

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه حکیم سبزواری

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی گرایش شیمی معدنی

بررسی خواص نانوساختاری ترکیبات $\text{Fe}(\text{C}_5\text{X}_5)_2$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$) با استفاده از

نظریه تابعی چگالی

استاد راهنما:

دکتر رضا طیبی

استاد مشاور:

دکتر حسین اصغر رهنمای علی آباد

پژوهشگر:

معصومه برومند خلیلی

پائیز ۱۳۹۲



دانشگاه گیلان

شماره :

تاریخ :

بسمه تعالی

صورت جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

با تلاوت آیاتی چند از کلام ا... مجید جلسه دفاع از پایان نامه خانم معصومه برومند خلیلی دانشجوی رشته شیمی معدنی با عنوان بررسی خواص نانوساختاری ترکیبات $Fe(C_6X_6)_2 (X=H, F)$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی در ساعت ۱۳:۰۰ روز دوشنبه مورخ ۹۲/۸/۲۰ در محل دانشکده علوم پایه اتاق ۲۴۳ تشکیل گردید.

پس از استماع گزارش ارائه شده توسط دانشجو و استاد راهنما هیأت داوران و حاضران سنوالاتی را مطرح و خانم معصومه برومند خلیلی به دفاع از موضوع پرداخت و به سئوالات آنها پاسخ گفت. سپس پایان نامه توسط هیأت داوران مورد ارزشیابی قرار گرفت و نمره ۱۹/۲۵ برابر درجه عالی برای آن تعیین گردید. به این ترتیب ضمن تصویب پایان نامه مزبور از این تاریخ خانم معصومه برومند خلیلی به عنوان کارشناس ارشد در رشته شیمی معدنی شناخته می شود.

ردیف	نام و نام خانوادگی	سمت	امضا
۱	دکتر رضا طیبی	استاد راهنما	
۲	دکتر حسین اصغر رهنمای علی آباد	استاد مشاور	
۳	دکتر سیروس سالمی	استاد داور	
۴	دکتر بیترا خیرآبادی	نماینده تحصیلات تکمیلی	

رئیس هیأت داوران و اعضای مدیر گروه

دکتر اسماعیل رضایی سرشت



دانشگاه حکیم سبزواری

شماره :

تاریخ :

سوگند نامه دانش آموختگان دانشگاه حکیم سبزواری

کزین برتر اندیشه بر نگذرد

به نام خداوند جان و خرد

اینک که به خواست آفریدگار پاک، کوشش خویش و بهره‌گیری از دانش استادان و سرمایه‌های مادی و معنوی این مرز و بوم، توشه‌ای از دانش و خرد گرد آورده‌ام، در پیشگاه خداوند بزرگ سوگند یاد می‌کنم که در به کارگیری دانش خویش، همواره بر راه راست و درست گام بردارم. خداوند بزرگ، شما شاهدان، دانشجویان و دیگر حاضران را به عنوان داورانی امین گواه می‌گیرم که از همه دانش و توان خود برای گسترش مرزهای دانش بهره‌گیرم و از هیچ کوششی برای تبدیل جهان به جایی بهتر برای زیستن، دریغ نوزم. پیمان می‌بندم که همواره کرامت انسانی را در نظر داشته باشم و ممنوعان خود را در هر زمان و مکان تا سر حد امکان یاری دهم. سوگند می‌خورم که در بکارگیری دانش خویش به کاری که با راه و رسم انسانی، آیین پرهیزگاری، شرافت و اصول اخلاقی برخاسته از ادیان بزرگ الهی، به ویژه دین مبین اسلام، مبادینت دارد، دست نیازم. همچنین در سایه اصول جهان شمول انسانی و اسلامی، پیمان می‌بندم از هیچ کوششی برای آبادانی و سرافرازی میهن و هم میهنانم فروگذاری نکنم و خداوند بزرگ را به یاری طلبم تا همواره در پیشگاه او و در برابر وجدان بیدار خویش و ملت سرافراز، بر این پیمان تا ابد استوار بمانم.

نام و نام خانوادگی وامضای دانشجو

معصومه برومند خلیلی



دانشگاه حکیم سبزواری

بسمه تعالی

تأییدیه صحت و اصالت نتایج

اینجانب معصومه برومند خلیلی به شماره دانشجویی ۹۰۱۳۹۴۱۰۸۸ رشته شیمی معدنی مقطع تحصیلی کارشناسی ارشد

تأیید می‌نمایم که کلیه نتایج این پایان‌نامه حاصل کار اینجانب و بدون هرگونه دخل و تصرف و موارد نسخه‌برداری شده از آثار دیگران را با ذکر کامل مشخصات منبع ذکر کرده‌ام در صورت اثبات خلاف مندرجات فوق به تشخیص دانشگاه مطابق با ضوابط و مقررات حاکم (قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان). قانون ترجمه و تکثیر کتب و نشریات و آثار صوتی ضوابط و مقررات آموزشی پژوهشی و انضباطی ...) با اینجانب رفتار خواهد شد و حق هرگونه اعتراض در خصوص احقاق حقوق مکتسب و تشخیص و تعیین تخلف و مجازات را از خویش سلب می‌نمایم . در ضمن مسئولیت هرگونه پاسخگویی به اشخاص اعم از حقیقی و حقوقی و مراجع ذی صلاح (اعم از اداری و قضایی) به عهده اینجانب خواهد بود و دانشگاه هیچ گونه مسئولیتی در این خصوص نخواهد داشت .

نام و نام خانوادگی: معصومه برومند خلیلی



دانشگاه حکیم سنزوری

مجوز بهره برداری از پایان نامه

بهره برداری از این پایان نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که توسط استاد راهنما به شرح زیر تعیین می شود بلامانع است:

- بهره برداری از این پایان نامه برای همگان بلامانع است
- بهره برداری از این پایان نامه با أخذ مجوز از استاد راهنما بلامانع است
- بهره برداری از این پایان نامه تا تاریخ ممنوع است.

استاد راهنما : دکتر رضا طیبی

تقدیم به:

ساحت مقدس امام رضا علیه السلام

و

مادرم، همه هستیم

پدرم، دلخوشی همیشگیم

همسرم، پناه خستگیم و امید بودنم!

سپاس

الهی بیزارم از آن طاعتی که مرا به عجب آورد و بنده ی آن معصیتیم که مرا به عذر آورد. الهی مکش این چراغ افروخته را و مسوز این دل سوخته را و مدر این پرده دوخته را و مران این بنده آموخته را .

با علم اگر عمل برابر گردد
مغرور مشو بخود که خوانی ورقی
کام دو جهان تورا میسر گردد
زان روز حذر کن که ورق برگردد

در راستای انجام این پژوهش، مورد عنایت بزرگوارانی بوده‌ام که بر خود لازم می‌دانم مراتب قدردانی خود را نسبت به آنها ابراز نمایم.

باخالصانه‌ترین مراتب تقدیر و تشکر و آرزوی توفیق و سلامتی روزافزون برای:
اساتید ارجمند راهنما و مشاور، آقایان دکتر طیبی و دکتر رهنمای علی‌آباد که همواره در طی این پژوهش دانش و تجربیات ارزنده خویش را جهت به سرانجام رسیدن این پژوهش در اختیار اینجانب قرار دادند، و همه دوستان عزیزم به ویژه سرکارخانم میرشکاری که صمیمانه مرادر مراحل زندگییم همراهی نموده است.

فصل اول: آشنایی با ترکیبات آلی فلزی

۲	۱-۱ مقدمه.....
۲	۱-۱-۱ تاریخچه شیمی آلی فلزی.....
۴	۱-۱-۲ خواص ترکیبات آلی فلزی.....
۴	۱-۱-۳ طبقه بندی ترکیبات آلی فلزی.....
۵	۱-۱-۴ پیوندهای دو-الکترونی کووالان.....
۶	۱-۱-۵ انرژیهای پیوندی.....
۶	۱-۱-۶ تشکیل پیوند چندتایی با کربن.....
۶	۱-۱-۷ کمپلکسهای محتوی هیدروکربنهای سیر نشده.....
۷	۱-۱-۸ پایداری ترکیبات آلی فلزی.....
۷	۱-۸-۱-۱ پایداری حرارتی.....
۷	۱-۸-۱-۲ پایداری در برابر اکسایش.....
۸	۱-۸-۱-۳ پایداری در برابر آبکافت.....
۸	۱-۱-۹ ترموشیمی ترکیبات آلی فلزی.....
۹	۱-۱-۱۰ طیفهای الکترونی کمپلکسهای فلزات واسطه.....

فصل دوم: فروسن

۱۱	۱-۲ برخی از ویژگیهای فروسن و مشتقاتش.....
۱۴	۱-۱-۲ نامگذاری.....
۱۴	۱-۲-۲ قاعده عدد اتمی مؤثر یا قاعده ۱۸-الکترون.....
۱۶	۱-۲-۳ π -کمپلکس.....
۱۶	۱-۲-۴ کمپلکس تشکیل شده با η^5 -سیکلوپنتادی انیل.....
۲۰	۱-۲-۵ ایزومری.....
۲۶	۱-۲-۶ چگونگی تشکیل پیوند در فروسن.....
۳۱	۱-۲-۷ خصوصیت آروماتیکی لیگاندهای حلقه‌ای در کمپلکسهای فلزات واسطه.....
۳۳	۱-۲-۸ تهیه فروسن.....
۳۵	۱-۲-۹ برخی از واکنشهای ویژه فروسن.....
۳۵	۱-۲-۹-۱ آسیل دار و آلکیل دار کردن به روش فریدل-کرافتس و واکنشهای مربوطه.....

- ۲-۹-۱-۲ نیترودار کردن و هالوژن دار کردن فروسن..... ۳۷
- ۲-۹-۱-۳ فلزدار کردن فروسن..... ۳۷
- ۲-۹-۱-۴ اثر متقابل اتم آهن و گروه‌های استخلافی حلقه، پایدار شدن یون α -کربونیوم..... ۳۹
- ۲-۹-۱-۵ پروتون دار کردن..... ۴۰
- ۲-۹-۱-۶ اکسایش..... ۴۰
- ۲-۹-۱-۷ کاهش..... ۴۱
- ۲-۹-۱-۸ تعدادی از مشتقات فروسن..... ۴۱
- ۲-۹-۱-۹ هگزا فروسنیل بنزن..... ۴۲
- ۲-۹-۱-۱۰ باکی فروسنها..... ۴۲
- ۲-۱۰-۱ کاربردهای فروسن و مشتقات آن..... ۴۴
- ۲-۲ فناوری نانو..... ۴۵
- ۲-۳ شبکه بلوری..... ۴۷
- ۲-۳-۱ تعداد اتم‌ها در هر سلول واحد..... ۴۸
- ۲-۳-۲ ساختار کریستالی مکعب ساده یا (SC)..... ۵۱

فصل سوم: روشهای محاسباتی

- ۳-۱ شیمی و کوانتوم..... ۵۴
- ۳-۲ مکانیک مولکولی..... ۵۷
- ۳-۳ روش‌های ساختار الکترونی (مکانیک کوانتومی)..... ۵۷
- ۳-۴ روشهای محاسبه ساختار نواری..... ۵۹
- ۳-۴-۱ سیستمهای بس ذره‌ای..... ۵۹
- ۳-۴-۲ تقریب بورن-اپنهایمر..... ۵۹
- ۳-۴-۳ تقریب هارتتری و هارتتری-فوک..... ۶۱
- ۳-۴-۴ مدل توماس-فرمی..... ۶۵
- ۳-۴-۵ نظریه تابعی چگالی..... ۶۵
- ۳-۴-۶ قضایای هوهنبرگ-کوهن..... ۶۷
- ۳-۴-۷ معادلات کوهن-شم..... ۶۸
- ۳-۴-۸ تابع همبستگی-تبادلی..... ۶۹
- ۳-۴-۹ تقریب چگالی موضعی..... ۶۹
- ۳-۴-۱۰ تقریب شیب تعمیم یافته..... ۷۱

۷۱۱۱-۴-۳ مقدمه‌ای بر خواص اپتیکی مواد
۷۳۱-۱۱-۴-۳ تابع دی الکتریک
۷۶۲-۱۱-۴-۳ طیف اتلاف انرژی الکترون

فصل چهارم: نتایج حاصل از محاسبات و تحلیل داده‌ها

۷۹۱-۴ مقدمه‌ای بر نتایج
۸۲۲-۴ بهینه‌سازی حجم
۸۶۳-۴ چگالی الکترونی
۸۹۴-۴ چگالی حالت‌های کلی و جزئی
۹۹۵-۴ خواص اپتیکی
۹۹۱-۵-۴ تابع دی الکتریک
۱۰۳۳-۵-۴ طیف اتلاف انرژی الکترون
۱۰۴۴-۵-۴ قاعده جمع نوسانگر
۱۰۶نتیجه‌گیری
۱۰۸منابع

فهرست جداول

صفحه	عناوین
۱۲	جدول (۱-۲): برخی از ویژگیهای فروسن.....
۲۱	جدول (۲-۲): مقدار انرژی سه ساختار ایزومری بر حسب واحد هارتری.....
۲۲	جدول (۳-۲): انرژی بهینه دو کانفورمر متقابل و نامتقابل فروسن بر حسب هارتری.....
۵۰	جدول (۴-۲): ارتباط پارامترهای شبکه و نمای سلول واحد برای هفت سیستم بلوری.....
۵۱	جدول (۵-۲): ساختار کریستالی مکعب ساده
۸۲	جدول (۱-۴): شعاع کره‌های مافین تین اختیار شده برای انجام محاسبات حاضر.....
۸۳	جدول (۲-۴): پارامترهای شبکه بلوری فروسن در فاز مونوکلینیک.....
۸۳	جدول (۳-۴): پارامترهای ساختاری حاصل از بهینه‌سازی برای چهار ساختار مورد نظر در کد Wien2K.....
۸۶	جدول (۴-۴): مقادیر انرژی پایداری حاصل از کدهای محاسباتی گوسین و Wien2K.....
۸۹	جدول (۵-۴): گاف نواری و گاف اپتیکی محاسبه شده بر حسب الکترون ولت.....
۱۰۰	جدول (۶-۴): انرژی دو پیک اصلی موجود در نمودارهای مربوط به محاسبات اپتیکی.....

فهرست اشکال

صفحه

عناوین

- شکل (۱-۲): ساختار پیشنهادی کیلی و پائسون برای مولکول $C_{10}H_{10}Fe$ ۱۳
- شکل (۲-۲): ساختار فروسن بصورت فرم ساندویچی ۱۴
- شکل (۳-۲): محاسبه قاعده ۱۸-الکترونی به دو روش برای مولکول فروسن ۱۵
- شکل (۴-۲): انواع برهمکنش ممکن بین فلز و لیگاند ۱۶
- شکل (۵-۲): انواع پیوند لیگاند π -سیکلوپنتادی انیل با فلز ۱۷
- شکل (۶-۲): مولکول فروسن در دو صورتبند متقابل و نامتقابل ۱۸
- شکل (۷-۲): ساختارهای ساندویچی با حلقه‌های غیرموازی ۱۹
- شکل (۸-۲): یون ساندویچی و سه طبقه $Ni_2(CP)_3^+$ با سه حلقه موازی ۲۰
- شکل (۹-۲): ایزومرهای ممکن برای ترکیب ساندویچی $(C_{10}H_{10})Fe$ ۲۱
- شکل (۱۰-۲): $(a_1$ و $a_2)$ ساختارهای بهینه کانفورمر متقابل فروسن. $(b_1$ و $b_2)$ ساختارهای بهینه کانفورمر نامتقابل فروسن در فضای سه بعدی ۲۱
- شکل (۱۱-۲): نمایش کاهش ناپذیر اوربیتالی در گروه نقطه‌ای D_{5d} و D_{5h} برای مولکول فروسن ۲۲
- شکل (۱۲-۲): شکاف انرژی LUMO-HOMO دو کانفورمر متقابل و نامتقابل فروسن ۲۳
- شکل (۱۳-۲): ارتعاشات پیچشی بین دو کانفورمر متقابل و نامتقابل فروسن ۲۴
- شکل (۱۴-۲): (a) اسکن انرژی پتانسیل به روش چرخش حلقه‌های CP حول محور مرکزی با زاویه دوجهی برای کانفورمرهای متقابل و نامتقابل مولکول فروسن و (b) زاویه دوجهی مورد استفاده ۲۵
- شکل (۱۵-۲): همپوشانی اوربیتالهای p حلقه CP و تشکیل اوربیتالهای جدید با تقارنهای خاص ۲۶
- شکل (۱۶-۲): همپوشانی اوربیتالهای مولکولی هم تقارن حلقه‌های CP ۲۷
- شکل (۱۷-۲): همپوشانی اوربیتالهای حاصل از همپوشانی حلقه‌ها با اوربیتال هم تقارن خود از فلز ۲۷
- شکل (۱۸-۲): دیاگرام اوربیتال مولکولی فروسن به فرم متقابل با تقارن D_{5h} ۲۸
- شکل (۱۹-۲): دیاگرام اوربیتالهای مولکولی فروسن به فرم نامتقابل با تقارن D_{5d} ۳۰
- شکل (۲۰-۲): تعداد الکترونهای π در چند سیستم آروماتیک ۳۱
- شکل (۲۱-۲): چرخش الکترونهای π در مولکول فروسن. (a) از بالا و (b) از پهلو ۳۲
- شکل (۲۲-۲): مکانیسم واکنش استخلافی الکتروندوستی در فروسن ۳۳
- شکل (۲۳-۲): فلزدار شدن فروسن و کاربرد این ترکیب فلزدار به عنوان ماده اولیه فعال برای محصولات دیگر ۳۸

- شکل (۲-۲۴): (a) تأثیر متقابل بین حلقه و کربن α , (b) تأثیر متقابل بین حلقه و اوربیتالهای فلز و (c) تشکیل ساختمان آگرو-سیکلیک پایدار..... ۳۹
- شکل (۲-۲۵): مشتقات فروسن (a) بیس ایندیل آهن (b) بیس فلورنیل آهن (c) آزا فروسن $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})$ و $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-P}_5)$ (d) ۴۱
- شکل (۲-۲۶): هگزا فروسنیل بنزن..... ۴۲
- شکل (۲-۲۷): شمایی از باکی فروسنها..... ۴۳
- شکل (۲-۲۸): شکل هندسی سلول واحد و ۶ پارامتر شبکه..... ۴۹
- شکل (۲-۲۹): ساختار بلوری فروسن در فاز مونوکلینیک با گروه فضایی $P2_1/a$ ۵۰
- شکل (۲-۳۰): فروسن در فاز مکعبی با گروه فضایی P..... ۵۲
- شکل (۳-۱): چرخه خودسازگار در کدهای محاسباتی..... ۶۴
- شکل (۳-۲): چرخه محاسباتی در کد Wien2K ۶۴
- شکل (۳-۳): شمایی از تقریب چگالی موضعی..... ۷۰
- شکل (۳-۴): نحوه چینش الکترونها را در لایه‌های اطراف هسته اتم..... ۷۳
- شکل (۳-۵): چگونگی پلاریزه شدن مواد در قسمت حقیقی تابع دی الکتریک..... ۷۴
- شکل (۴-۱): نمودارهای بهینه‌سازی (انرژی تابعی از حجم شبکه)..... ۸۴
- شکل (۴-۲): (a) ساختار شبکه فروسن، (b, c) شکل مولکولی $\text{Fe}(\text{CP})_2$ با تقارن D_{5d} , (d) $\text{Fe}(\text{CP-F})_2$ با تقارن C_i , (e) $\text{Fe}(\text{CP-F}_3)_2$ با تقارن S_2 و (f) $\text{Fe}(\text{CP-F}_5)_2$ با تقارن D_{5d} ۸۵
- شکل (۴-۳): چگالی ابر الکترونی در دو ساختار به ترتیب از راست به چپ $\text{Fe}(\text{CP})_2$ و TiC..... ۸۷
- شکل (۴-۴): چگالی ابر الکترونی چهار ساختار $\text{Fe}(\text{CP})_2$, $\text{Fe}(\text{CP-F})_2$ و $\text{Fe}(\text{CP-F}_3)_2$ ۸۷
- شکل (۴-۵): توزیع بار در (a) فروسن (b) دی فلوئورو فروسن (c) هگزا فلوئورو فروسن (d) دکا فلوئورو فروسن..... ۸۸
- شکل (۴-۶): چگالی حالت کل محاسبه شده برای ۴ ترکیب مورد نظر..... ۹۰
- شکل (۴-۷): بر همکنش کولنی..... ۹۱
- شکل (۴-۸): اثر میدان بلوری..... ۹۲
- شکل (۴-۹): چگالی حالت کل برای F-total و H-total..... ۹۴
- شکل (۴-۱۰): چگالی حالت محاسبه شده برای Fe و C در چهار ترکیب مورد نظر..... ۹۴
- شکل (۴-۱۱): چگالی حالتها برای دو ترکیب $\text{Fe}(\text{CP})_2$ و $\text{Fe}(\text{CP-F})_2$ ۹۶
- شکل (۴-۱۲): چگالی حالتها برای دو ترکیب $\text{Fe}(\text{CP-F}_3)_2$ و $\text{Fe}(\text{CP-F}_5)_2$ ۹۷
- شکل (۴-۱۳): برشی از دیگرام اوربیتال مولکولی فروسن با دو احتمال انتقال از نوار ظرفیت به نوار رسانش..... ۹۸
- شکل (۴-۱۴): $\epsilon_1(\omega)$ قسمت حقیقی و $\epsilon_2(\omega)$ قسمت موهومی تابع دی الکتریک..... ۱۰۲
- شکل (۴-۱۵): طیف اتلاف انرژی الکترون برای چهار ترکیب مورد نظر..... ۱۰۳
- شکل (۴-۱۶): قاعده جمع نوسانگر برای چهار ترکیب مورد نظر..... ۱۰۵

فصل اول

آشنایی با ترکیبات آلی فلزی

۱-۱ مقدمه

شیمی آلی فلزی^۱، شیمی ترکیباتی است که حداقل یک پیوند کربن-فلز داشته (M-C) و شامل فلزات واقعی و شبه فلزات از قبیل B, As, Si و فلزات واسطه باشند. بنابراین این پیوند می تواند یک پیوند کووالانسی ساده باشد مانند پیوند در تترا اتیل سرب. یا یک پیوند داتیو باشد، مانند پیوند در فروسن یا حتی یونی باشد، مانند پیوند در اتیل سدیم. ترکیباتی که در آنها فلز از طریق اتمهایی مثل اکسیژن، نیتروژن و گوگرد به گروههای آلی متصل باشند، اگر چه ظاهر ترکیبات آلی را دارند، اما ترکیبات آلی فلزی نیستند، مثل آلکوکسیدها و یا ترکیبات کوئوردیناسیون استیل استوناتها که جزء اصلی توسط اکسیژن به سه فلز واسطه متصل است. وجه تمایز بین فلزات و غیرفلزات هم مشکل دیگری است. زیرا بور و سیلیسیم به عنوان غیر فلز شناخته شده اند، اما ترکیبات آلی بور و سیلیسیم، زیر عنوان ترکیبات آلی-فلزی بررسی می شوند (۱).

۱-۱-۱ تاریخچه شیمی آلی فلزی

اگر بخواهیم از کسی به عنوان یابنده شیمی آلی فلزی نام ببریم، قطعاً چنین فردی ادوارد فرانکلند^۲ (۱۸۹۹-۱۸۲۵)، کاشف هلیم، می باشد. نام آلی فلزی به ترکیباتی که دارای پیوندهای کربن-فلز می-باشند (برخلاف سایر ترکیبات آلی دارای فلز مانند سدیم اتوکسید)، توسط فرانکلند اطلاق گردید. اولین ترکیب آلی فلزی، در سال ۱۸۲۷ توسط یک داروساز دانمارکی به نام ویلیام زایس^۳، بوسیله واکنش اتانول با مخلوط PtCl_۴ و PtCl_۴ در مجاورت KCl تهیه شد. این تاریخ حدود چهل سال قبل

1. Organometallic Chemistry
2. Edward Frankland
3. William Zeis

از پیشنهاد جدول تناوبی عناصر توسط دمیتری ایوانویچ مندلیف^۴ بود. بنابراین، افتخار ساختن اولین ترکیب آلی فلزی برای ویلیام زایس است که در سال ۱۸۳۰ در مقاله ارائه شده به دانشگاه کپنهاک و به دنبال آن در مجلات شیمی روش تهیه و تجزیه دقیق آنچه را که امروز به عنوان نمک زایس $K[PtCl_3(C_2H_4)].H_2O$ شناخته شده است، گزارش نمود.

درحالیکه موضوع در حال توسعه بود، ترکیبات زیادی که دارای پیوند سیگما (σ) بین کربن و طبقه فزاینده‌ای از فلزات گروه اصلی می‌باشد، تهیه شد. امروزه ما می‌دانیم که ترکیبات فلزات واسطه دارای پیوند σ از آنالوگهای فلز گروه اصلی‌شان به مقدار قابل ملاحظه‌ای ناپایدارترند. پس از بدست آوردن نمک زایس، معدود گزارشهایی درباره تهیه آنچه که امروزه ترکیبات آلی فلزی دارای پیوند π نامیده شده‌اند، وجود داشت. در نیمه اول قرن بیستم بود که پیشتازان کار در آلمان یعنی هاین^۵ (درمورد کمپلکسهای آروماتیک)، هیبر^۶ (در مورد کربونیل‌های فلزی) و ریپ^۷ (در مورد کاتالیزور کربن مونوکسید و واکنشهای الکین) اساس توسعه این ترکیبات را پایه‌گذاری نمودند.

با وجود این کشف فروسن در سال ۱۹۵۱ به عنوان نشانه‌ای از طلوعی جدید در شیمی فلزات واسطه می‌باشد. به دنبال آن فعالیت تحقیقاتی وسیع در ترکیبات آلی فلزات واسطه ادامه یافت تفسیر ساختار ساندویچی فروسن و پیوند موجود در کمپلکسهای الکنی بر اساس مدل دی وار-کات^۸ بطور موفقیت‌آمیز انجام گردید. شناخت ساختمان مولکولی فروسن، راه تحقیق را برای زمینه‌ای با تنوع غیرقابل پیش‌بینی هموار کرد، که اهمیت بسزایی در درک ما از پیوندهای شیمیایی داشته است.

پیشرفتهای مهم در کاتالیزور که کاربرد صنعتی اصلی شیمی ترکیبات آلی فلزات واسطه است، عبارت از هیدروژن-فرمیل‌دار کردن (۱۹۳۸)، پلیمر شدن الکنها با استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتا^۹ (۱۹۵۰)، فرایند واکر^{۱۰} (۱۹۵۹)، جابجایی اولفینی (۱۹۶۴) و کربونیل‌دار کردن متانول با استفاده از کاتالیزور رودیوم (۱۹۷۰) می‌باشند. این تاریخچه مختصر تنها تعدادی از نکات پر اهمیت از آنچه امروزه موضوع بسیار گسترده‌ای می‌باشد، را ذکر کرده است.

-
4. Dmitri Ivanovich Mendeleev
 5. Hein
 6. Hieber
 7. Reppe
 8. Dewar-Chatt
 9. Ziegler-Natta
 10. Wacker process

بطور خلاصه سابقه شیمی آلی فلزی به قبل از تولد شیمی آلی ساختاری برمی گردد، با وجود این شیمی آلی فلزی در توسعه آن سهیم بوده است. شیمی آلی فلزی از زمان شروع با تئوری‌های موجود ساختاری در کمشکس بوده و همزمان به عنوان واکنشگرها و کاتالیزگرها، ابزارهایی بی اندازه قوی در سنتز به شمار رفته‌اند. بعلاوه تهیه ترکیبات دارای پیوندهای کربن-فلز ثابت نموده‌اند که هیچ گونه تفاوت اساسی بین شیمی معدنی و شیمی آلی، علی‌رغم پافشاری این تقسیم بندی قدیمی وجود نداشته و ندارد.

۱-۱-۲ خواص ترکیبات آلی فلزی

شبهات ترکیبات آلی فلزی از نظر خواص فیزیکی به ترکیبات آلی در مقایسه با ترکیبات معدنی بیشتر است. بسیاری از این ترکیبات دارای ساختار مولکولی منفک هستند و در نتیجه ترکیبات آلی فلزی در دماهای معمولی به صورت بلورهایی با نقطه ذوب پایین، مایعات و یا گازها دیده می شوند. معمولاً در حلالهای آلی کم قطبی از قبیل تولوئن، اترها و یا دی کلرومتان قابل حل هستند. از نظر خصوصیات شیمیایی، تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین ترکیبات آلی فلزی وجود دارد، مثلاً پایداری حرارتی آنها بطور قابل ملاحظه به ترکیب شیمیایی آنها بستگی دارد.

از اینرو، تترامتیل سیلان (Me_4Si) پس از چندین روز نگهداری در دمای 500°C درجه سانتیگراد بلا تغییر می ماند، در حالیکه تترامتیل تیتان (Me_4Ti) در دمای اتاق سریعاً تجزیه می شود. ترکیبات آلی فلزی همچنین تفاوت‌های زیادی از نظر سینتیکی در برابر اکسایش با یکدیگر نشان می دهند، بطوریکه بعضی از آنها در دمای اتاق تحت تأثیر اکسیژن قرار نمی گیرند در حالیکه برخی دیگر خودبخود در هوا مشتعل می شوند.

۱-۱-۳ طبقه بندی ترکیبات آلی فلزی

طبقه بندی مناسب درمورد ترکیبات آلی فلزی بر اساس نوع پیوند کربن-فلز موجود در آنها صورت می گیرد. کربن یک عنصر الکترون گاتیو است ($2/5$ درمقیاس پاولینگ) و بنابراین انتظار می رود تنها با الکتروپوزیترین عناصر فلزی بتواند پیوندهای یونی ایجاد کند ولیکن با سایر عناصر پیوندهایی از نوع کووالان زوج-الکترون به وجود می آورد. تشکیل پیوند یونی بویژه موقعی مساعد می گردد که آنیون هیدروکربن (مانند $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}^+$) بتواند پایدار شود.

ترکیبات آلی عناصر واسطه دسته d اغلب نه تنها حاوی پیوندهای سیگما هستند بلکه دارای پیوندهایی از نوع پای یا دلتا (δ یا π) نیز می‌باشند که چنین پیوندهایی عموماً در ترکیبات آلی عناصر گروه اصلی یافت نمی‌شوند. در مورد فلزات واسطه (که برای تشکیل پیوند از اوربیتالها و الکترونهاي d و در صورت لزوم f استفاده می‌کنند) معمولاً کمپلکسهای π دارنده پیوندهای داتیو تشکیل می‌شود. به عبارت ساده‌تر، پیوند بین اتمهای فلزات واسطه و مولکولهای آلی اشباع نشده بوسیله تبادل الکترون در دو جهت مخالف تشکیل می‌شود. ساده‌ترین مثال پیوندی است که بین مونوکسیدکربن و اتم فلز در کربونیل‌های فلزی تشکیل می‌شود.

در این گونه پیوندها فلز باید اوربیتالهای خالی d داشته باشد، تا بتواند الکترونهاي داده شده توسط CO را بپذیرد و نیز باید اوربیتالهای اشغال شده d داشته باشد، تا بتواند الکترونهاي خود در اوربیتال d را به لیگاند بدهد. بنابراین، بهتر خواهد بود که ترکیبات آلی فلزات واسطه بلوک d بطور مستقل از عناصر گروه اصلی مورد مطالعه قرار بگیرند. علاوه بر این، امکان دارد که شیمی مربوط به مشتقات آلی عناصر واسطه، عمدتاً بجای گروه تناوبی تحت الشعاع لیگاند موجود در آنها قرار گیرد. مخصوصاً زمانی که این لیگاندها چند موضع کئوردیناسیونی را در ترکیب اشغال کرده باشند.

ترکیبات خوشه‌ای نیز دسته‌ای از ترکیبات آلی فلزی محسوب می‌شوند. کاتیونهاي مربوط به عناصر الکتروپوزیو سبک، مانند Li، Be و Mg عموماً از قدرت قطبندگی بسیار شدیدی برخوردارند بطوریکه نمی‌توانند با کاربانیونهاي قطبی پذیر در ساختاری یونی همزیستی داشته باشند.

مشتقات عناصر گروه اصلی عناصر اصلی در گروه‌ها (که فقط با الکترونهاي s و p پیوند تشکیل می‌دهند)، عموماً پیوندهای کووالانسی سیگما با کربن تشکیل می‌دهند، به استثنای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی که پیوندشان با کربن عمدتاً یونی است. ساختارهایی که کمبود الکترون دارند، به وسیله عناصری از قبیل Li، Be، Al و Mg تشکیل می‌شوند و ترکیبات خوشه‌ای را تولید می‌کنند (۲ و ۳).

۱-۱-۴ پیوندهای دو-الکترونی کووالان

ساده‌ترین نوع اتصال بین کربن و فلز در ترکیبات آلی فلزی متشکل از یک پیوند کاملاً کووالان دو الکترونی ساده M-C می‌باشد. قطبیت چنین پیوندی به الکترونگاتیویته فلز M و تا حدودی هم به ماهیت گروه آلی بستگی دارد.

۱-۱-۵ انرژیهای پیوندی

در درون هریک از گروه های اصلی جدول تناوبی انرژی پیوندی فلز-کربن با افزایش عدد اتمی کاهش می یابد. شواهد نشان می دهد که کربن می تواند با عناصر واسطه پیوندهای سیگما تشکیل بدهد که از استحکام قابل مقایسه با استحکام پیوندهای حاصل از کربن با عناصر اصلی برخوردار هستند درعین حال بر خلاف گروه های اصلی، انرژی های پیوندی در گروه های عناصر واسطه از بالا به پایین، افزایش می یابد. بنابراین قویترین پیوندها توسط عناصر سومین دوره واسطه تشکیل می شوند.

این تفاوت مهم را احتمالاً می توان برحسب میزان همپوشانی بین اوربیتالهای اتم مرکزی و اوربیتالهای 2s و 2p اتم کربن تبیین کرد. بهترین همپوشانی با کربن در بین گروه های اصلی با عناصر همردیف کربن صورت می پذیرد. به سمت پایین هر گروه از عناصر اصلی، اوربیتالهای s و p از گستردگی بیشتری برخوردار می شوند بطوریکه همپوشانی آنها با اوربیتالهای فشرده کربن بتدریج ضعیف تر می شود.

اوربیتالهای 3d در اولین ردیف عناصر واسطه شدیداً هم کشیده هستند و نمی توانند با همان قدرتی که 4d بزرگتر موجود در اتمهای دومین سری عناصر واسطه با اوربیتالهای کربن برهمکنش می نمایند، با اوربیتالهای کربن همپوشانی داشته باشند. تصور می شود که همپوشانی حتی بهتری با مشارکت اوربیتالهای 5d صورت بگیرد.

۱-۱-۶ تشکیل پیوند چندتایی با کربن

کربن می تواند با خودش، با نیتروژن و با اکسیژن، پیوندهای چند تایی محکم تشکیل بدهد. در عین حال، پیوندهای چند تایی بین کربن و سایر عناصر گروه اصلی (به استثنای S و Se) معمول نیست. عناصر واسطه می توانند کمپلکسهایی را تشکیل بدهند که در آنها پیوندهای دوگانه یا چندتایی فلز-کربن وجود دارند. تصور می شود که اجزای سازنده پیوند π در این پیوندها از برهمکنش بین اوربیتالهای (n-1)d فلز و 2p ناشی می شود.

۱-۱-۷ کمپلکسهای محتوی هیدروکربنهای سیر نشده

عناصر واسطه دسته d با هیدروکربنهای سیر نشده سری وسیعی از کمپلکسها را تشکیل می دهند و این شاخص اصلی است که شیمی آلی فلزی عناصر واسطه را از شیمی آلی فلزی گروه های اصلی