

شیمی آلی فلزی

منصور حامد پوری
داور محمدی بقاعی



مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف



مؤسسه انتشارات علمی
دانشگاه صنعتی شریف

شیمی آلی فلزی

تألیف منصور عابدینی، داور محمدی بقاعی
ناشر: مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف

چاپ اول: ۱۳۹۲

شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه

بها: ۱۴۰۰۰۰ ریال

حق چاپ برای مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف محفوظ است.

ISBN 978-964-208-076-2

شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۲۰۸-۰۷۶-۲

دفتر مرکزی: خیابان آزادی - دانشگاه صنعتی شریف تلفن: ۶۶۰۱۲۱۲۹-۶۶۱۶۴۰۷۲-۶۶۱۶۴۰۷۰

دفتر فروش: میدان انقلاب - خیابان شهید منیری جاوید (اردیبهشت) - ساختمان ۲۵۳ - طبقه چهارم - واحد ۴۰۲

تلفن: ۶۶۴۰۵۱۳۲-۶۶۹۶۷۸۹۶ پست الکترونیکی: publication@mehr.sharif.edu

یادداشت: واژه‌نامه.

یادداشت: کتابنامه.

موضوع: ترکیب‌های آلی فلزی.

شناسه افزودن: محمدی بقاعی، داور.

شناسه افزودن: دانشگاه صنعتی شریف، مؤسسه انتشارات علمی.

رده‌بندی کنگره: QD۲۱۱/ع۲ش۹

رده‌بندی دیویی: ۵۴۷/۰۵

شماره کتابشناسی ملی: ۳۱۳۵۳۷

موضوع: عابدینی، منصور.

عنوان و نام‌پدیدآور: شیمی آلی فلزی / منصور عابدینی، داور محمدی بقاعی.

مشخصات نشر: تهران: دانشگاه صنعتی شریف، مؤسسه انتشارات علمی ۱۳۹۲.

مشخصات ظاهری: ۲۵۲ ص: منصور، جنول.

شابک: 978-964-208-076-2

وضعیت فهرست نویسی: فیا.

به نام خدا

فهرست مطالب

هفت

پیشگفتار

۱	۱ مقدمه
۲	۱.۱ کمپلکس‌های ورنری
۶	۲.۱ اثر ترانس
۷	۳.۱ لیگاندهای نرم در برابر سخت
۸	۴.۱ نظریه میدان بلور
۱۳	۵.۱ نظریه میدان لیگاند
۱۵	۶.۱ تشکیل پیوند برگشتی
۱۹	۷.۱ اصل خنثایی بار الکتریکی
۲۰	۸.۱ انواع لیگاند
۲۳	مسائل
۲۵	۲ خواص عمومی کمپلکس‌های آلی فلزی
۲۵	۱.۲ قاعده ۱۸ الکترون
۲۹	۲.۲ محدودیت‌های قاعده ۱۸ الکترون
۳۱	۳.۲ عدد کوئوردیناسیون و شکل هندسی
۳۳	۴.۲ اثرهای کمپلکس شدن
۳۵	۵.۲ تفاوت بین فلزها
۳۷	مسائل

۳۹	۳ فلز آلکیل ها، آریل ها و هیدریدها و لیگاندهای σ الکترون ده وابسته
۳۹	۱.۳ آلکیل ها و آریل های فلز واسطه
۵۱	۲.۳ لیگاندهای σ - پیوند شده وابسته
۵۴	۳.۳ ساختار و پیوند در آلکیل ها و آریل های فلز
۵۹	۴.۳ کمپلکس های فلز هیدرید
۶۱	۵.۴ کمپلکس های سیگما
۶۳	مسائل

۶۵	۴ کمپلکس های کربنیل، فسفین، و واکنش های جانشینی لیگاند
۶۵	۱.۴ کمپلکس های فلز با NO، CS، RNC، CO
۷۴	۲.۴ فرکانس کشش CO و ساختار مولکولی
۷۹	۳.۴ سنتز کربنیل های فلز
۸۲	۴.۴ کربنیل های فلز خواص و ساختار
۹۰	۵.۴ فسفین ها به عنوان لیگاند
۹۴	۶.۴ جانشینی تفکیکی
۹۹	۷.۴ مکانیسم تجمعی
۱۰۶	مسائل

۱۱۳	۵ کمپلکس های لیگاندهای π - پیوند شده
۱۱۵	۱.۵ لیگاندهای π - الکترون ده زنجیری
۱۱۶	۲.۵ سنتز کمپلکس های اولفین، استیلن و π - آلکیل
۱۲۰	۳.۵ ساختار و پیوند در کمپلکس های اولفین، استیلن و π - آلکیل
۱۲۹	۴.۵ تشکیل پیوند با ۱، ۳ - بوتادی ان
۱۳۲	۵.۵ کمپلکس هایی که با لیگاندهای π - الکترون ده حلقوی تشکیل می شوند
۱۴۶	۶.۵ ساختار و پیوند در کمپلکس های η^5 - سیکلوپنتادی انیل
۱۵۴	مسائل

۱۵۹	۶ افزایش اکسایشی و حذف کاهشی
۱۶۲	۱.۶ افزایش همزمان
۱۶۴	۲.۶ واکنش های S_N2
۱۶۵	۳.۶ مکانیسم رادیکالی

۱۶۸	۴.۶ مکانیسم یونی
۱۷۱	۵.۶ حذف کاهشی
۱۷۷	۶.۶ جفت شدن اکسایشی و گسستگی کاهشی
۱۷۸	مسائل

۱۷۹	۷ واکنش جایگیری و واکنش حذفی
۱۸۰	۱.۷ واکنش جایگیری شامل CO
۱۸۵	۲.۷ جایگیری آلکن‌ها
۱۸۹	۳.۷ جایگیری SO_2
۱۹۰	۴.۷ واکنش‌های حذفی α ، β ، و γ
۱۹۲	مسائل

۱۹۵	۸ افزایش و ربایش هسته‌دوستی و الکترون‌دوستی
۱۹۷	۱.۸ افزایش هسته‌دوستی به CO
۱۹۹	۲.۸ افزایش هسته‌دوستی به لیگاندهای پلی‌ان و پلی‌انیل
۲۰۷	۳.۸ ربایش هسته‌دوستی در آلکیل‌ها
۲۰۷	۴.۸ ربایش الکترون‌دوستی گروه‌های آلکیل
۲۰۹	مسائل

۲۱۳	۹ کاتالیز و نقش ترکیبات آلی فلزی در پاره‌ای از صنایع شیمیایی
۲۱۳	۱.۹ مقدمه
۲۱۵	۲.۹ ایزومری شدن آلکن
۲۱۹	۳.۹ هیدروژن‌دار کردن آلکن
۲۲۳	۴.۹ هیدروژن‌دار کردن بی‌تقارن
۲۲۷	۵.۹ هیدروفرمیل‌دار کردن آلکن
۲۳۱	۶.۹ هیدروسیانیددار کردن بوتادی‌ان
۲۳۵	۷.۹ هیدروسلیل‌دار کردن
۲۳۷	۸.۹ کاتالیزگرهای بسپارش پروپیلن
۲۴۲	۹.۹ سنتز استیک‌اسید از متانول
۲۴۵	۱۰.۹ پلی‌اولفین‌ها
۲۴۷	مسائل

۲۵۳	۱۰ شناسایی ترکیبات آلی فلزی
۲۵۳	۱.۱۰ آنالیز شیمیایی
۲۵۴	۲.۱۰ جداسازی
۲۵۴	۳.۱۰ طیف‌بینی $^1\text{H NMR}$
۲۵۹	۴.۱۰ طیف‌بینی $^{13}\text{C NMR}$
۲۶۱	۵.۱۰ طیف‌بینی $^{31}\text{P NMR}$
۲۶۲	۶.۱۰ NMR دینامیک در ترکیبات آلی فلزی
۲۶۹	۷.۱۰ انتقال اسپین اشباع
۲۷۱	۸.۱۰ T_1
۲۷۶	۹.۱۰ اختلال ایزوتوپی رزونانس
۲۷۹	۱۰.۱۰ طیف‌بینی زیر قرمز
۲۸۲	۱۱.۱۰ بلورشناسی
۲۸۵	۱۲.۱۰ سایر روشها
۲۸۷	تمرینهای اضافی
۳۰۵	پاسخ تمرینهای اضافی
۳۳۵	مراجع
۳۳۷	واژه‌نامه انگلیسی - فارسی
۳۴۱	واژه‌نامه فارسی - انگلیسی

پیشگفتار

شیمی آلی فلزی در چند دهه گذشته توسعه چشمگیری داشته است و کارهای پژوهشی جالب توجهی در این زمینه صورت می گیرد و مجله های علمی اختصاصی معتبری هم در سطح بین المللی برای چاپ نتایج این پژوهش ها وجود دارند. تاریخ شیمی آلی فلزی شاهد بسیاری کشفیات غیرمنتظره بوده است. نخستین بار در سال ۱۸۲۷ ترکیبی با فرمول بندی $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ توسط زایس، یک داروساز دانمارکی، از واکنش اتانول با مخلوط KCl , PtCl_2 , PtCl_4 تهیه شد. سالهای بعد بررسی های ساختاری نشان داد که اتیلن از طریق پیوند دوگانه ای که دارد به پلاتین متصل است. توجیه نظری این نوع پیوند در سال های ۱۹۵۱ و ۱۹۵۳ توسط دوار، چات و دونکانسون صورت گرفته است. نخستین ترکیب آلی فلزی، $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ که پیوند سیگمای فلز - آلکیل دارد در سال ۱۸۹۹ توسط فرانکلند از حرارت دادن اتیل یدید و فلز روی به دست آمد. پس از آن در سال ۱۹۰۰ می توان به کشف واکنشگرهای گرینیار، RMgX ، اشاره کرد که تهیه و جابه جا کردن آن ها نسبت به آلکیل های آتشگیر روی آسان تر است و به عنوان عوامل آلکیل دارکننده مورد استفاده هستند. در سال ۱۸۹۰ تتراکربنیل نیکل به طور اتفاقی توسط موند کشف شد که زمینه را برای توسعه کربنیل های فلزهای واسطه فراهم کرد. از کشف های مهم دیگر می توان تهیه اتفاقی فروسن را در سال ۱۹۵۱ و فرایند زیگلر را در سال ۱۹۵۳ نام برد. فروسن $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ، توسط پائولسون و کیلی از اکسایش سیکلوپنتادی انیل منیزیم بر مید با فریک کلرید به دست آمد و ساختار پیشه های آن ها برای این ترکیب شامل پیوند سیگمای آهن - سیکلوپنتادی انیل بود که بعداً به دنبال بررسی های ساختاری توسط ویلکینسون و فیشر به صورت یک ترکیب ساندویچی از Fe ، اصلاح شد. کشف فروسن به نوبه خود منشاء توسعه شیمی متالوسن ها بوده است. کشف فرایند زیگلر مربوط به تبدیل اتیلن به پلی اتیلن با استفاده از کاتالیزگری متشکل از TiCl_4 و AlEt_3 که در اتوکلاو صورت می گرفت، موفقیت بزرگی به شمار می آمد زیرا پیش از آن فقط توانسته بودند اتیلن را در شرایط سخت فشار (بیش از ۱۰۰۰ اتمسفر) و دمای بالاتر از 200°C به صورت بسیار در آورند که به علت شاخه دار بودن محصول کاربرد صنعتی نداشت. ناتا در میلان ایتالیا با به کار بردن فرایند زیگلر توانست بسیار

تک‌آرایش پروپیلن را تهیه کند که امروزه کاربرد گسترده‌ای دارد. یکی دیگر از فرایندهای مهم، فرایند واکر برای تبدیل اتیلن به استالدهید است. در این جا بر شمردن این نمونه‌ها برای نشان دادن اهمیت شیمی ترکیبات آلی فلزی و در نتیجه آموزش آن در دانشگاه کفایت می‌کند.

کتاب شیمی آلی فلزی برای استفاده دانشجویان سال آخر دوره کارشناسی شیمی و دانشجویان دوره کارشناسی ارشد نوشته شده است و مطابق برنامه‌های مصوب برای این دوره‌ها است. ویرایش سوم این کتاب که با تجدیدنظر کامل ارائه می‌شود شامل ده فصل زیر عنوان‌های، (۱) مقدمه، (۲) خواص عمومی کمپلکس‌های آلی فلزی، (۳) فلز آلکیل‌ها، آریل‌ها، و هیدریدها و لیگاندهای سیگما الکترونده وابسته، (۴) کمپلکس‌های کربنیل، فسفین و واکنش‌های جانشینی لیگاند، (۵) کمپلکس‌های لیگاندی π - پیوند شده، (۶) افزایش اکسایشی و حذف کاهشی، (۷) واکنش جایگیری و واکنش حذفی، (۸) افزایش و ربایش هسته‌دوستی و الکترون‌دوستی، (۹) کاتالیز و نقش ترکیبات آلی فلزی در پاره‌ای از صنایع شیمیایی، و (۱۰) شناسایی ترکیبات آلی فلزی است که انتظار می‌رود از لحاظ شیوه آموزش نسبت به چاپ قبلی این کتاب مطلوب‌تر باشد. در این تجدیدنظر در جای جای فصل‌های کتاب مطالب تازه‌ای اضافه شده و پاره‌ای از مطالب کتاب قبلی هم حذف شده است. در پایان هر فصل تعدادی تمرین و حل آن‌ها ارائه شده است، پایان کتاب هم تعدادی تمرین اضافی دارد تا دانشجویان با مفاهیم شیمی آلی فلزی از دید یک شیمیدان معدنی آشنایی بیشتری پیدا کنند. امید است ویرایش جدید مورد استفاده علاقه‌مندان علم شیمی قرار گیرد. در پایان از همکاری صمیمانه مسئولان محترم مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف که امکان چاپ این کتاب را فراهم کردند تشکر می‌کنیم.

منصور عابدینی - داور م. بقاعی

بهار ۱۳۹۲