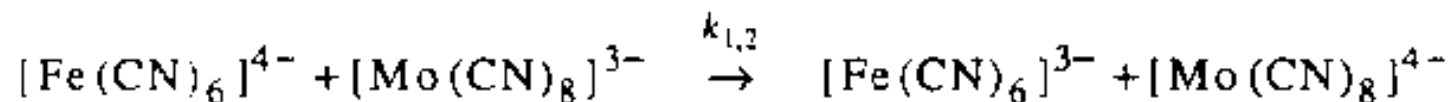
جمله  $f$  نزدیک یک است و به وسیله معادله زیر به دست می آید:

$$\log f = (\log K_{1,2})^2 / 4 \log \frac{k_1 k_2}{z^2}$$

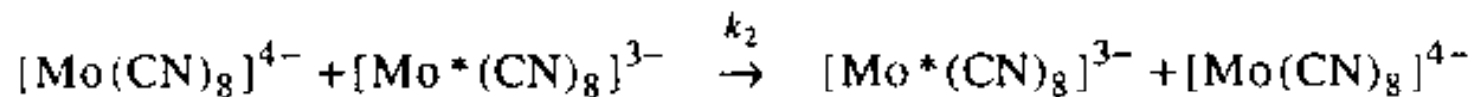
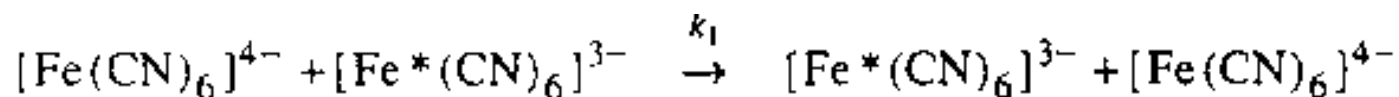
$z$  میزانی از فرکانس برخورد است.

مثال:

ثابت سرعت برای واکنش انتقال الکترون متقاطع



را می توان از ثابتهای سرعت واکنش های زیر، با قرار دادن مقادیر اندازه گیری شده تجربی  $k_1$  و  $k_2$  در معادله مارکوس-هاش پیش بینی نمود:

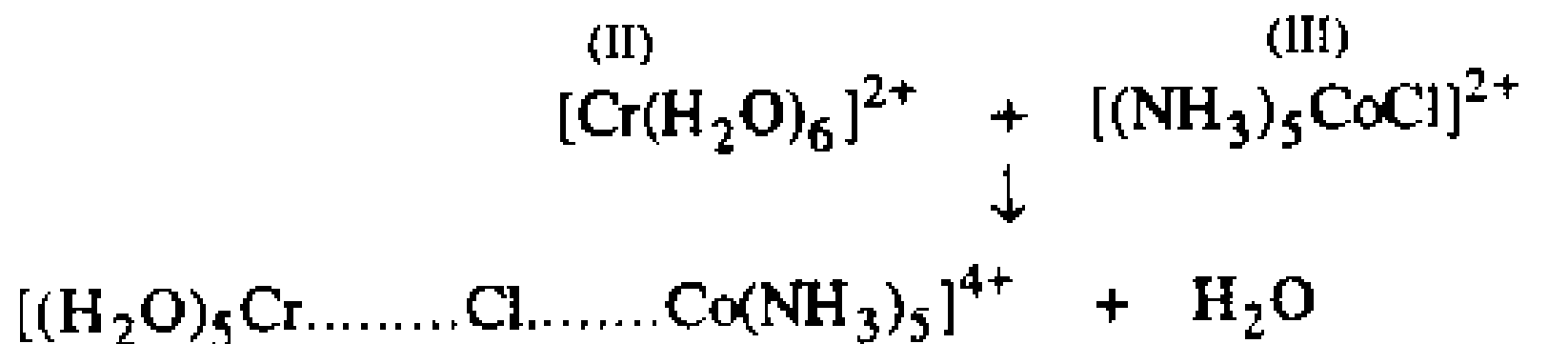


توافق خوبی میان مقادیر  $k_{1,2}$  محاسبه شده و مقادیر  $k_{1,2}$  مشخص شده تجربی در واکنش های واسطه متعددی دیده شده است.

## ب- مکانیزم لایه داخلی (ISM):

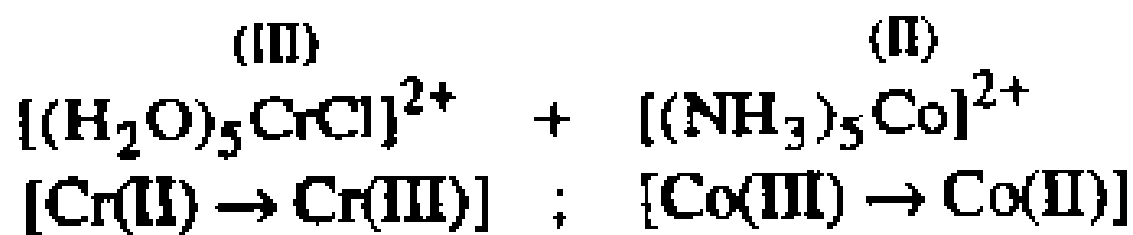
- اکسنده و کاهنده توسط یک لیگند پل ساز به هم متصل شده و یک حدواسط دوهسته ای به وجود می آید و الکترون از میان لیگند پل ساز گذشته و بین دو هسته مبادله می شود.
- مرحله مبادله الکترون تعیین کننده سرعت واکنش است.
- یکی از کمپلکس ها (معمولا کاهنده) باید تغییرپذیر باشد.

مثال:



کمپلکس فعال شده پل دار

↓ آهسته



## روش تشخیص مکانیزم لایه داخلی (ISM):

(۱) تشکیل یک حدواسط دوهسته ای

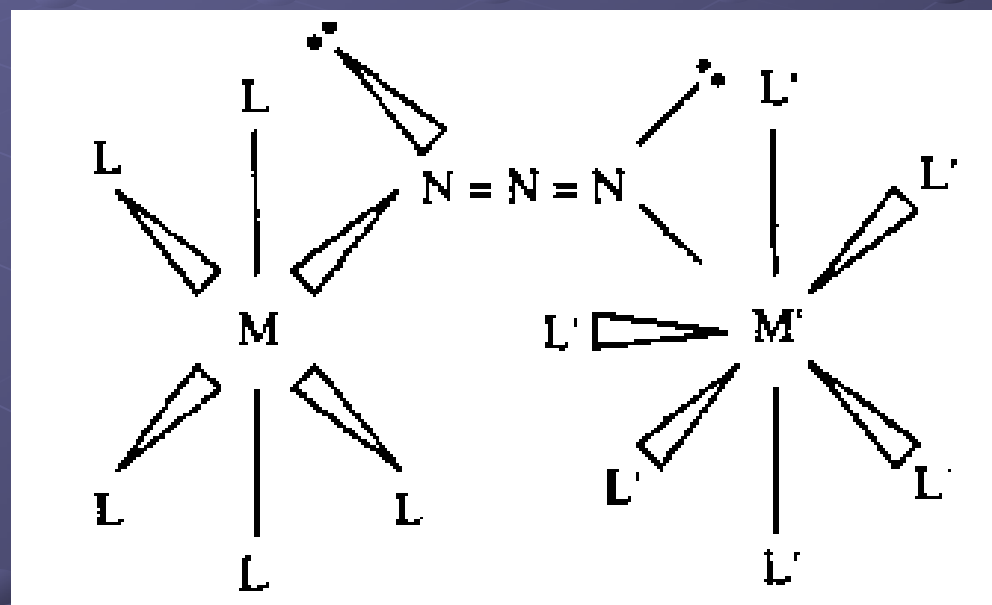
(۲) انتقال لیگند از اکسنده به کاهنده که این مورد وقتی رخ می دهد که اکسنده نیز تغییرپذیر باشد.

اثر لیگند پل ساز بر انتقال الکترون لایه داخلی:

- یونهای هالید:

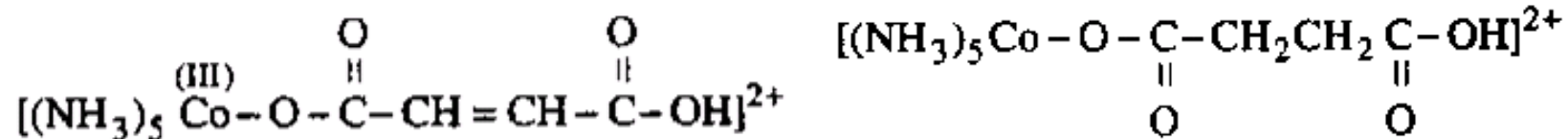


- لیگند پل ساز  $\text{N}_3^-$  از طریق رزونانس باعث پایداری حدواسط شده و سرعت را افزایش می دهد:

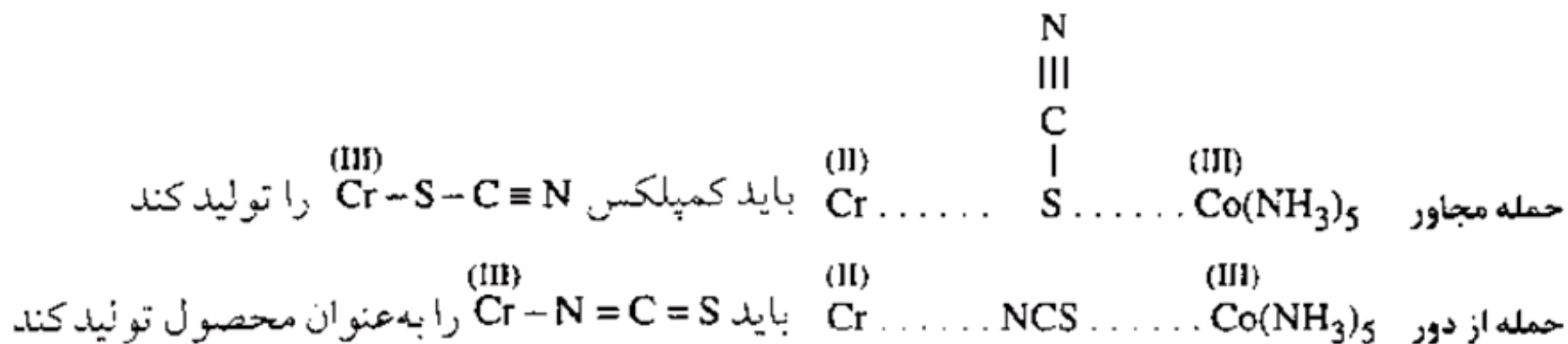




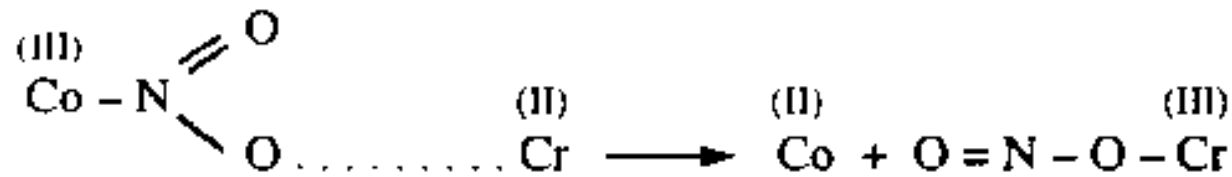
- لیگندهای مزدوج واکنش های سریع تری را فراهم می سازند چرا که انتقال الکترون راحت تر انجام می شود:



- در لیگندهای دوسردندانه ای تشکیل پل به دو صورت می تواند انجام شود. مثال:



با اکساینده  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  (III) فقط حمله از دور محتمل است:



محصول  $\text{Cr(III)}$  یک کمپلکس نیتريتو خواهد بود. ولی کمپلکس نیتريتو که از نظر سینتیکی مطلوب است، سریعاً به کمپلکس نیترو ایزومری می شود که از نظر ترمودینامیکی مطلوب است.

اثر تقارن اوربیتال ها در مکانیزم لایه داخلی:

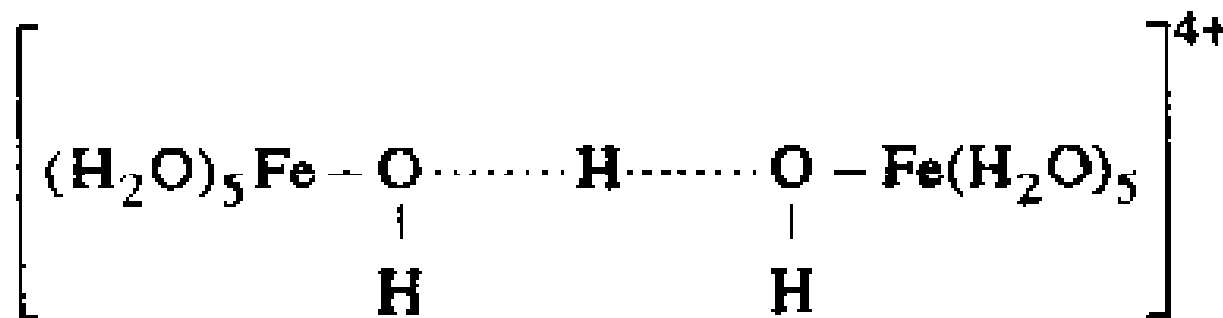
- سرعت واکنش وقتی بیشتر است که ترازهای HOMO و LUMO از نوع  $\sigma$  باشند.

HOMO	LUMO	مثال	$\sim k_2/M^{-1}s^{-1}$
$\sigma^*$	$\sigma^*$	Cr(II) / Co(III)	$10^{10}$
$\sigma^*$	$\pi^*$	Cr(II) / Ru(III)	$10^2$
$\pi^*$	$\sigma^*$	V(II) / Co(III)	$10^4$
$\pi^*$	$\pi^*$	V(II) / Ru(III)	بدون ISM؛ همگی با OSM

## انتقال الکترون همراه با انتقال هیدروژن:

در مواردی که الکترون بین یونهای آبی الکترون منتقل شود، اتمهای هیدروژن نیز انتقال می یابند. به همین دلیل واکنش  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  در  $\text{H}_2\text{O}$  سریعتر از  $\text{D}_2\text{O}$  است:

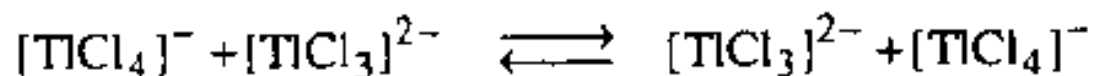
$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = 2$$



## واکنشهای ردوکس دو الکترونی:

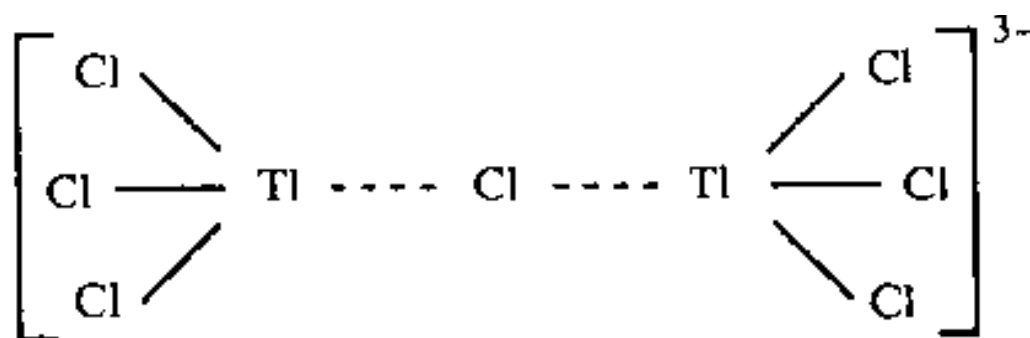
وقتی انجام می شود که دو حالت اکسایش یک فلز ، دو الکترون با هم فرق داشته باشند.

مثال:



برای این انتقال دو الکترونی، مکانیسمی شامل یک کمپلکس فعال حاوی هفت یون

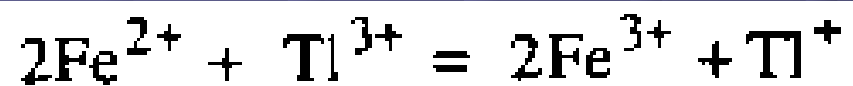
کلرید پیشنهاد شده است:



## واکنشهای ردوکس غیر مکمل:

واکنشهایی است که در آن تغییر عدد اکسایش اکسنده و کاهنده با هم برابر نباشد.

مثال:

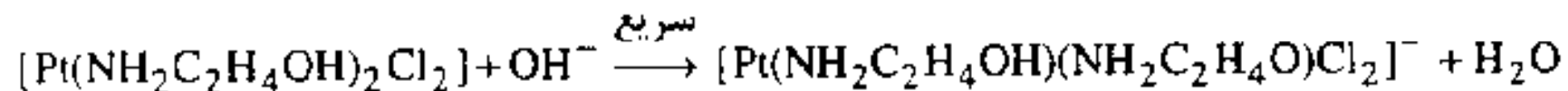


چون در این واکنش باید برخورد چهار مولکولی انجام شود، این واکنشها اغلب از واکنشهای مکمل کندتر هستند.

(۳) واکنشهای لیگند کوئوردینه شده:

در این واکنشها ، لیگند تحت واکنش قرار می گیرد. مثل:

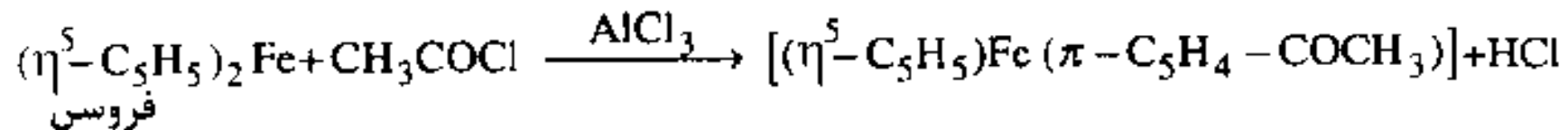
- از دست دادن پروتون:



- گرفتن پروتون:

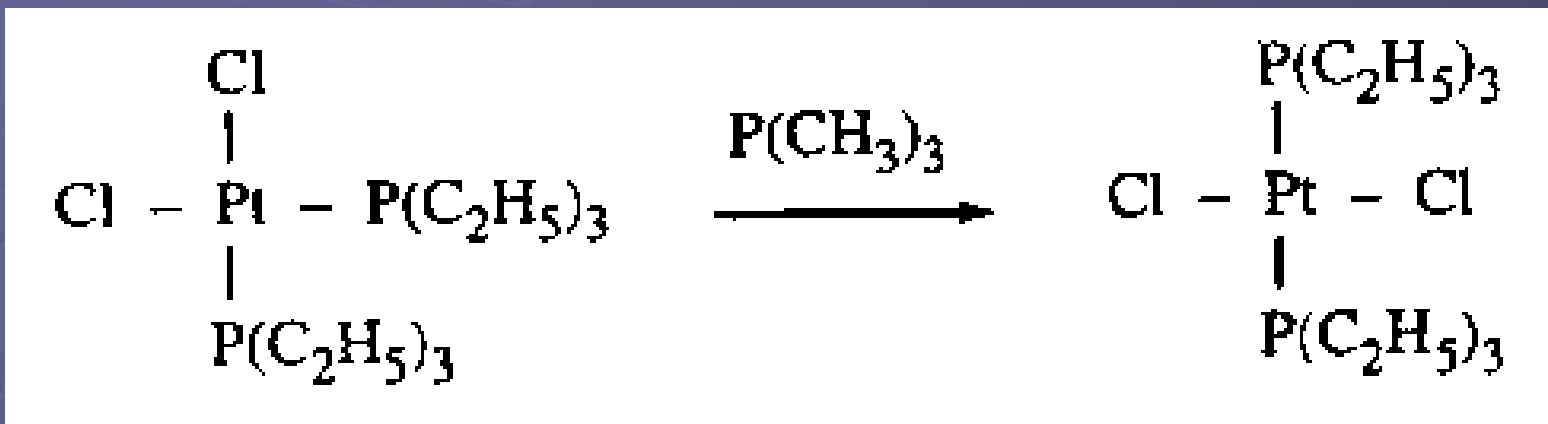


- جانشینی نوکلئوفیلی:

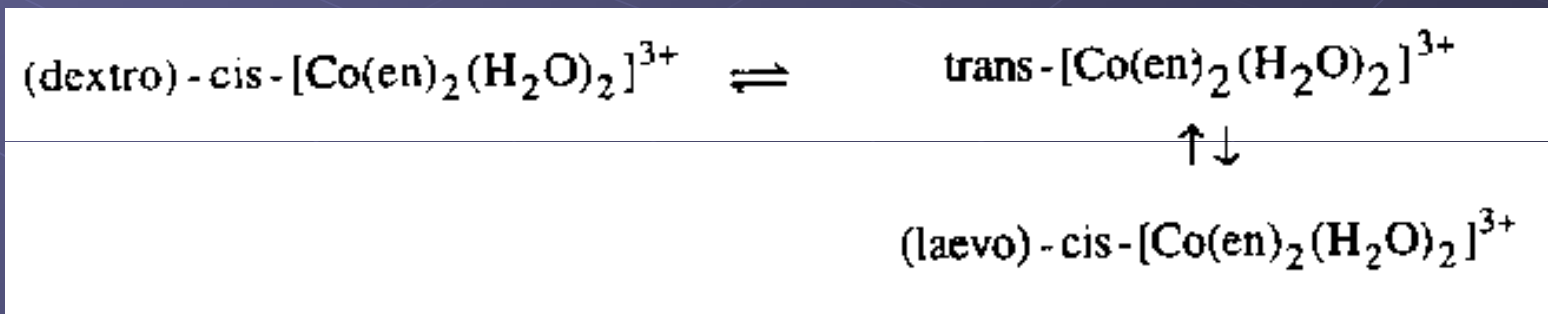


(۴) واکنشهای ایزومری شدن:

الف- تبدیل ایزومرهای هندسی به یکدیگر



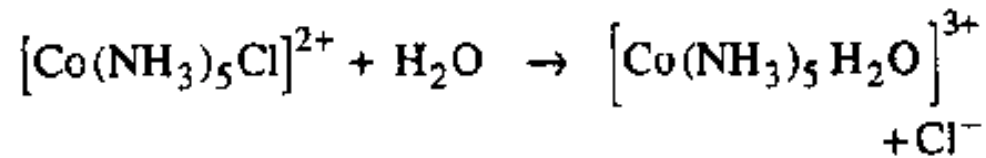
ب- تبدیل ایزومرهای نوری به یکدیگر





تمرین:

روش‌های تجربی را که می‌توان برای سنجش ثابت سرعت واکنش زیر اتخاذ نمود، ذکر کنید:



یک مقدار  $\text{Cl}^-$  در محلول آزاد شده است، که می‌توان آن را به طریق حجم‌سنجی یا وزن‌سنجی تعیین کرد.

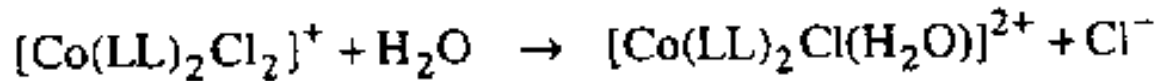
کمپلکس واکنش‌گر، از غوانی است در حالی که کمپلکس محصول، صورتی است لذا آنها نور مرئی با طول موج‌های مختلفی را جذب می‌کنند. بنابراین، غلظت (مقدار جذب) محصول یا واکنش‌گر را در  $\lambda_{\text{max}}$  مناسب می‌توان تعیین کرد.

با پیشرفت واکنش، رسانش افزایش خواهد یافت که می‌توان آن را در فواصل معین اندازه‌گیری نمود.

کمپلکس محصول به عنوان اسید عمل کرده  $\text{pH}$  محیط واکنش تغییر می‌کند. از این رو، واکنش را می‌توان با اندازه‌گیری اختلاف  $\text{pH}$  نسبت به زمان پیگیری نمود.

تمرین:

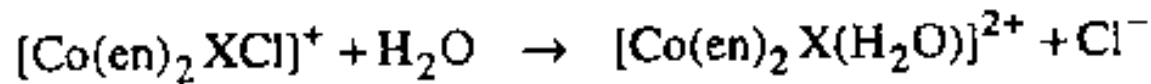
معلوم شده است که سرعت جابه‌جایی برای واکنش زیر



با اندازه لیگند LL افزایش می‌یابد (LL مشتق کی‌لیت‌سازی از en است). توضیح دهید.

افزایش اندازه LL منجر به ازدحام فضایی می‌گردد. تفکیک لیگند LL وقتی مطلوب است که لیگند LL حجیم باشد و یک فرایند تفکیکی سریع را ممکن کند. لیگند en استخلاف‌شده آلکیل‌دار علاوه بر اثر فضایی ممکن است اثر القایی را نیز نشان دهد. یعنی می‌تواند دانسیته الکترون را روی کبالت افزایش داده تفکیک یون کلرید را تسهیل کند و در نتیجه واکنش را کمک نماید.

ثابت سرعت برای واکنش های



بر حسب X به ترتیب  $\text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{NCS}^- > \text{NO}_2^-$  است؛ توضیح دهید.

$\text{NH}_2^-$  قوی ترین باز در میان لیگندهای X است. بنابراین، تمایل دارد به دلیل خاصیت بازی خود با فلز پیوند  $\pi$  تشکیل دهد، یعنی الکترون های  $\pi$  خود را می دهد. چنین دهندگی که بار مثبت روی اتم فلزی را کاهش می دهد، گسستگی پیوند Co-Cl را آسان می کند. به علاوه، پیوند  $\pi$  پایداری واسطه پنج-کوئوردینه ای را که در واکنش تشکیل می شود، تأمین می کند. خاصیت بازی به ترتیب در  $\text{NH}_2^-$ ،  $\text{OH}^-$ ،  $\text{Cl}^-$  و  $\text{NCS}^-$  کاهش می یابد و بنابراین هر دو عامل پیوند  $\pi$  و پایداری واسطه به یک مقدار تضعیف می شود. در نتیجه، سرعت ها کاهش می یابد. با لیگند  $\text{NO}_2^-$  جاذب الکترون، سرعت واکنش کمترین است.

تمرین:

سرعت تبادل انتقال الکترون لایه خارجی از  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  به  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  بسیار سریع تر از  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  به  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  است. توضیحی برای این مشاهده بنویسید.

هر دو کمپلکس آهن، هشت وجهی و کم اسپین هستند. تبادل الکترون بین چنین جفتی نیازمند انرژی فعال سازی بسیار اندکی است و در نتیجه سرعت بالاست. گرچه کمپلکس های کبالت (II) هشت وجهی هستند، کمپلکس کبالت در اثر اکسایش از حالت پراسپین به حالت کم اسپین تبدیل می شود. چنین واکنش هایی نیازمند انرژی فعال سازی بالا و در نتیجه سرعت پایین هستند.

تمرین:

انتقال الکترون از  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  به  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  به شدت آهسته است. دلیل چیست؟

کمپلکس‌ها در آرایش‌های الکترونی خود تفاوت بسیار دارند.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  حالت پایه  $(t_{2g})^6$  را داراست در حالی که  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  در حالت پایه  $(t_{2g})^5(e_g)^2$  قرار دارد. تغییرات در ساختار فضایی و طول پیوند باید قبل از انتقال الکترون در این جفت رخ دهد.

تمرین:

انتقال الکترون از  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  به  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  بسیار سریع است. توضیح دهید.

طول پیوند در این دو چندان متفاوت نیست؛ این واکنش فقط نیازمند یک انرژی فعال‌سازی پایین است.

## تمرین:

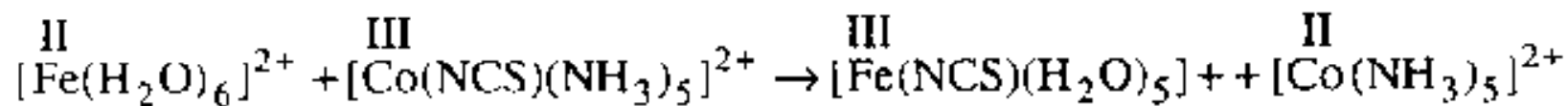
انتقال الکترون بین  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{1+}$  و  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{1+3+}$  منجر به انتقال یون کلرید از کبالت به کروم می شود. چه آزمایشی می تواند این موضوع را اثبات کند؟

واکنش را می شد با یون نشان دار  $\text{Cl}^-$  روی کبالت و  $\text{Cl}^-$  نشان دار نشده در محلول انجام داد. محصول کروم دار که فقط حاوی یون کلرید نشان دار است، ثابت می کند که این یون فقط از کمپلکس کبالت آمده است.

تمرین:

محصولات انتقال الکترون از واکنش بین  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  را پیش بینی کنید.

Fe در کمپلکس در حالت اکسایش +2 است. بنابراین، ممکن است به عنوان یک معرف کاهنده یک الکترون انتقال داده خود را به حالت اکسایش  $\text{Fe}^{3+}$  برساند. Co(III) در واکنش گر به Co(II) کاهش می یابد. بنابراین، فرایند اکسایش-کاهش عبارت است از



انتظار می رود لیگند  $\text{NCS}^-$  با تشکیل پل  $[\text{Co}-(\text{NCS})-\text{Fe}]$  از مکانیسم لایه داخلی پیروی کند و متعاقب آن به Fe انتقال پیدا کند.

کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  به سرعت یک مولکول آب می گیرد تا کمپلکس  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  تشکیل شود. پس انتظار می رود که  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  تشکیل شود. به طور مشابه،  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  نیز تغییرپذیر است و به  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  هیدرولیز می شود.



ثابت سرعت برای انتقال الکترون بین  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  با تغییر محیط واکنش از  $\text{H}_2\text{O}$  به  $\text{D}_2\text{O}$ ، پنجاه درصد کاهش می‌یابد. توضیح دهید.

این مستقیماً روشن می‌کند که مکانیسم شامل انتقال یک یون هیدروژن است. هنگامی که واکنش شامل حرکت یک یون هیدروژن است، معمولاً نسبت  $K_D/K_H$  برای واکنش  $\frac{1}{2}$  است.

## فصل دهم: واکنشهای کمپلکس های فلزی (II)

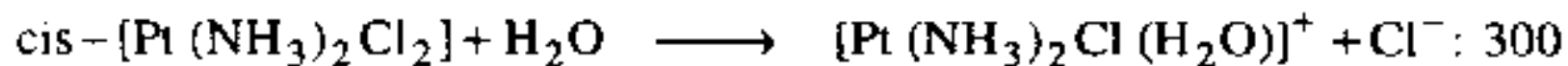
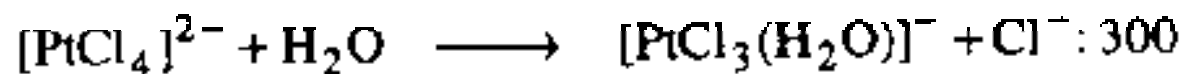
اهداف کلی:

- بررسی واکنش های جانشینی لیگند در کمپلکس های مربعی
- بررسی اثر ترانس
- آشنایی با اثر سیس در واکنش های جانشینی لیگند

واکنشهای جانشینی در کمپلکس های مربعی مسطح:

جانشینی در این کمپلکس ها از مکانیزم تجمعی تبعیت می کند. زیرا:

۱- ثابت سرعت این واکنش ها چندان تحت تاثیر قدرت پیوند لیگند ترک کننده نیست:

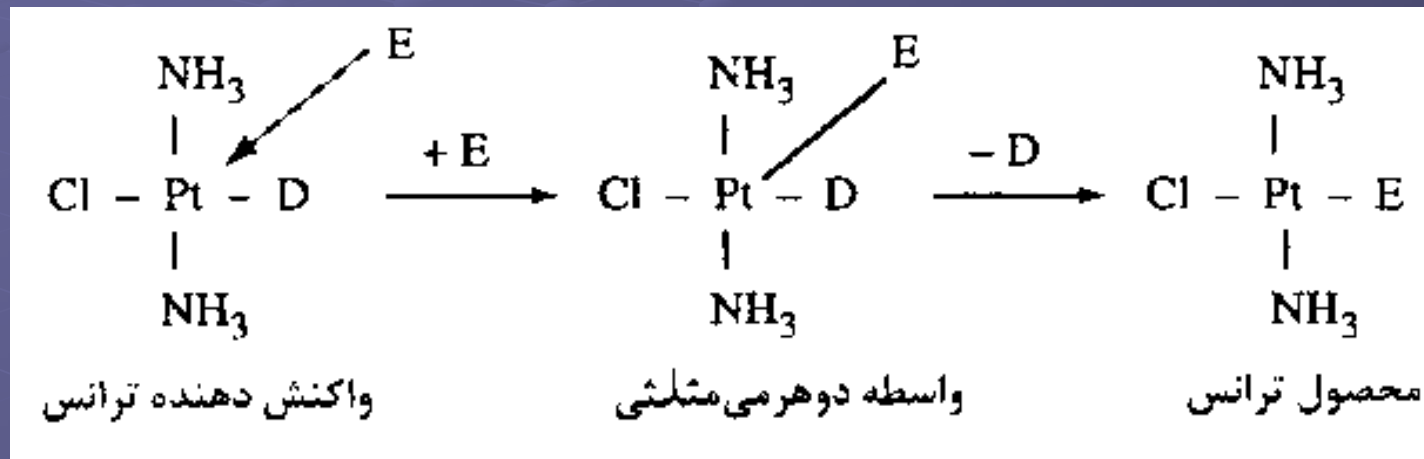


۲- با تغییر در ماهیت گروه ترک کننده ، سرعت تغییر چندان نمی کند.

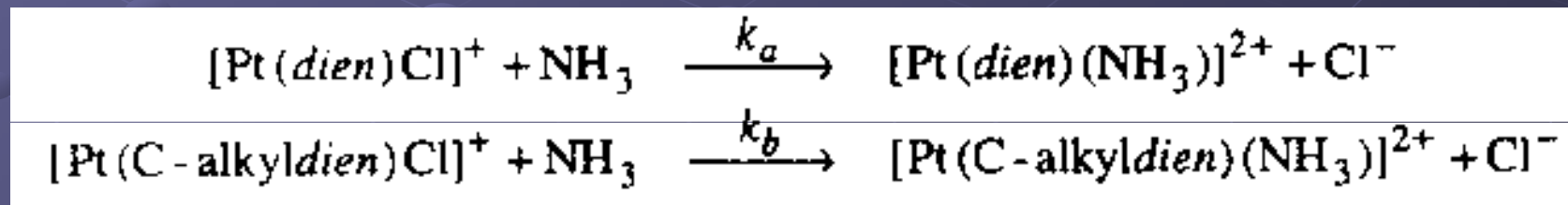
۳- سرعت به شدت تحت تاثیر ماهیت گروه وارد شونده است.

واکنشهای جانشینی در کمپلکس های مربعی مسطح:

۴- واکنش همراه با حفظ آرایش فضایی انجام می شود.



۵- افزایش حجم سایر لیگندها، از سرعت واکنش می کاهد:



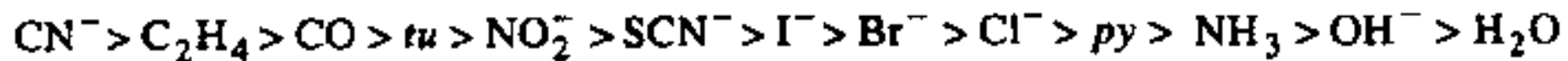
$$k_a > k_b$$

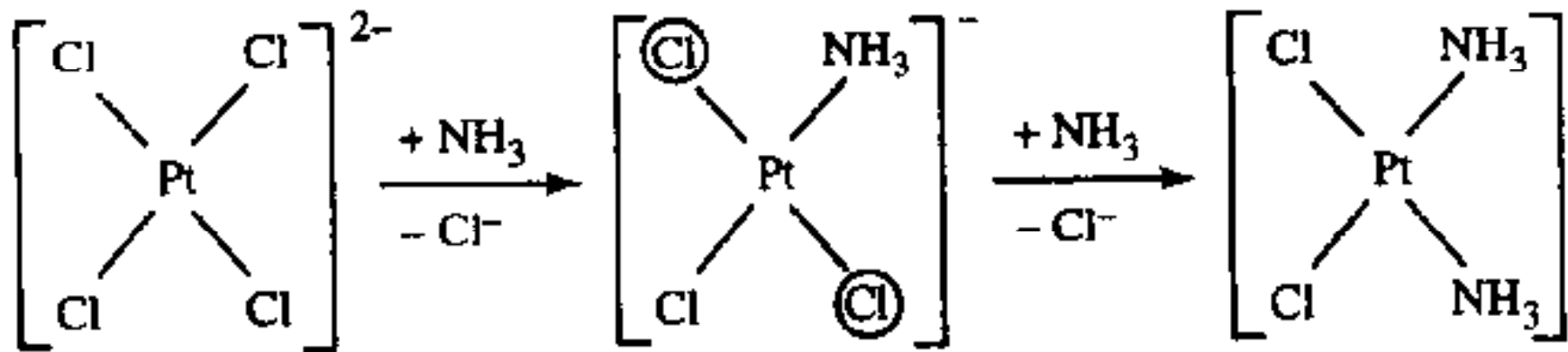
اثر ترانس در واکنشهای جانشینی کمپلکس های مربعی مسطح:

اثر لیگند ترانس نسبت به لیگند ترک کننده ، بر سرعت واکنش جانشینی ، اثر ترانس نام دارد. هرچه اثر ترانس یک لیگند بیشتر باشد ، جانشینی لیگند ترانس آن بهتر انجام می شود.

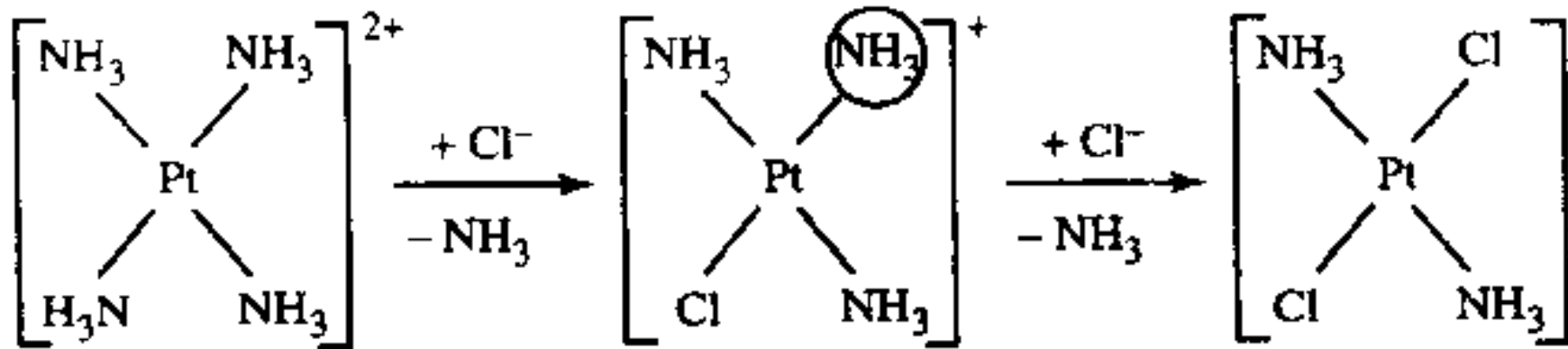
- با استفاده از اثر ترانس می توان ایزومرهای مختلف یک کمپلکس را سنتز کرد.

سری اثر ترانس:

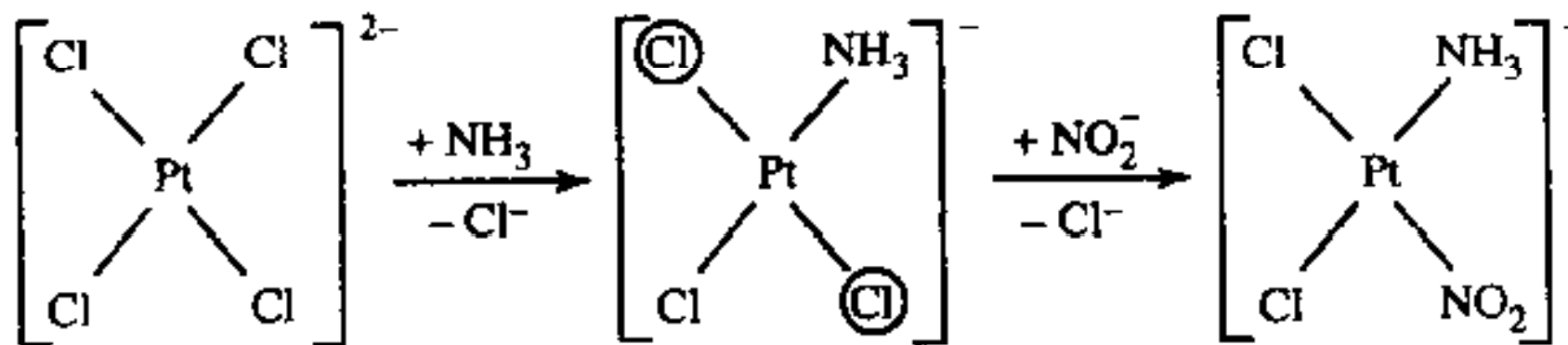




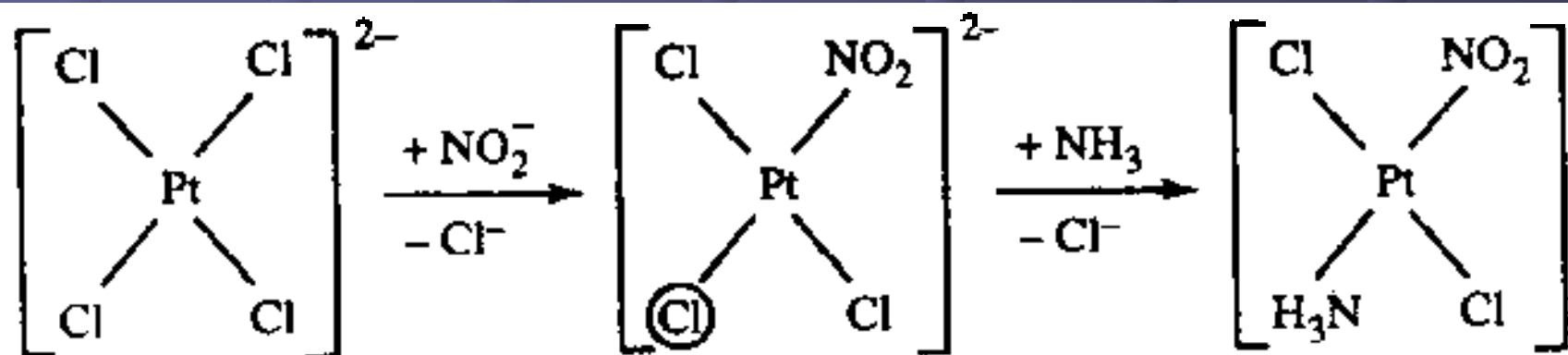
سیس-دی کلرودی آمین پلاتین (II)



ترانس-دی کلرودی آمین پلاتین (II)

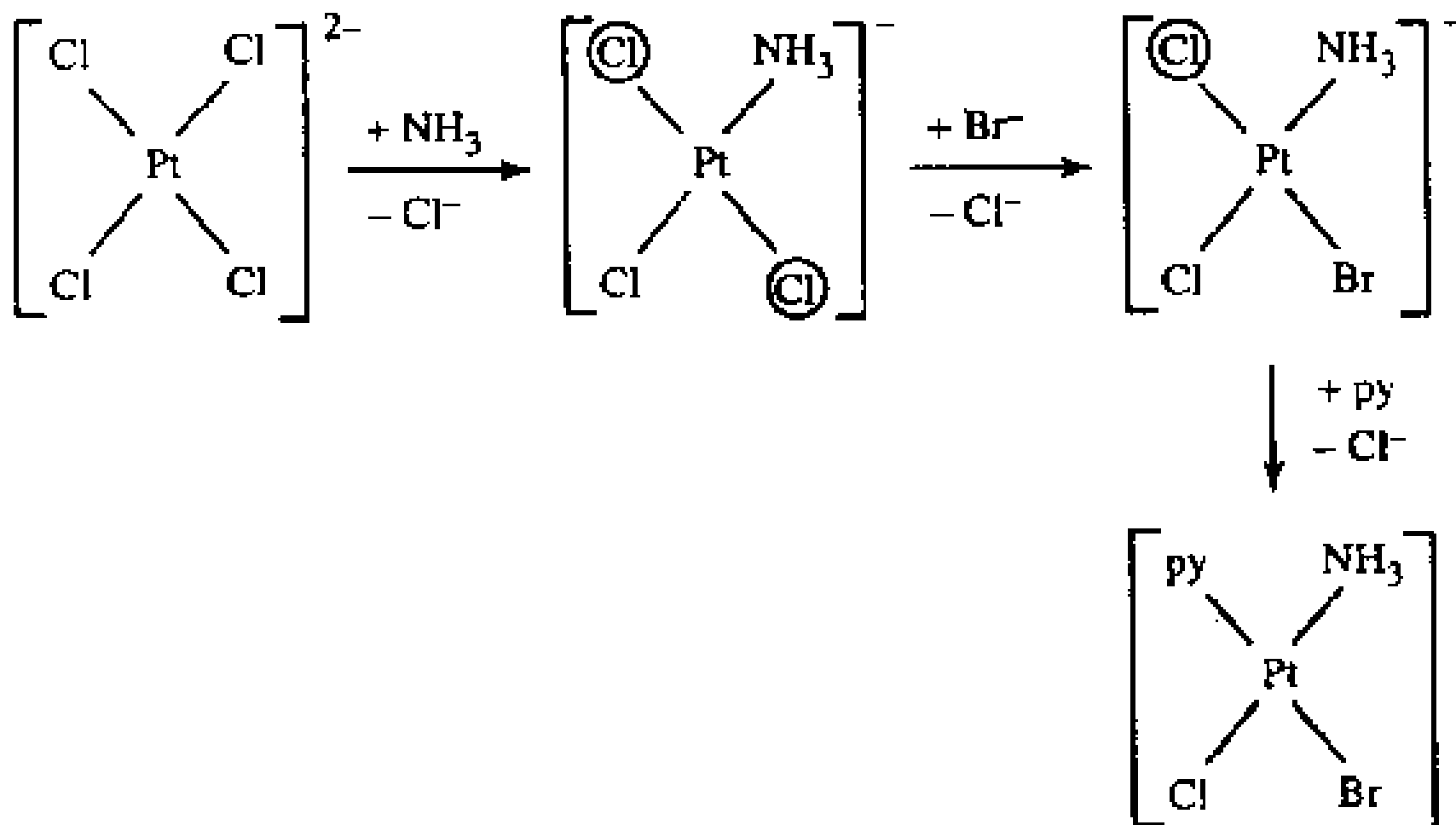


یون سیس-دی کلرونیترو- N-آمین پلاتین (II)

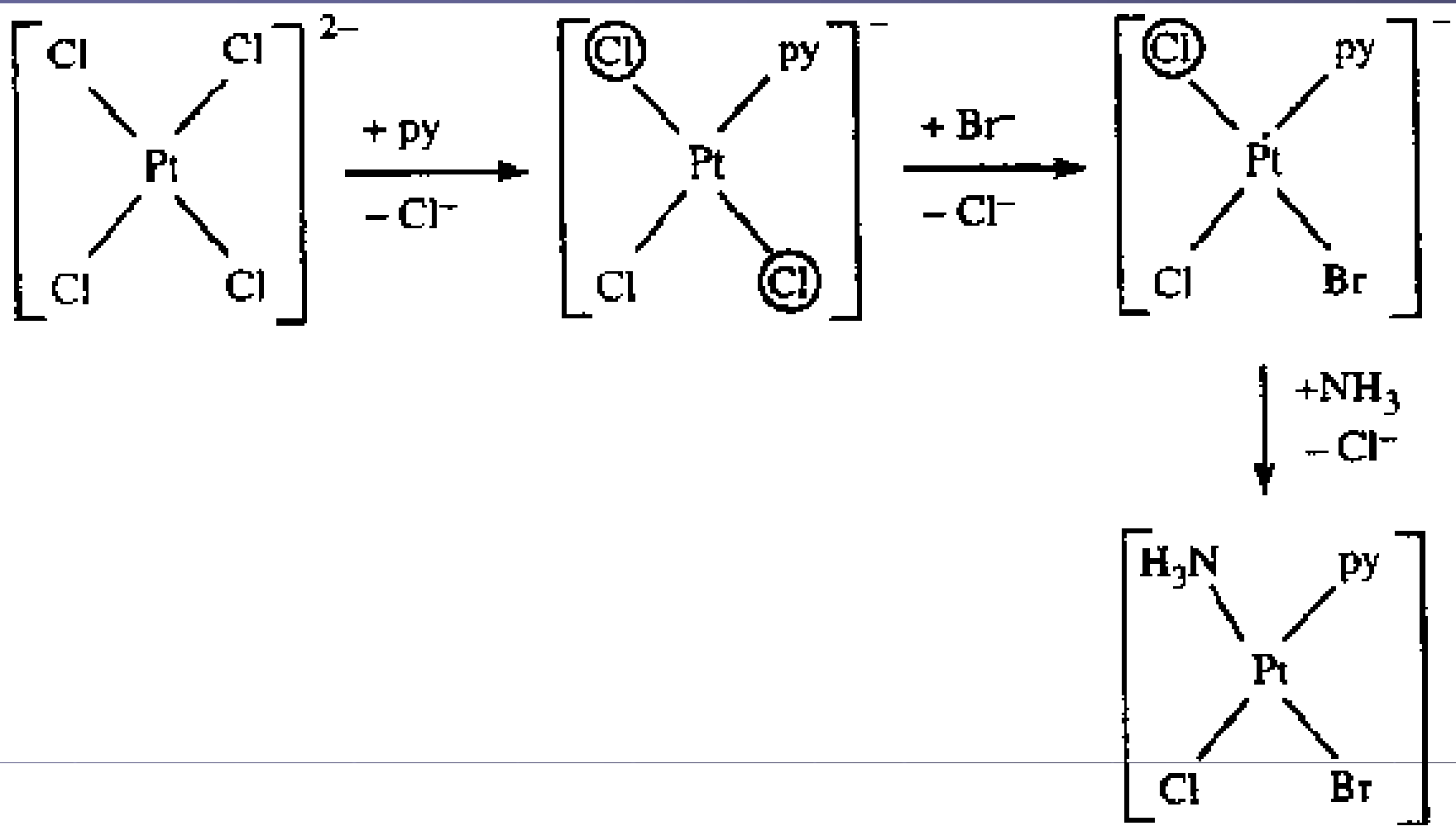


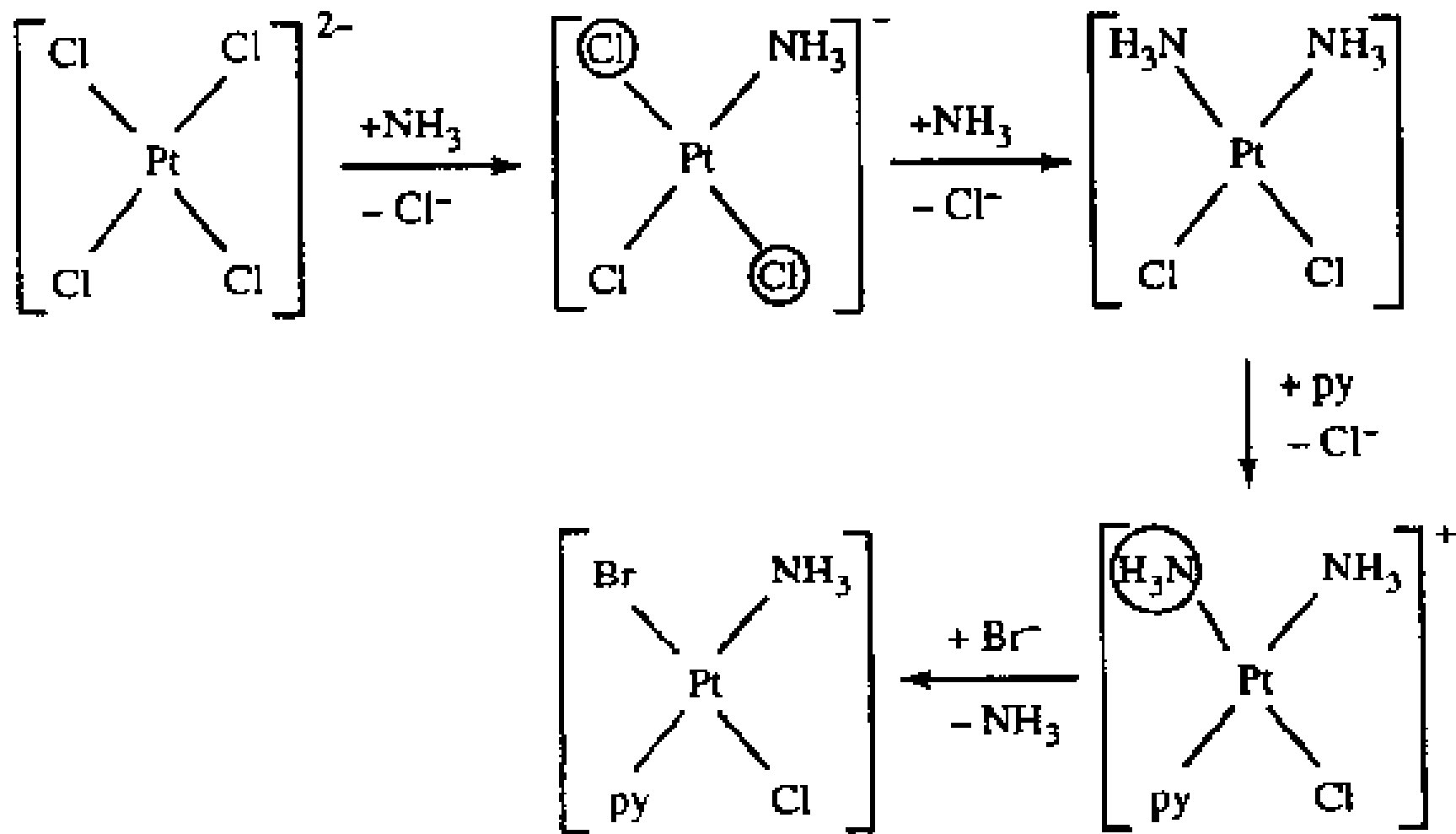
یون ترانس-دی کلرونیترو- N-آمین پلاتین (II)



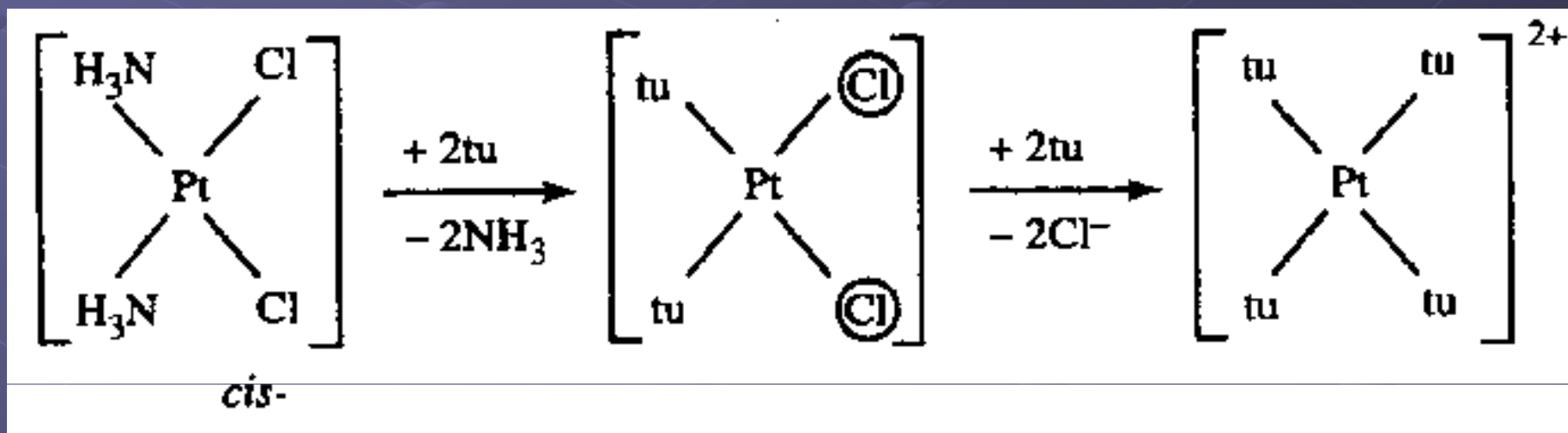
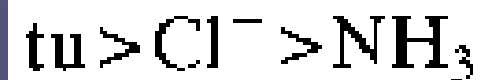
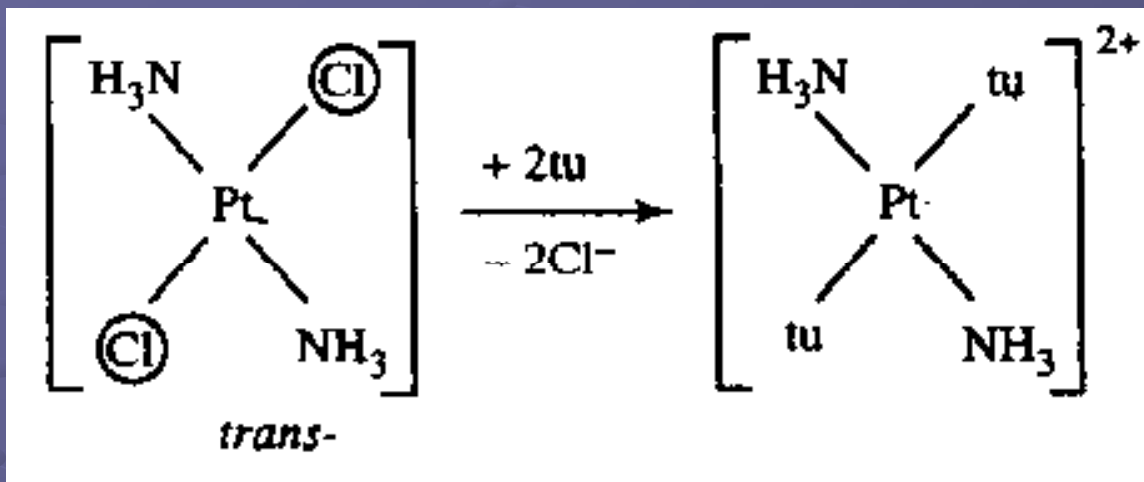




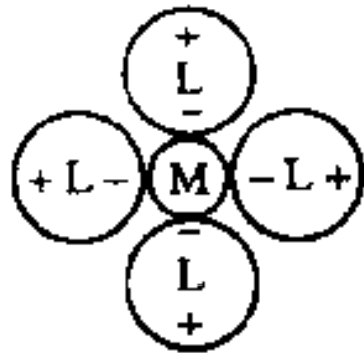




جداسازی و شناسایی ایزومرهای سیس و ترانس  $[PtCl_2(NH_3)_2]$  با استفاده از اثر ترانس:

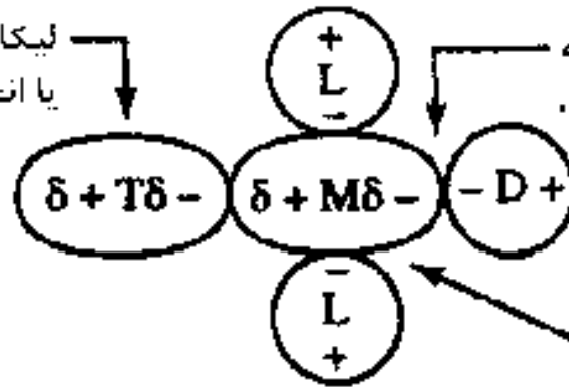


# نظریه قطبش برای توجیه اثر ترانس:



(الف)  $[ML_4]$

لیکاند قطبیده  
یا انحراف یافته

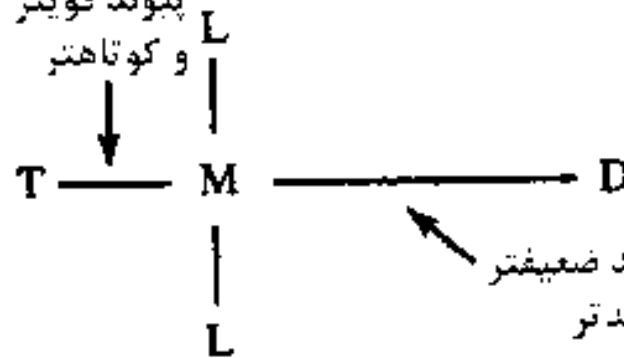


(ب)  $[ML_2TD]$

جاذبه از سوی  $M^{n+}$  برای D که نسبت به  
T در حالت ترانس باشد کاهش می یابد.

یون  $M^{n+}$  قطبیده  
با انحراف یافته

پیوند قویتر  
و کوتاهتر



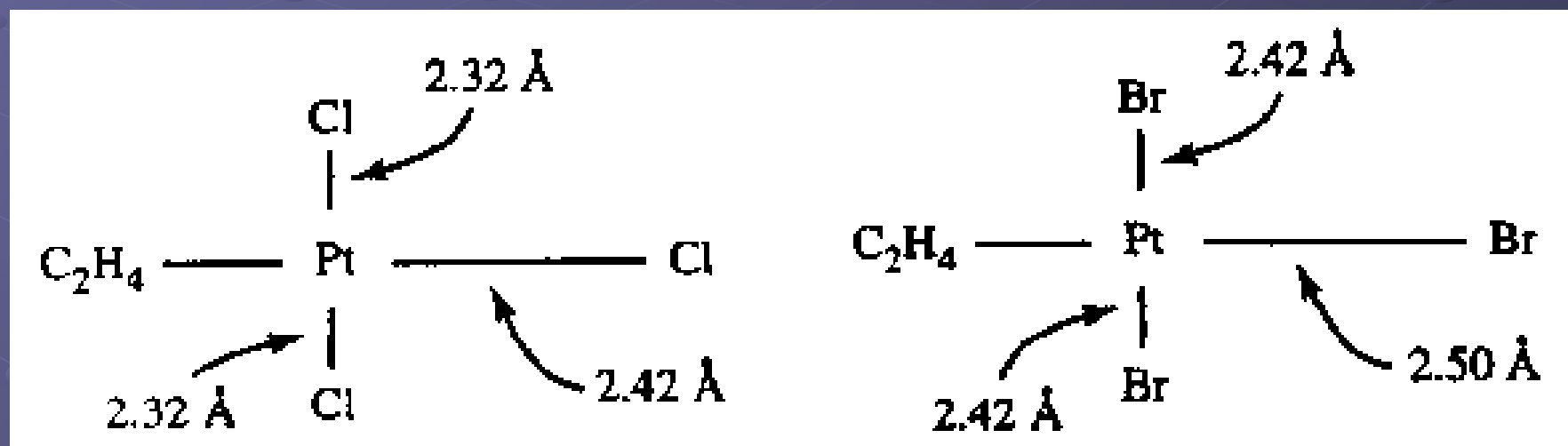
پیوند ضعیفتر  
و بلندتر

(ب)

شواهد تایید کننده نظریه قطبش برای توجیه اثر ترانس:

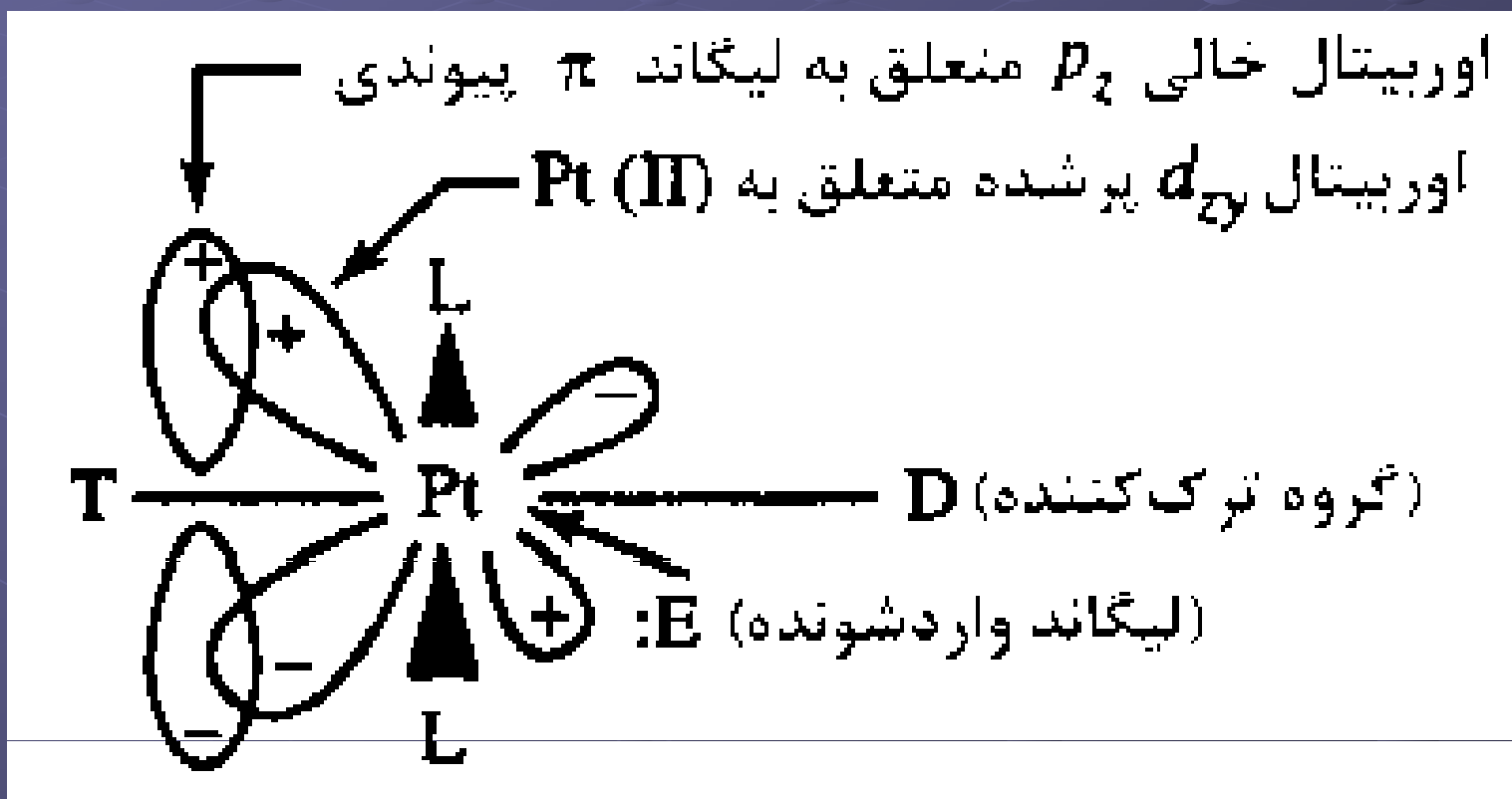
۱- هر چه قطبش پذیری اتم مرکزی بیشتر باشد، اثر ترانس اهمیت بیشتری پیدا می کند.

۲- طول پیوند لیگندهای ترانس نسبت به لیگندهای دارای اثر ترانس بیشتر، بیشتر از طول لیگندهای سیس است:



## نظریه پیوند $\pi$ برای توجیه اثر ترانس:

تشکیل پیوند  $\pi$  بین لیگند دارای اثر ترانس بیشتر با اتم مرکزی، باعث کاهش تراکم الکترونی در امتداد ترانس لیگند شده و نزدیک شدن لیگند وارد شونده به آن موقعیت تسهیل می شود.



## اثر سیس در واکنشهای جانشینی:

برخی لیگندها وقتی که در موقعیت سیس نسبت به لیگند ترک کننده باشند، سرعت هیدرولیز کمپلکس را به شدت افزایش می دهند.



لیگندهای دارای اثر سیس، لیگندهایی هستند که پس از کوئوردینه شدن دارای جفت الکترون غیرپیوندی باشند و بتوانند با اوربیتال خالی  $d$  اتم مرکزی پیوند  $\pi$  تشکیل دهند.

## فصل یازدهم: شیمی توصیفی عناصر واسطه

اهداف کلی:

- آشنایی با عناصر واسطه و واسطه داخلی
- بررسی خواص کلی عناصر واسطه اصلی
- بررسی شیمی توصیفی عناصر واسطه سری اول
- مقایسه عناصر واسطه سری اول و سری های دوم و سوم



## عناصر واسطه:

عناصری که در حالت اتمی یا در یکی از حالت‌های اکسایش خود اوربیتال‌های  $d$  یا  $f$  خود را بطور کامل پر نکرده باشند ، عناصر واسطه نام دارند.

- همگی فلز هستند.
- استحکام ، دمای ذوب و جوش و هدایت حرارتی و الکتریکی بالا دارند.
- می توانند آلیاژ تشکیل دهند.
- معمولاً در اسیدهای معدنی حل می شوند.
- حالت‌های اکسایش مختلف داشته که در یکی از آنها رنگی هستند.
- ترکیبات آنها اغلب پارامغناطیس است.
- تمایل به تشکیل ترکیبات کمپلکس دارند.
- به عنوان کاتالیزور به کار می روند.

عناصر واسطه اصلی:

تراز d تکمیل نشده دارند:

ردیف سوم		ردیف دوم		ردیف اول	
La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	Y	$[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$	Sc	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$
Hf	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$	Zr	$[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$	Ti	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
Ta	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^3 6s^2$	Nb	$[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$	V	$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$
W	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^4 6s^2$	Mo	$[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$	Cr	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
Re	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^5 6s^2$	Tc	$[\text{Kr}] 4d^6 5s^1$	Mn	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$
Os	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6 6s^2$	Ru	$[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$	Fe	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
Ir	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^7 6s^2$	Rh	$[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$	Co	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
Pt	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$	Pd	$[\text{Kr}] 4d^{10}$	Ni	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$
Au	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	Ag	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$	Cu	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Hg	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	Cd	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$	Zn	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$

## عناصر واسطه داخلی:

### الف- لانتانیدها:

- شباهت زیادی به هم دارند.
- حالت اکسایش آنها III است.
- کمپلکس هایی با عدد کوئوردیناسیون بالا تشکیل می دهند.

### ب- آکتینیدها:

- در ابتدای سری ، الکترونها در تراز  $d$  یا  $f$  یا هر دو قرار می گیرند.
- فقط سه عنصر اول در طبیعت یافت می شوند و بقیه رادیواکتیو هستند.
- تنوع اعداد اکسایش دارند.

## خواص فیزیکی عناصر واسطه اصلی:

- جامد ، انعطاف پذیر و هادی جریان الکتریسیته هستند.
- دمای ذوب و جوش ، سختی و چگالی بالا دارند.
- فلزاتی که اوربیتالهای d پر و تک الکترونی دارند ، رسانایی بیشتری دارند.
- در سیستم بلوری bcc ، fcc و hcp متبلور می شوند.

## شعاع اتمی عناصر واسطه اصلی:

عنصر	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
شعاع کوالانسی	1.74	1.44	2.32	1.22	1.18	1.17	1.17	1.16	1.15	1.17	1.25	1.26
شعاع فلزی	1.97	1.65	1.47	1.36	1.30	1.27	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37	1.42

مقایسه اندازه شعاع کوالانسی گروه‌های IB و IIB بر حسب Å

IB	IIB
Cu	Zn
1.17	1.25
Ag	Cd
1.34	1.48
Au	Hg
1.34	1.48

## حالت اکسایش عناصر واسطه اصلی:

- بیشتر این عناصر حالت اکسایش II و III دارند.
- در ترکیبات آلی-فلزی یا با لیگندهای  $\pi$ -اسید، حالت اکسایش کمتر از II وجود دارد.
- بالاترین عدد اکسایش برابر است با تعداد الکترون های لایه ظرفیت اتم که با لیگندهای اکسید یا فلوئورید پایدار می شوند.
- هر چه عدد اکسایش بیشتر باشد، خاصیت اسیدی و اکسیدکنندگی بیشتر می شود.

## خوشه های فلزی:

- ترکیباتی هستند که در آنها پیوندهای فلز-فلز، ساختار مثلثی یا بزرگ تر تشکیل می دهند.
- فاصله میان مراکز فلزی کمتر از دو برابر شعاع اتمی است.

مثال:



شیمی توصیفی عناصر واسطه سری اول

(۱) تیتانیم:



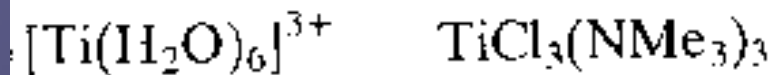
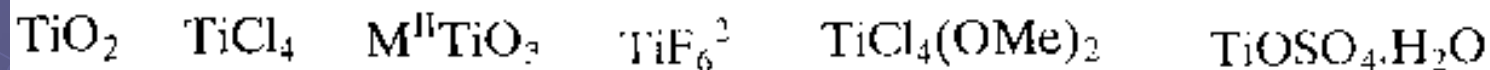
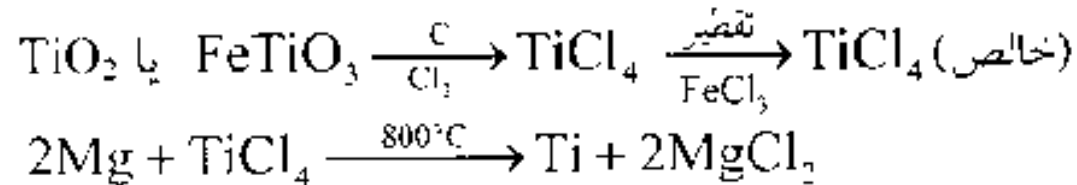
پایدارترین حالت اکسایش  $Ti^{IV}$

$TiCl_4$  و  $SnCl_4$  هر دو مایع هستند

$TiO_2$  و  $SnO_2$  ایزومرف هستند.

ایلمنیت ( $FeTiO_3$ )

روتیل (یکی از شکل های بلوری  $TiO_2$ )

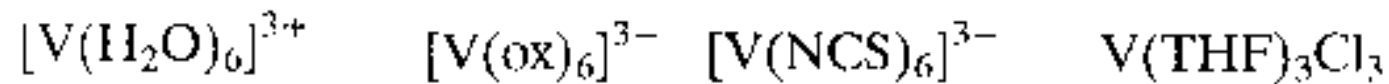
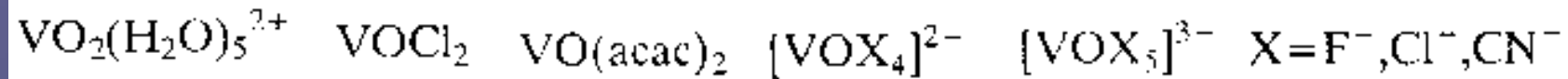
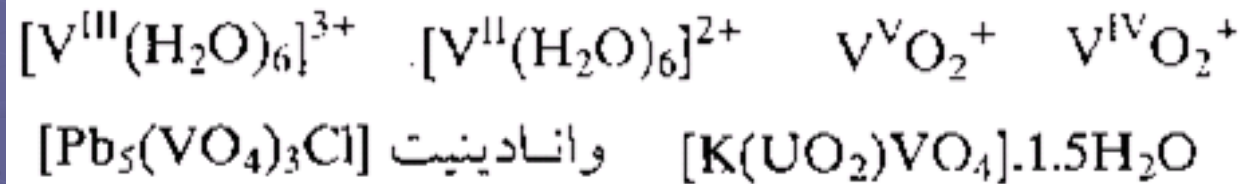




شیمی توصیفی عناصر واسطه سری اول

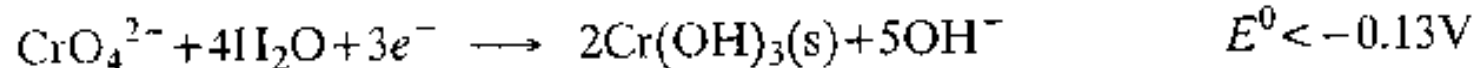
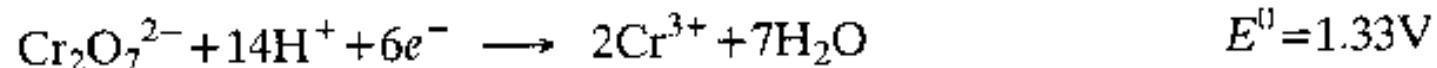
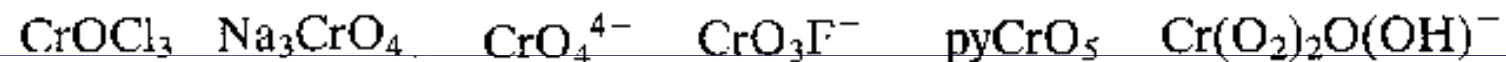
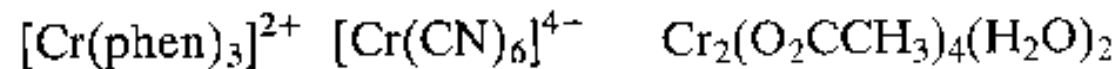
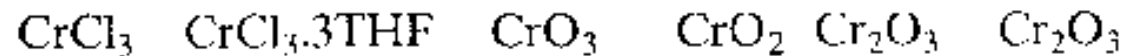
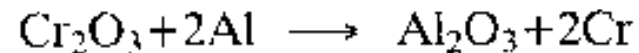
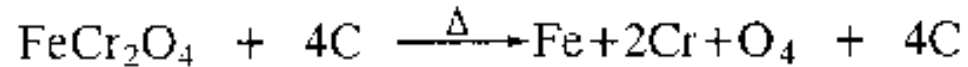
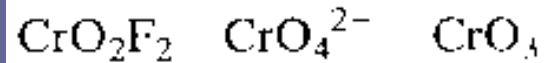
(۲) وانادیم:

بالاترین حالت اکسایش این فلز 5 است



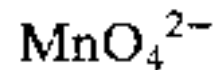
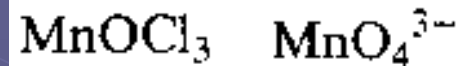
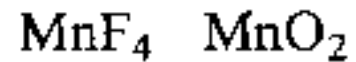
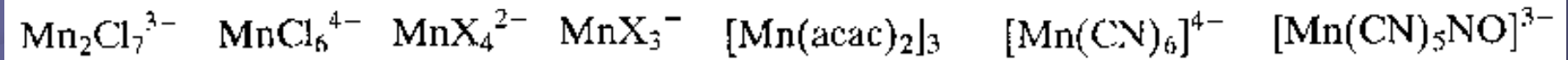
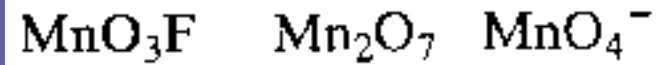
شیمی توصیفی عناصر واسطه سری اول

(۳) کروم:



شیمی توصیفی عناصر واسطه سری اول

(۴) منگنز:

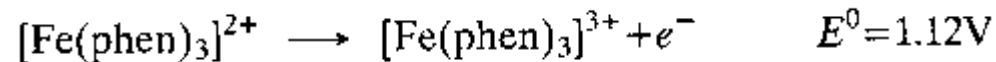
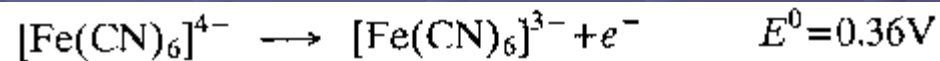
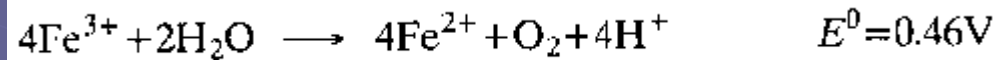


## شیمی توصیفی عناصر واسطه سری اول

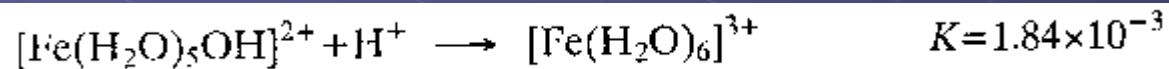
(۵) آهن:

هماتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) لیمونیت ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) پیریت ( $\text{FeS}_2$ ) سیدریت ( $\text{FeCO}_3$ )

$\text{FeO}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{SCN})_2]$



$\text{FeF}_3$   $\text{FeF}_2^+$   $\text{FeF}^{2+}$   $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$   $[(\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O}))^-]$

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6\text{L}_3]^+$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$   $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

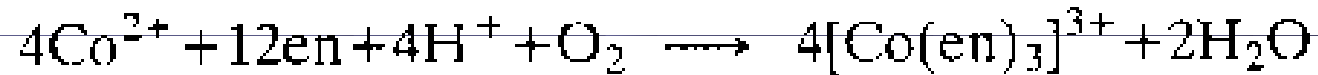
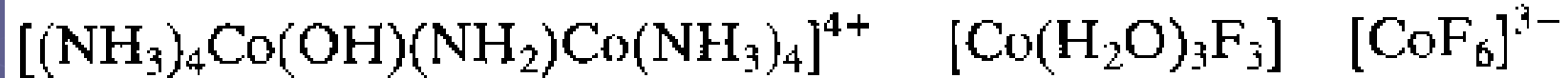
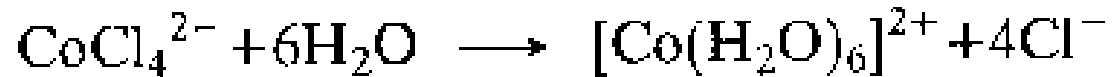
$\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)^{3+}$   $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{4+}$   $\text{K}_2\text{FeO}_4$

شیمی توصیفی عناصر واسطه سری اول

(۶) کبالت:

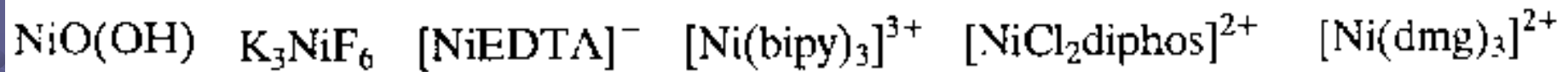
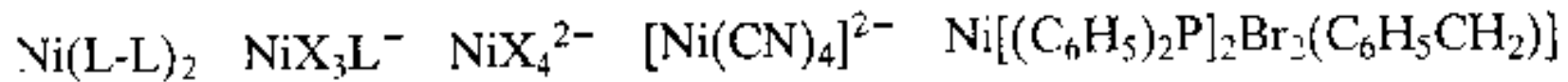
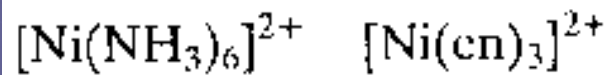
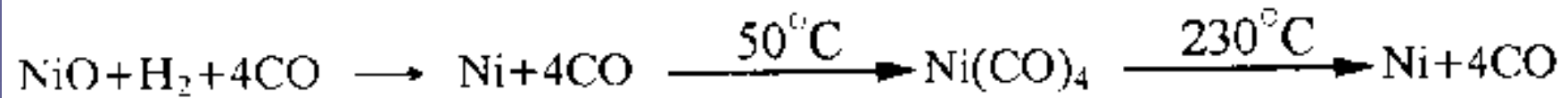
سمالتیت ( $\text{CoAs}_2$ ) کبالتیت ( $\text{CoAsS}$ )

$\text{CoO}$   $\text{Co}_3\text{O}_4$   $\text{CoF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$   $\text{M}^1\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



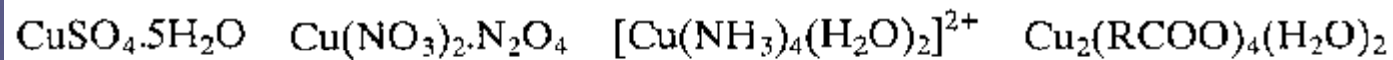
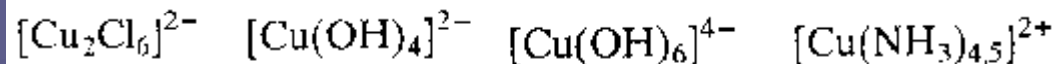
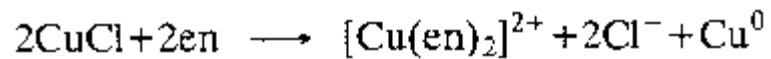
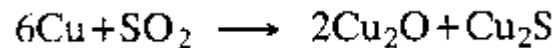
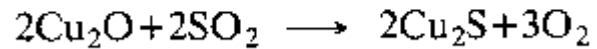
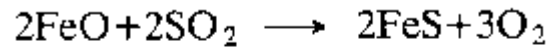
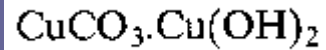
شیمی توصیفی عناصر واسطه سری اول

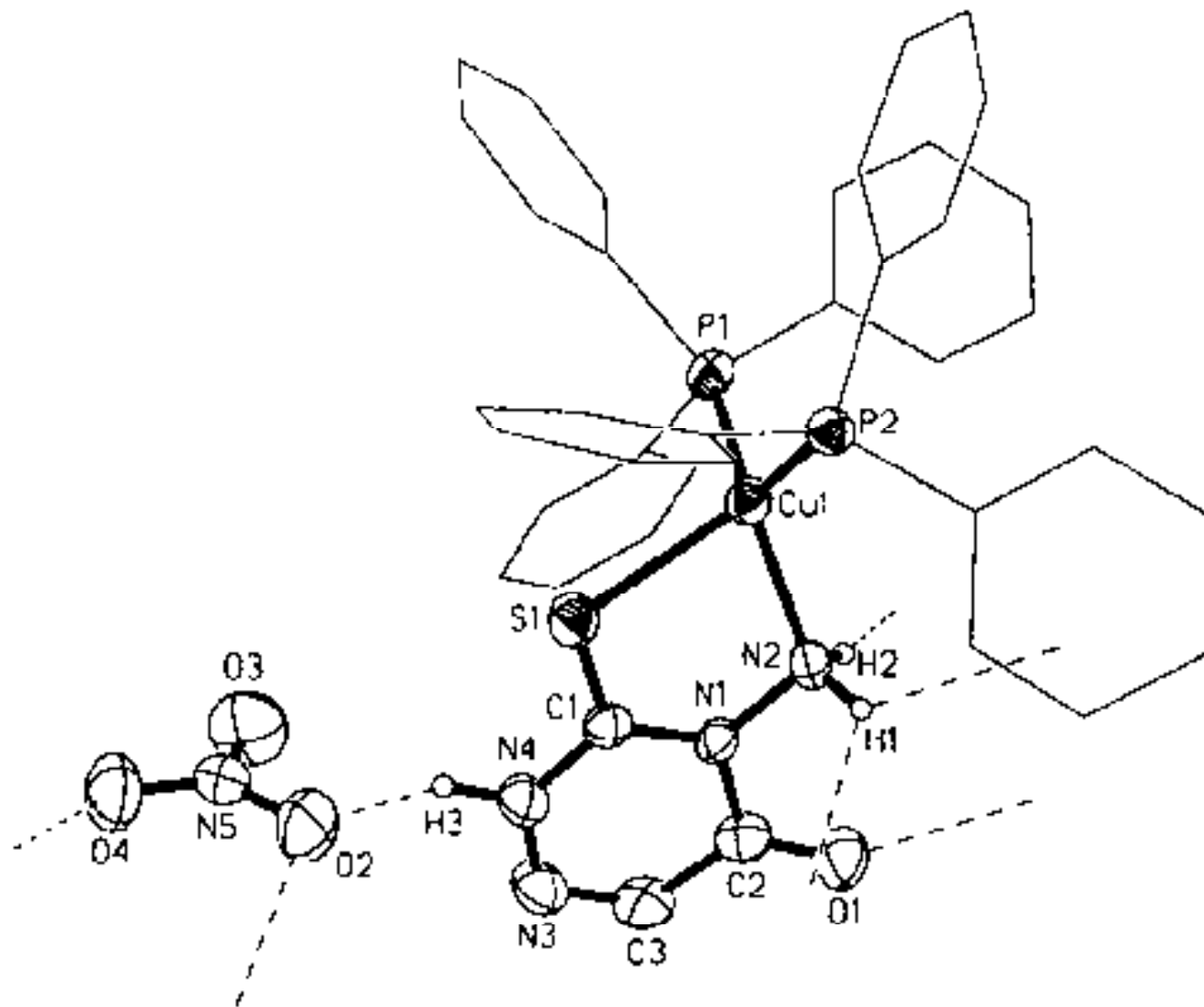
(۷) نیکل:



## شیمی توصیفی عناصر واسطه سری اول

(۸) مس:





ساختار ترکیب  $\text{NO}_3[(\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{HATTO})]$



## مقایسه فلزات واسطه سری اول با سری های دوم و سوم

۱- شعاع اتمی

۲- حالت های اکسایش: فلزات سنگین تر در حالت های اکسایش بالاتر پایداری بیشتری دارند.

۳- فلزات سنگین تر در محیط آبی تمایل به تشکیل کمپلکس های آنیونی دارند تا کمپلکس های آکوا.

۴- پیوند فلز-فلز: فلزات سنگین تر استعداد بیشتری برای تشکیل پیوندهای فلز-فلز دارند.

۵- خواص مغناطیسی: فلزات سنگین تر تمایل به آرایش های الکترونی کم اسپین دارند.

## فصل دوازدهم: کاربردهای ترکیبات کوئوردیناسیون

اهداف کلی:

- آشنایی با کاربرد کمپلکس ها در شیمی تجزیه
- آشنایی با کاربردهای کمپلکس های فلزی در شیمی دارویی
- آشنایی با کاربردهای صنعتی کمپلکس ها
- آشنایی با کاربردهای کمپلکس ها در کشاورزی

## کاربردهای ترکیبات کوئوردیناسیون:

### الف- کاربرد در شیمی تجزیه:

- تجزیه کیفی معدنی
- تیتراسیونهای کمپلکسومتری
- رنگ سنجی
- وزن سنجی
- پایدارسازی حالت های اکسایش
- جداسازی فلزات

### ب- کاربرد در شیمی دارویی:

- تشکیل کمپلکس در مسمومیت های غذایی
- درمان بیماریها

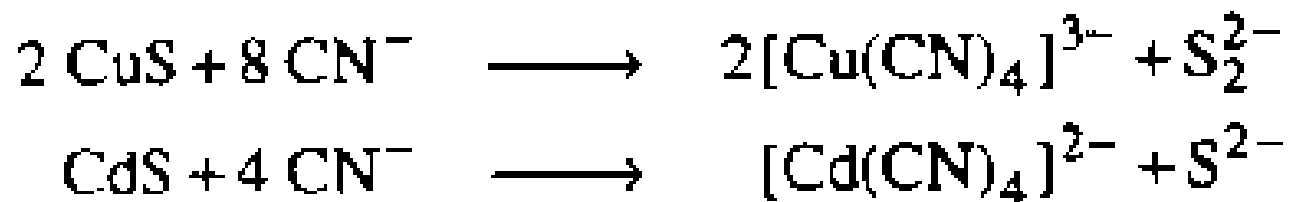
### ج- کاربرد در صنعت:

- فرآیند راشینگ
- کاتالیزورهای زیگلر-ناتا
- تبدیل آلکن ها
- آب فلزکاری
- متالورژی

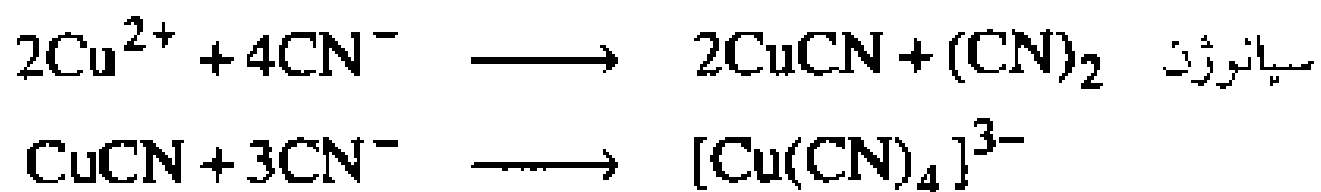
### د- کاربرد در کشاورزی

## کاربرد کمپلکس های فلزی در تجزیه کیفی معدنی

الف- جداسازی:



ب- تشکیل کمپلکس کاهشی: کاهش فلز توسط لیگند و تشکیل کمپلکس با آن



ج- شناسایی فلز: از روی رنگ کمپلکس فلز با لیگندها می توان کاتیون فلزی را شناسایی کرد.

## کاربرد کمپلکس های فلزی در تیتراسیون کمپلکسومتری

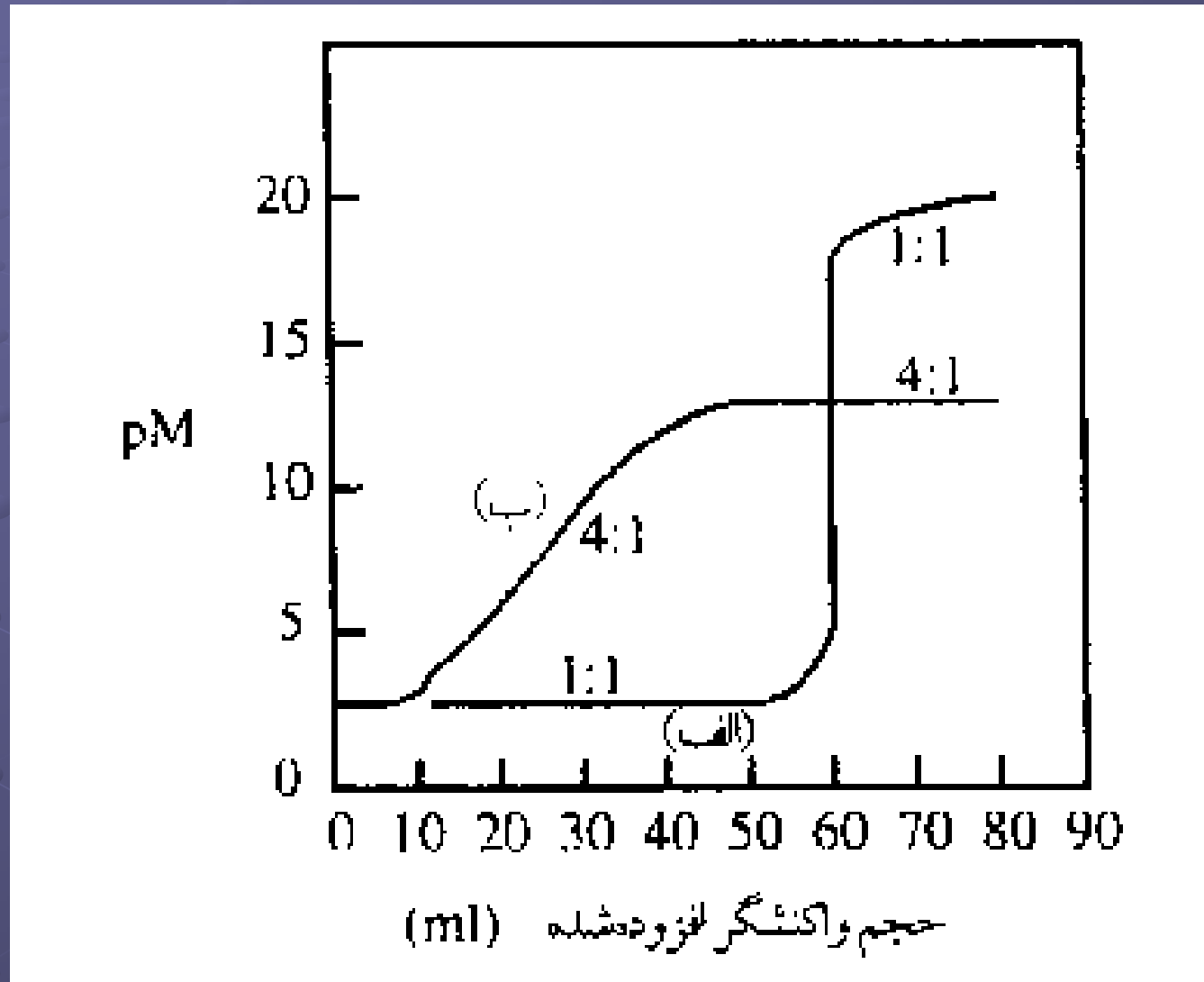
اساس کار ، انجام یک واکنش با استوکیومتری مشخص بین کاتیون و لیگند است. کمپلکس حاصل باید پایدار باشد.



مزایای لیگندهای کی لیت ساز بر لیگندهای یک دندانته ای:

- یک مرحله ای بودن واکنش
- پایداری بیشتر کی لیت ها
- جرم مولکولی بالای لیگندهای چند دندانته ای

استفاده از لیگندهای چند دندانه ای باعث می شود که میزان جهش نمودار تیتراسیون در حوالی نقطه هم ارزی زیاد باشد.



## کاربرد کمپلکس های فلزی در وزن سنجی

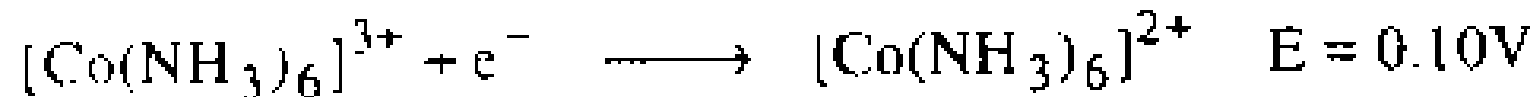
اساس کار ، انجام یک واکنش بین کاتیون و لیگند که استوکیومتری معلوم و محصولی نامحلول ایجاد کند.

- چول وزن مولکولی رسوب حاصل نسبت به کاتیون زیاد است ، مقادیر کم یون فلزی نیز می تواند رسوب زیادی تولید کند.

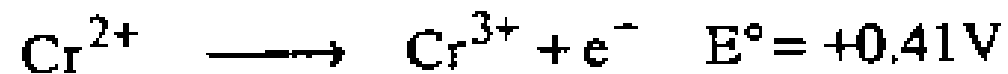
فرمول	واکنشگر کمپلکس دهنده	یون فلزی که برآورد می شود
$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$	DMG	$\text{Ni}^{2+}$
$\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$	oxine	$\text{Mg}^{2+}$
$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$	آنتریلینک اسید	$\text{Cu}^{2+}$
$\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}]_2$	کایفرون	$\text{Cu}^{2+}$
$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$	سائیسین آنوکسید	$\text{Cu}^{2+}$
$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	کوبینالینک اسید	$\text{Cu}^{2+}$
$\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}]_3$	کایفرون	$\text{Fe}^{3+}$

کاربرد کمپلکس های فلزی در پایدار سازی حالت های اکسایش

مثال ۱



مثال ۲



ناپایدار

پایدار



فلز	حالت اکسایش غیر عادی	پایدار شده در کمپلکس
$[V(CO)_6]$	0	V
$[V(CO)_6]^-$	-1	V
$[V(o-phen)_3]^+$	+1	V
$[Cr(CO)_6]$	0	Cr
$[Mo(CO)_5I]^-$	0	Mo
$[Mn(R-CN)_6]^+$	+1	Mn
$[Fe(CO)_4(PPh_3)]$	0	Fe
$[Fe(CO)_5]$	0	Fe
$[Co(CO)_3(NO)]$	0	Co
$[Ni(CN)_4]^{4-}$	0	Ni
$[Ni(PF_3)_4]$	0	Ni

## کاربرد کمپلکس های فلزی در جداسازی فلزات

اگر یک لیگند با دو کاتیون فلزی ، دو کمپلکس با انحلال پذیری متفاوت بسازد ، می توان از واکنش مزبور برای جداسازی دو کاتیون استفاده کرد.

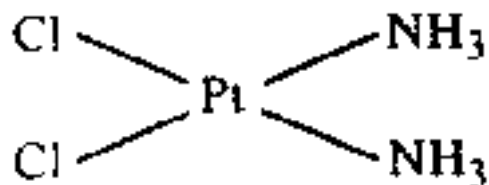
## کاربرد کمپلکس های فلزی در مسمومیت های غذایی

- برای مسمومیت با سرب به فرد محلول  $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$  می دهند.

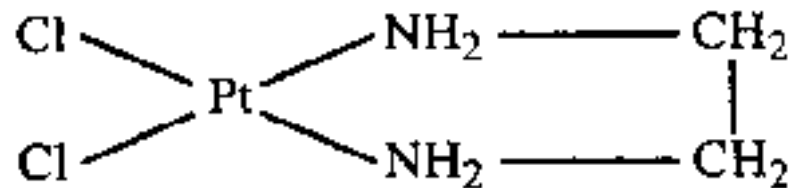


## کاربرد کمپلکس های فلزی در درمان تومورها

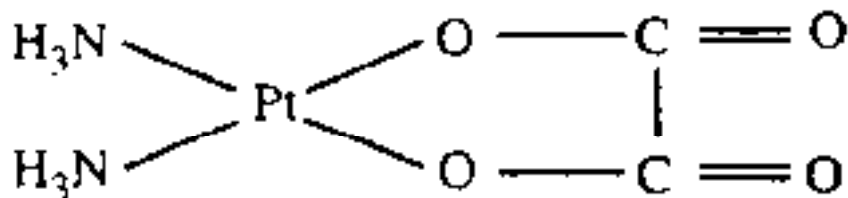
کمپلکس های ضد تومور پلاتین:



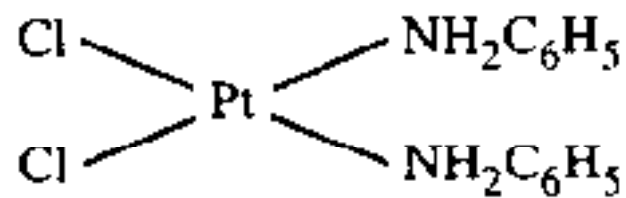
سیس-دی آمین دی کلرو پلاتین (II)



دی کلر اتیلن دی آمین و پلاتین (II)



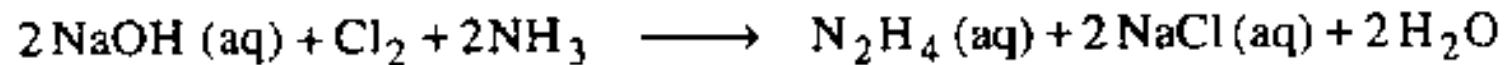
دی آمین اگزالاتو پلاتین (II)



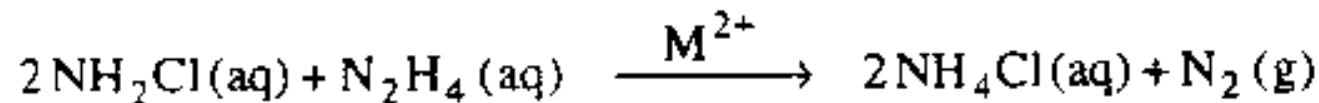
دی کلرودی فنیل آمین پلاتین (II)

## فرآیند راشیگ

از این فرآیند برای تولید هیدرازین با واکنش گرهای  $\text{Cl}_2$ ،  $\text{NaOH}$  و  $\text{NH}_3$  استفاده می شود.



این واکنش منجر به تشکیل ماده واسطه کلرآمین ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) می شود که در یک واکنش جانبی شرکت می کند.

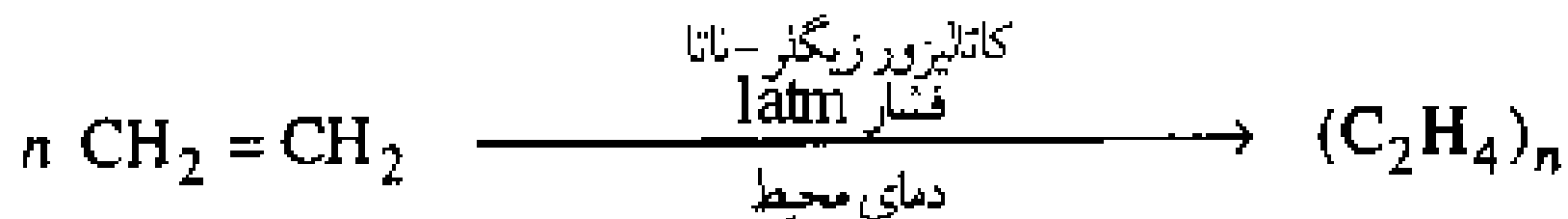


این واکنش جانبی که باعث کاهش بهره  $\text{N}_2\text{H}_4$  می شود، با حضور یون های فلزی سنگین نظیر  $\text{Cu}^{2+}$  کاتالیز می شود.

مقدار اندکی پروتئین (ژلاتین، آلبومین یا چسب) به مخلوط واکنش افزوده می شود. مونکول پروتئین با یون های  $\text{Cu}^{2+}$  پیوندهایی قوی برقرار می کند و به آنها اجازه تأثیرگذاری بر واکنش جانبی نمی دهد.

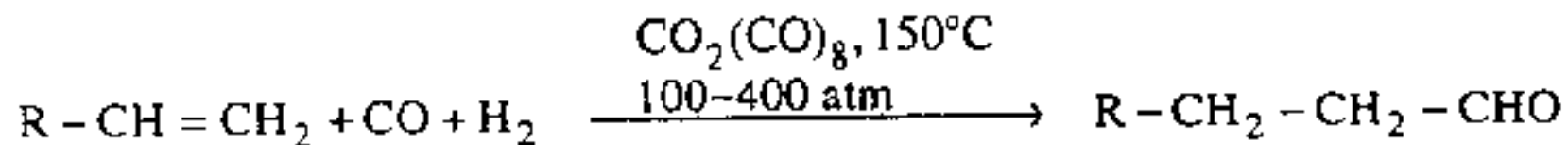
## کاتالیزورهای زیگلر-ناتا

مخلوط کمپلکس های تری آلکیل آلومینیم و تیتانیم تتراکلرید

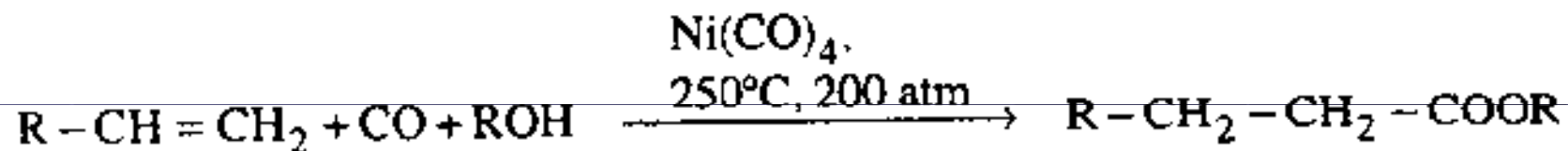


## کاربرد کمپلکس های فلزی در تبدیل آلکن ها

هیدروفرمیل دار شدن یا واکنش اکسو

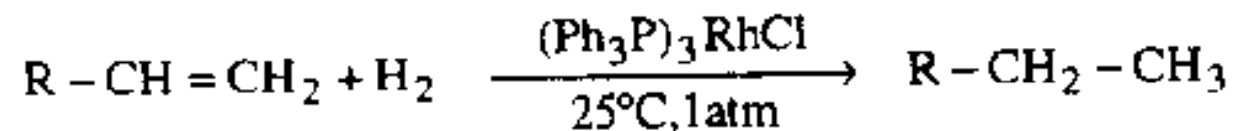


واکنش کربوکسیل دار شدن

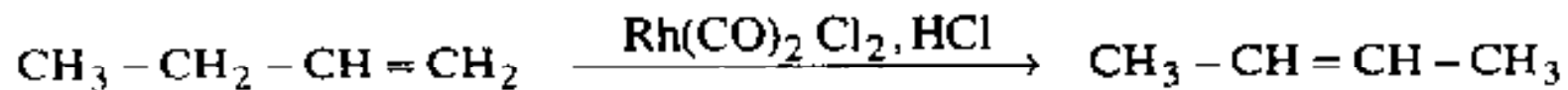


## کاربرد کمپلکس های فلزی در تبدیل آلکن ها

واکنش هیدروژن دار شدن



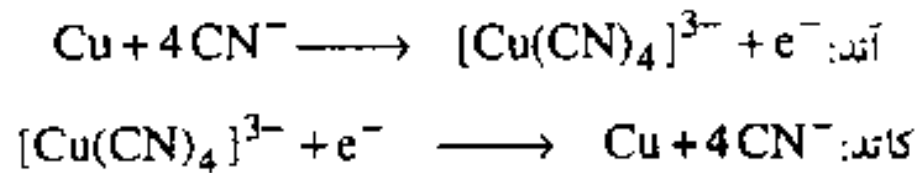
واکنش ایزومری شدن





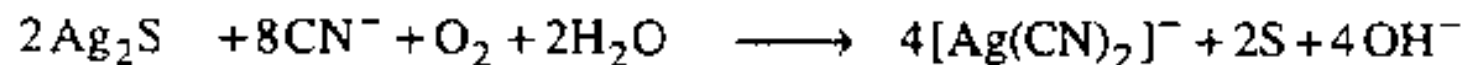
## کاربرد کمپلکس های فلزی در آبکاری فلزات

مس معمولاً از محلول حاوی  $\text{CN}^-$  روی اشیاء، آب فلزکاری می شود. در این فرایند، شینی که باید آبکاری شود در کاتد و فلز مس در آن قرار داده می شود.



## کاربرد کمپلکس های فلزی در متالورژی

استخراج نقره: فرایند مک آرتور-فارست. در فرایند سیانید برای استخراج نقره، از تشکیل کمپلکس سیانید نقره استفاده می شود.



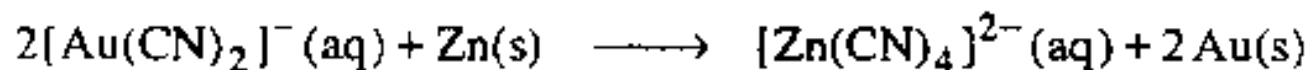
آرژانتیت



## استخراج طلا

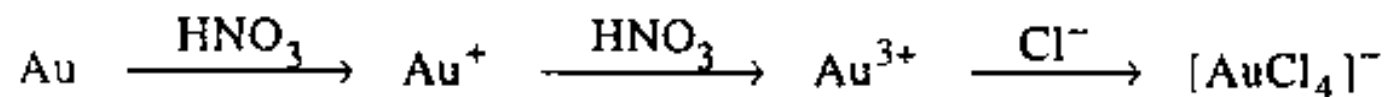


سپس این کمپلکس به کمک Zn کاهش می یابد تا طلا به دست آید:



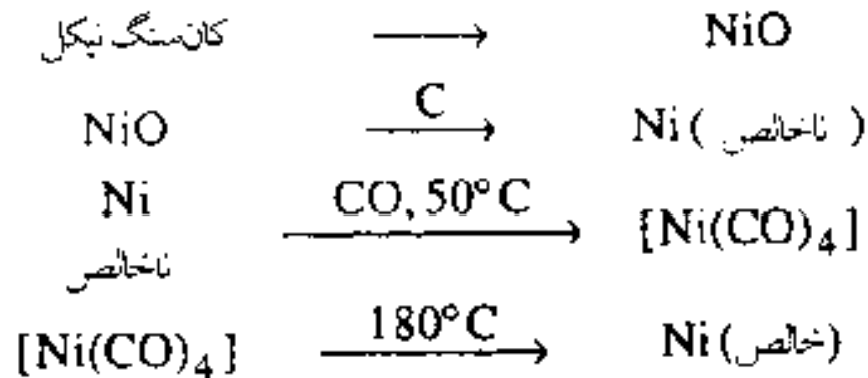
## کاربرد کمپلکس های فلزی در متالورژی

انحلال طلا در تیزاب سلطانی. طلا با اسیدهای معمولی واکنش نمی دهد ولی می تواند با تیزاب سلطانی ( $3\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ) واکنش دهد. تیزاب سلطانی باعث تشکیل کمپلکس  $\text{AuCl}_4^-$  از  $\text{Au(III)}$  شده به این ترتیب به انحلال طلا کمک می کند:



## کاربرد کمپلکس های فلزی در متالورژی

خالص سازی نیکل به روش موند. در متالورژی نیکل، این فلز از کاهش اکسید آن با کربن به دست می آید. سپس نیکل به دست آمده از طریق کمپلکس، خالص سازی می شود. به این ترتیب که ابتدا در اثر واکنش با CO به کمپلکس  $Ni(CO)_4$  فرار تبدیل می شود و سپس محصول کربونیلی تجزیه گرمایی می شود تا فلزی با خلوص 99.9% به دست آید:



## کاربرد کمپلکس های فلزی در کشاورزی

کمبود آهن در گیاه باعث زرد شدن برگ های آن شده، فوتوسنتز در آن تحت تأثیر قرار می گیرد. این بیماری را کلروز آهن می نامند. این بیماری در خاک های قلیایی شایع می شود. زیرا  $\text{Fe(III)}$  موجود در خاک به  $\text{Fe(OH)}_3$  تبدیل می شود که قابل حمل به سلول های گیاه نیست. حال اگر کمپلکس  $\text{Fe(III)-EDTA}$  به خاک افزوده شود، این بیماری از بین می رود.

## کاربرد کمپلکس های فلزی در کشاورزی

مقادیر ناچیز فلزها که به طور طبیعی در میوه جات، آب میوه ها و غیره وجود دارد، می تواند دیگر اجزای تشکیل دهنده ماده غذایی را اکسید کند و به فساد ماده غذایی منجر شود. برای جلوگیری از عمل اکسایدگی یون فلزی از کی لیت شدن یون فلزی استفاده می شود. برای مثال، اکسیدان  $\text{Cu}^{2+}$  را می توان به کمک یون سترات به کی لیت تبدیل کرد و فعالیت آن را از بین برد.

[www.salampnu.com](http://www.salampnu.com)

## سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

[www.salampnu.com](http://www.salampnu.com)