الباب الثاني عشر
المركبات العضوية الفلزية للعناصر الانتقالية

تصنيـــف الليجـــاندات:

على الرغم من أن المركبـات العـضوية الفلزيـة لفلـزات المجموعـة الرئيسية تكون مصنفة جيدًا على أساس المجموعـة الدوريـة للفلـز ، إلاّ أن مركبات الفلزات الانتقالية ذات البلوك **-d** قد عوملت بسهولة أكثر على أسـاس الليجاندات العضوية.

قاعدة الـ 18 إلكترونًا:

كما ذكرنا من قبل فإن كثيرًا من معقـدات الفلـزات الانتقاليـة المحتويـة على ليجاندات عضوية، كاربونيل أو هيدريد التي يمكن عزلها بدرجة حـرارة المحيط ، يمكن اعتبارها على أنها تمتلك **18** إلكترونًا في الغلاف التكافئي للفلز.

وهذا هو الوضع الأساسي للقاعدة – التي تنص على أن غـلاف التكـافؤ الحاوي على **(18)** إلكترونًا يؤدي إلى نشوء مركبات مستقرة.

ومن أجل اختبار تطبيق الـ **(18)** إلكترونًا للمركب فإن مـن الـضروري حساب عدد الإلكترونات الموجودة في الغلاف التكافئي للفلز وكما يأتي:

تصنيف المجاميع العضوية التي تعمل كليجاندات مع الفلزات الانتقالية

Number of electrons	*Name of class*	*Examples of organic group*
1	**Yl**	**AIKyl or aryI groups, compare Cl·, ·CN and H·**
2	**Ene**	**Ethylene, compare carbon monoxide**
3	**EnyI**	**π-Allyl, compare nitric oxide**
4	**Diene**	**Cyclobutasiene, butasiene**
5	**DienyI**	**π-Cyclopentadienyl**
6	**Triene**	**Benzene, cycloheptatriene**
7	**Trienyl**	**π-Cycloheptatienyl**
8	**Tetraene**	**Cyclo-octattetraene**

(1) خذ عدد الإلكترونات في غلاف التكافؤ لذرة الفلز غير المتناسـق، ثـم أضف أو اطرح عددًا من الإلكترونات مساوٍ لمجموع الشحنة الموجودة على معقد الفلز.

وعليه فإن الحديد في كاتيون أحادي الشحنة له يقدم **8 – 1 = 7** إلكترونات، ويقدم في مركباته المتعادلة **8** إلكترونات، أما في أنيون أحادي الشحنة له فهو يقدم **9** إلكترونات.

(2) اجمع عدد الإلكترونات التي تقدمها الليجاندات إلى الفلز عادة، وذلك طبقًا لتصنيف الليجاندات المعطاة في الجدول المذكور أعلاه . ثم أضف هذا المجموع إلى عدد الإلكترونات المقدمة من الفلز في الخطوة(1).

ومن أجل تبسيط هذا الأجراء خذ بعض مركبات الكاربونيل البسيطة بعين الاعتبار وفي هذه المركبات حيث توجد الروابط فلز – فلز، وعلى سبيل المثال: المعقد **$(OC)_5Mn–Mn(CO)_5$**, فإن كل ذرة فلز فيه تعد ليجاند مانحة لإلكترون واحد **(M·)** على الذرة الأخرى . وعليه فإن عدد الإلكترونات الموجودة حول ذرة في معقد ثنائي المنجنيز عشاري الكاربونيل يكون **$7+(5\times2) + 1 = 18$** .

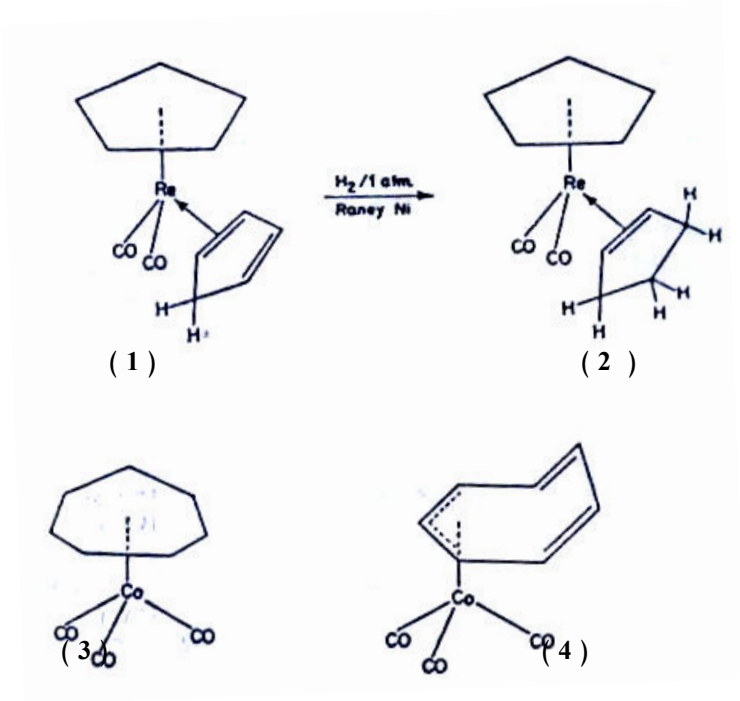
وتشتمل الصيغة الجزيئية لبعض الجزيئات على معلومات غير كافية لغرض اختبار تطبيق قاعدة الـ **(18)** إلكترونًا؛ لذلك فإن معلومات أخرى يجب أن تتوفر عن التركيب.

وعلى سبيل المثال فإن المعقد **π-$C_5H_5Re(CO)_2C_5H_6$** يبدو أنه لا يخضع للقاعدة (**Re = 7** ، **π-C_5H_5 = 5** ، **$(CO)_2$ = 4** ، **C_5H_6** كدايين = **4** ، المجموع هو **20** إلكترونًا) . إلاّ أنه وجد أن هذا المعقد يختزل بسهولة بواسطة الهيدروجين ليعطي مركب السايكلوبنتين **(2)** .

وهذا يقترح أن رابطة واحدة من الرابطتين الموجودتين في المركب الأصل (في ليجاند السايكلوبنتادايين) تكون مرتبطة مع فلز الرينيوم ويكون للمعقد التركيب **(1)** .

وفي بعض الأحيان يمكن الاهتداء إلى تركيب المعقد، وذلك بالاستناد إلى قاعدة الـ **(18)** إلكترونًا؛ فمثلا تبدو ذرة الكوبلت في المعقد **$C_7H_7Co(CO)_3$** بأنها تمتلك غلافًا خارجيًّا ذا تركيب يحتوي على **22** إلكترونًا (**$Co = 9$** ، **$C_7H_7 = 7$** ، **$(CO)_3 = 6$**).

وعليه فقد تم الاقتراح بأن حلقة C_7H_7 تقدم **3** إلكترونات إلى ذرة الكوبلت فقط بدلا من **7** إلكترونات، أي أن المركب هو ليس بمعقد الباي – سايكلوهبتا ترايئييل **(3)** ، وإنما هو معقد الباي – اينييل **(4)**.



حـــالات الأكســـدة الظاهريـــة:

مما تجب ملاحظته هو أن الإجراء المتخذ في حساب إلكترونـــات التكـــافؤ والمنوه عنه في أعلاه لا يأخذ مفهوم حالة الأكسدة الظاهرية علـــى الإطـــلاق. وهذه في الحقيقة مُربكة نوعًا ما عند المحاولة (وفي آن واحد) من حساب عدد الإلكترونات.

وفي إعزاء حالة الأكسدة الظاهرية إلى الفلز . في حين أن مفهـــوم حالـــة الأكسدة الظاهرية يكون مفيدًا تمامًا في التـــصنيف التقليـــدي للمعقـــدات غيـــر العضوية الكلاسيكية. ويكون عمومًا أقل إعانة في مناقشة المركبات العـــضوية الفلزية والمركبات ذات العلاقة.

وعلى سبيل المثال، فإن في الأنيون $[ReH_9]^{2-}$ ، هل يكون الرينيوم في الحالة $Re^{7+} + (H^-)_9$ ؟، أم في الحالة $Re^{11-} + (H^+)_9$ ؟ أم في الحالة $Re^{2-} + (H^{\cdot})_9$ ؟* ، ولما كانت الشحنة الحقيقية الموجودة على الفلز نادرًا ما تكون أكثر من ∓ 1 ، فإن عدم الصحة في تحديد الشحنة الظاهرية تكون واضحة.

تطبيق قاعدة الـ (18) إلكترونًا:

تنطبق قاعدة الـ **(18)** إلكترونًا في الغالب وذلك عندما تكون جميع مدارات الفلز **np ، ns ،(n–1)d** في نطاق (إلكترونات) التكافؤ. وفيما يتعلق بالصف الأول للفلزات الانتقالية، فإن هذا هو الأقرب للحقيقة بالنسبة للعناصر الواقعة في وسطه **(V ، Cr، Mn، Fe، Co)** .

وبالنسبة للعنصرين **Sc** ، **Ti** فإن مدارات **3d** تكون نوعًا ما عالية في الطاقة مقارنة مع **4s**، **4p** ، بينما في **Ni** ، **Cu** وبالأخص في **Zn** فإن مدرات **3d** تكون قد بدأت في الدخول إلى اللب، ومن ثم يمكن توقعها للعمل بطاقة أقل من طاقتها الكلية في تقديم الإلكترونات لترابط فلز – ليجاند.

كذلك فإن طاقة التفريق بين مدارات **4s**، **4p** تزداد عبر السلاسل **Zn** ، **Co** ، **Ni**، **Cu** ، وقد تؤدي الإزالة التدريجية لمدارين من مدارات **4p** الثلاثة إلى حدوث معقدات مستقرة للعناصر **Co** ، **Ni**، **Cu** ، حيث إن الفلزات تمتلك بيئات إلكترونية تتراوح بين **18** ، **16** ، **14** على التوالي.

أساس قاعدة الـ (18) إلكترونًا:

تنشأ قاعدة الـ **(18)** إلكترونًا عمومًا من الاستقرارية الحركية التي قد تكون مقترنة بالأغلفة الإلكترونية المملوءة. كما أن ذروة استعمال مدارات التكافؤ تشمل كذلك أعلى عدد من إلكترونات الترابط.

ولابد أن نأخذ في الاعتبار أن الترابط بين الفلز والليجاندات هو من نوع سيجما . وتعد المواقع النسبية للمدارات ضمن مجموعة المدارات الجزيئية الترابطية واللاترابطية غير مؤكدة.

كما أن مدارات الفلز e_g **(**d_{g2} **and** d_{x2}**-**y_2**)** في محيط ثماني السطوح التي

تضطجع على طول المحاور، ومن ثم تتجه نحو الليجاندات مكونة مدارات سيجما جزيئية ترابطية ولا ترابطية مع مدارات الليجاند ، تكون ذات تناظر ملائم.

في حين أن مدارات الفلز t_{2g} **(d_{xy}، d_{yz} and d_{zx})** تكون غير مترابطة في هذه الحالة، كما يمكن لمدارات الفلز **4s** ، **4p** أيضًا أن تكوّن مدارات سيجما جزيئية مع مدارات الليجاند.

وتأتي هذه الإلكترونات من كل من الفلز والليجاندات. وسوف تتحقق الاستقرارية الحركية للمعقد عندما لا تتوفر مدارات منخفضة الطاقة التي قد ترقى الإلكترونات داخلها لكي تظهر التجزؤ الحراري. أو قد تُمنح هذه الإلكترونات كما هي الحال في المهاجمة النيوكليوفيلية.

وقد أصبح واضحًا الآن بأنه من غير المعقول بلوغ الاستقرارية الحركية إذا كانت المدارات الجزيئية الترابطية واللاترابطية فارغة، وهذه هي الحال في حالة وجود أقل من **(18)** إلكترونًا. ويعد هذا توضيحًا لقاعدة الـ **(18)** إلكترونًا على ضوء المدارات الجزيئية.

وعندما يوجد هذا المحيط لقاعدة الـ **(18)** إلكترونًا، فإن المركب سوف يكون مستقرًّا ألا يكون له وجود في درجة حرارة المحيط مثلا فقط عندما تكون فجوة الجزيئية غير المملوءة ذات الطاقة الأقل هي كبيرة على درجة كافية.

أ – دور ليجاندات الترابط – باي:

إن غالبية المعقدات التي تخضع لقاعدة الـ **(18)** إلكترونًا تحتوي على ليجاندات (مثل **CO** ، **R_3P** ، أوليفينات) التي يعتقد بأنها تكوّن رابطة – باي مع الفلز، وأنها تكتسب الإلكترونات من الفلز بواسطة " المنح الترجيعي؛ ولهذا السبب فإن هذه الليجاندات قد توصف في بعض الأحيان بأنها أحماض – باي.

وإن هذه الليجاندات التي تعد مستقبلات للإلكترونات من نوع باي تملك وظيفتين؛ **الأولى:** هي بإمكان هذه الليجاندات المساعدة في إزالة الشحنة من ذرة الفلز، أو بمعنى آخر إنّ معقدًا مثل **$Mo(NH_3)_6$** سوف يُعد غير مستقر بسبب أن الاثنى عشر إلكترونًا التي مصدرها الأزواج الإلكترونية غير المستعملة على

ذرات نيتروجين جزيئات الأمونيا الستة سوف تكون قريبة جدًا من ذرة الموليبدنيوم مما يؤدي إلى تنافرها مع بعضها.

وعلى العكس من ذلك ، ففي المعقد $Mo(CO)_6$ المستقر نسبيًّا فإن إلكترونات الفلز بإمكانها الانتشار ترابط – باي على مجموعات الكاربونيل غير المشبعة، وعليه فسوف يتم تجنب الكثافة الإلكترونية الناشئة على ذرة الموليبدنيوم.

الثانية: إنه من المقنع أن ليجاندات ترابط – باي في حالات معينة قد تزيد من فجوة الطاقة . كما أن مدارات t_{2g} في معقد ما (حينما تكوّن الليجاندات روابط – سيجما فقط) تكون لا ترابطية وقد تنخفض في قيمة طاقتها؛ وذلك بسبب التداخل مع مدارات – باي غير المملوءة في الليجاند.

ب– مقارنة سلاسل العناصر الانتقالية ذات الأغلفة 3d ، 4d، 5d :

لقد تبين من دراسات الأطياف الإلكترونية لمعقدات الفلزات الانتقالية أن قيم فجوة الطاقة في المعقدات المقابلة تزداد بحوالي **30%** عن الانتقال من السلسلة الانتقالية الأولى إلى الثانية، ومرة أخرى من السلسلة الانتقالية الثانية إلى الثالثة.

ويبدو أن بعض القياسات النوعية " للاستقرارية " مثل درجات حرارة التجزؤ، تدعم (في بعض الحالات على الأقل) النظرية القائلة بأن المركبات العضوية القلوية للسلسلة الانتقالية الثالثة هي أكثر استقرارًا من المعقدات المقابلة لسلسلة العناصر الانتقالية الأولى أو الثانية.

جـ – استثناءات عن قاعدة الـ (18) إلكترونًا:

(1) معقدات الـ (16) إلكترونًا ذات الغلاف d^3، d^8:

لقد وجدت هذه التراكيب الإلكترونية أيضًا لمعقدات مستقرة حراريًّا حاوية على روابط فلز – كربون ؛ وهناك صنف مهم من معقدات الـ **(16)** إلكترونًا ألا وهي المعقدات التي تتكون بواسطة أيونات فلز دي **d** ، مثل: **Rh(I)** ، **Ir(I)** ، **Ni(II)** ، **Pt(II)** ، **Au(III)** . إن لهذه المعقدات شكل المربع المستوي الناشئ من توزيع الليجاندات حول ذرة الفلز.

وتمتلك المعقدات الفلزية ذات الشكل ثماني الـسطوح d^3 ، **Cr(III)** وذات البرم المنخفض d^6 ، **Co(III)** ، خصوصية في ارتفاع استقراريتها الحركية في إزاحة أو استبدال الليجاند ، وقد تبين بأن طاقة التنشيط في تعويض الليجاند في معقدات كهذه تكون عظيمة وجديرة بالاهتمام مقارنة مع بعض المعقدات التـي تمتلك الفلز فيها تراكيب d^n أخرى.

كما أن هذه الاستقرارية الحركية تكون مقترنة ببيئات t_{2g} نصف ممتلئة أو ممتلئة تمامًا، من حيث إن الكثافة الإلكترونية تكون موزعة أساسًا بشكل كروي متناظر حول ذرة الفلز؛ لذلك فلا يوجد طريق مفـضل للمهاجمـة مـن قبـل الكواشف النيوكليوفيلية المستقطبة. وتكون أيضًا متلازمة مع طاقة تداخل المجال البلوري.

وهناك أمثلة مهمة لمعقدات d^3 ، d^6 ثمانية السطوح تتمثـل بفيتـامين B_{12} ومشتقات ألكيلية وأريلية معينة لـ **Co(III) , Cr(III)** .

(2) الاستقرارية بواسطة التأثيرات الفراغية:

هناك عدد لا بأس به من مركبات مستقرة حراريًّا تمامًا لكنهـا لا تخـضع لقاعدة الـ **(18)** إلكترونًا ومن المحتمل فإن المونمر $V(CO)_6$ البارامغناطيسي لا يعطي دايمرًا له؛ لأن هذه العملية سوف تحتاج إلى تناسق سـبعة ليجانـدات حول الفناديوم، وأن أحد الليجاندات تكون مجموعة $V(CO)_6$ الكبيرة.

إن " تأثير الأورثو " – أي الاستقرارية الحراريـة لمعقـدات أريليـة ذات تعويض – أورثو ، مثل $(R_3P)_2Ni(Mesityl)_2$ – قد تعزى جزئيًّا إلى المنـع الفراغي المسبب من قبل الليجاندات المهاجمة على طول محور – **Z** .

الترابط في معقدات – باي العضوية الفلزية:

إن أهمية تناظر جزيئة ما متبوعًا باستعمال نظرية المجموعة يمكننـا مـن تحديد أي من مدارات الفلز والليجاند تسمح بالاتحاد لتكوين مـدارات جزيئيـة، وعليه فإن درجة مهمة في الترابط الكيميائي تنتج فقط عندما تكون مدارات ذات طاقة مناسبة ومتشابهة.

وفيما يلي سوف نبدي اهتمامنا بصورة رئيسية بنوع واحـد مـن عنـصر

التناظر هو المحور الدوراني للتناظر العمودي على المستوى الحاوي على الليجاند العضوية الذي يكون مهمًّا ومارًّا خلال ذرة الفلز. إن هذا المحور يسمى بالاتفاق محور – **Z** .

وباستعمال هذا المحور، فإن مدارات الليجاند والفلز قد تصنف بالكثير على أنها مدارات – سيجما – باي – أو دلتا – على شرط أن يكون تناظر الدوران للجزيئة > **2** .

كما أن دالة – الموجة لمدار – سيجما لا تغير إشارتها عند الدوران خلال زاوية مقدارها **180°** حول محور التناظر (محور – **Z**) . وبالنسبة لمدار – باي ، فإن إشارة دالة – الموجة تتغير مرة واحدة ، أما بالنسبة لمدار – دلتا فإن الإشارة تتغير مرتين عند دوران كهذا.

ولما كانت فقط مدارات الليجاند والفلز هذه تمتلك خواص تناظر متشابهة يمكنها الاتحاد لتكوّن مدارات جزيئية ترابطية فإننا نستطيع بواسطة اعتبارات التناظر أن نحدد غالبًا العدد القليل من اتحادات مدارات الليجاند والفلز التي يمكن أن تؤدي إلى تكوين الرابطة.

طاقات المدارات الجزيئية:

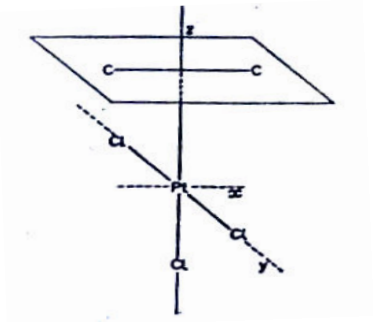
إن اعتبارات التناظر وحدها لا تخبرنا عن طاقات المدارات الجزيئية المشتقة من مدارات الفلز والليجاند، ولا حتى عن الرتبة النسبية التي تكمن فيها. على أية حال، فإنه من الممكن الإعلان بأن التداخل الكبير بين مدارات لها طاقة متشابهة يؤدي إلى ترابط قوي.

وكلما كانت متقاربة في الطاقة كلما تداخلت المدارات أكثر، وكذلك تكون المدارات الجزيئية الترابطية الناتجة أكثر استقرارًا. حيث إن الدليل العملي حول الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية غالبًا ما يمكن الحصول عليه من معلومات الطيف المرئي وفوق – البنفسجي والمغناطيسي. ويعبّر عن هذه الطاقات عمومًا بمصطلح **eV** أو كيلو سعر / مول دون طاقة التأين.

وصف الترابط بين الإثيلين والفلزات الانتقالية :

بتأمل ترابط الإثيلين في ملح زايس **Zeise** ، $K^+[C_2H_4PtCl_3]^-$، حيث إن دراسات حيود الأشعة – السينية قد بينت أن للأنيون التركيب المعطي

في الشكل التالي؛ فالبلاتين يكون في تركيب مربع مستوٍ وبمحور للرابطة المزدوجة **C=C** مضطجع عموديًّا على المستوى.



إن الأنيون الذي يمتلك التناظر C_{2v} ؛ المحور **-Z** يكون مرسومًا بناءً على ما هو مألوف، متطابقًا مع محور دوران الطيتين **2-fold** للتناظر. ونرى فيما بعد أن الإلكترونات التي تستخدم في ترابط – سيجما في نظام $H_2C–CH_2$ هي من المفروض ألا تستخدم في الترابط مع الفلز.

وتعد الرابطة فلز – إثيلين بأنها ناشئة من التداخل بين مدارات **($2p\pi$) $2p_g$** لذرات الكربون ومدرات الفلز لتناظر مناسب. على أية حال، فإنه يجب التأكيد على أن وصف الترابط الداخلي لوحدة الإثيلين باعتبارها تستخدم تهجين sp^2 للكاربون هو عبارة تقدير تقريبي في معقدات الفلز – إثيلين.

إن تمثيلا تقليديًّا آخر لرابطة فلز – أوليفين وفيه يتم اتحاد مداري **2P** للكربون؛ **أولا:** ليعطيا مدارًا جزيئيًّا ترابطيًّا من نوع باي، **وآخر:** لاترابطيًّا من نوع باي، وكما يتم تهجين مدارات الفلز.

ويكون لأحد مدارات الفلز الهجينة القدرة على التداخل مع المدار الجزيئي الترابطي الممتلئ للإثيلين ليعطي رابطة – سيجما، في حين أن الآخر يمكنه أن يتداخل مع المدار الجزيئي اللاترابطي الفارغ لليجاند(الإثيلين) الذي ينتج عنه ترابط باي حول محور – **Z** .

وعليه فإن رابطة الفلز – أوليفين تشتمل على محتويين ، منح إلكترونات – برابطة سيجما من الليجاند إلى الفلز، وبنفس الوقت منح إلكترونات – برابطة باي من الفلز إلى الليجاند. إن هذا الوصف للترابط هو مشابه جدًّا لذلك المعطي في رابطة فلز – أول أوكسيد الكربون في كاربونيلات الفلز.

ويعتبر كل من الإثيلين وأول أوكسيد الكربون من الليجاندات المانحة للإلكترونات – برابطة سيجما ضعيفة جدًّا لتكوين نواتج نموذجية مع أحماض لويس كالمركب Me_3B, ، الذي يكون معقدات قوية مع قواعد لويس كالأمونيا مثلا.

وبخلاف الأمونيا – على أية حال – فهي تمتلك مدارات أقل طاقة ويمكنها استقبال الإلكترونات من مدارات – **d** الفارغة أو الفارغة جزئيًّا للعناصر الانتقالية . ومن الممكن تعزيز رابطة سيجما الناتجة من انتقال الإلكترونات من الليجاند إلى الفلز بواسطة إزالة الشحنة من الفلز، وذلك عن طريق منح الإلكترونات – الترجيعي إلى الليجاند بواسطة رابطة.

ومن الصعوبة تخمين الأهمية النسبية لترابط سيجما وباي مثل هذه الأنظمة، وعلى أية حال، هناك دليل للاقتراح بأن لترابط باي عمومًا الإسهام الأعظم في هذه العملية، خصوصًا من خلال استعمال مدار – $d\pi$ للفلز.

وبما أن منح الإلكترونات – برابطة باي من الفلز إلى الليجاند يحدث من مدارات الفلز المملوءة؛ لذلك فإن معقدات الأوليفين – فلز هي عادة تتكون باستعمال فلزات في حالات أكسدة منخفضة، غنية بالإلكترونات.

خصوصًا تلك العناصر المتأخرة ترتيبًا في السلاسل الانتقالية كالعناصر **Fe** ، **Co** ، **Ni** ، **Cu** ، والعناصر المجانسة لها في الدورات المتأخرة. وهذه العناصر بالطبع تمتلك إلكترونات تكافؤ أكثر من العناصر المتقدمة عليها.

إن كلا من إزالة الإلكترونات من المدار الترابطي للإثيلين، ومنح الإلكترونات إلى مدار باي – اللاترابطي له سوف يعمل على إضعاف الرابطة **C–C** ، وطبقًا لذلك فإن انخفاض التذبذب الامتطاطي للرابطة **C=C** بمقدار **60-150** سم$^{-1}$ يكون عادة ملاحظ في الأوليفينات المتناسقة مع الفلزات الانتقالية.

ويمكن في بعض الأحيان الحصول على دليل للإسهامات النسبية لتراكيب مختلفة لرابطة التكافؤ (أو لرابطة سيجما وباي) وذلك من حسابات تركيبية، فإذا كان التركيب الإلكتروني حول ذرات الكربون لجزيئة الإثيلين

المتناسقة رباعي السطوح مثالي، (مشيرًا إلى تهجين sp^{31}) فإن رابطة ليجاند – فلز يمكن أن يعتقد أنها مكافئة رابطتي فلز سيجما – ألكيل.

وفي مثل هذه الحالة (بلغة المدار الجزيئي) فإن إسهام منح الإلكترونات – الترجيعي برابطة باي من مدارات الفلز المملوءة (P_x,d_{xx}) إلى مدارات باي – اللاترابطية للأوليفين سوف يكون في الحقيقة مهمًّا جدًّا.

إن خاصية استقبال الإلكترونات – برابطة باي من قبل الليجاند سوف تعزز بوضوح عندما ترتبط مجموعات معوضة ساحبة – للإلكترونات بالكربون. وبنفس الوقت فإن خاصية الليجاند في منح الإلكترونات – برابطة سيجما سوف تنخفض.

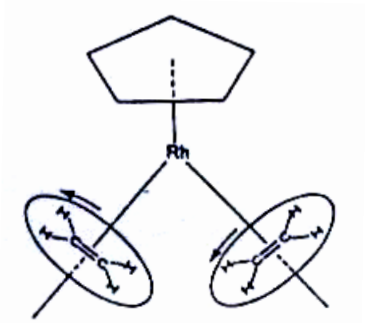
ونجد أن التركيب البلوري لمعقد رباعي كاربونيل حامض الفيوماريك للحديد يبين أن مجموعات الكاربوكسيل تنحنى خارج محور **C=C** ، بعيدًا عن مجموعة $Fe(CO)_4$ ، وعليه فإن الرابطة **C–COOH** تظهر خاصية **-P** أعظم قليلا من sp^2 ويحتمل هناك منح ترجيعي – للإلكترونات جدير بالاهتمام من مجموعة $Fe(CO)_4$ إلى مدارات **P** لنظام الأوليفين كما يلي:

دوران الإثيلين حول الرابطة ليجاند – فلز:

إن رابطة إثيلين – فلز قد تم تمثيلها في أعلاه على أنها متألفة من محتويي – سيجما وباي. وعليه فهي تمتلك بعض التشابه للرابطة المزدوجة **C=C** في الإثيلين من ترابط الإثيلين نفسه. إن الدوران حول رابطة كربون – كربون المزدوجة تكون مقيدة بشدة. وإن أيزومرات هندسية مستقرة يمكن عزلها.

كما أن بعض الدراسات الرائعة لطيف الرنين النووي المغناطيسي بدرجات حرارة متغيرة للمعقد $(\pi\text{-}C_5H_5)\ Rh\ (C_2H_4)_2$ ، **(1)** قد أظهرت أن مجموعات الإثيلين تدور حول محور فلز – إثيلين وبحاجز طاقة دورانية مساوٍ إلى **6~** كيلو سعر.

وأن ليجاندات الإثيلين لا تتبادل بسهولة مع الإثيلين الحر، وعلى أية حال، فهي إذن تظهر بأن للإثيلين أن يختار ما يناسبه من مدارات الفلز لكي يتحد معها، لذلك فعند دورانه يكون دائمًا في حالة ترابط – باي مع الفلز، على الرغم من أن بعض الاتجاهات تكون مفضلة هي الأخرى.



(1)

ولنفس الأسباب، فإن حلقات $\pi\text{-}C_4$ ، $\pi\text{-}C_5$ ، $\pi\text{-}C_6$ تكون قادرة على الدوران بسهولة تمامًا حول محور فلز – ليجاند. وعلى سبيل المثال، فإن حاجز الطاقة لدوران ليجاندات الباي – سايكلوبنتا دايينيل في الفيروسين يكون حوالي **1** كيلو سعر / مول.

الترابط في هيدروكاربونات غير مشبعة أخرى مع الفلزات الانتقالية:

إن ترابط ليجاندات هيدروكاربونية أخرى مع الفلزات الانتقالية يمكن معاملته بطريقة مشابهة لمفهوم المدار الجزيئي، وإن الإلكترونات المستخدمة في ترابط – سيجما الداخلي لذرتي الكربون والهيدروجين لمجموعة الهيدروكاربون غير المشبعة هي الأخرى مفترضة كذلك كي لا تلعب أي دور في ترابط هذه المجموعة مع الفلز.

وبعد أن تكون روابط – سيجما الهيكلية قد تكونت، فإن مدارًا واحدًا

$2P_x$ يبقى على كل ذرة كربون حيث بإمكانه التداخل مع مدارات $2P_x$ أخرى لذرات كربون نظام منتشر لتكوين عدد متساوٍ من مدارات π- الجزيئية.

ولكن هذه المدارات الجزيئية، لسلاسل من ليجاندات هيدروكاربونية، قد تصنف على أنها تمتلك تناظر – سيجما – أو – دلتا فيما يتعلق بالدوران حول محور **Z-** . ومن الواضح أن مدارات هذه الليجاندات يمكنها أن تتداخل مع مدارات الفلز فقط تلك التي تمتلك خواص تناظر متشابهة.

وتتضح هذه بصورة أكثر بمخطط المدار الجزيئي للفيروسين $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$. وحيث إن الرتب النسبية لمستويات الطاقة تكون غير مقررة إلى الآن، فقد تم الاتفاق عمومًا على أن الإسهام الأكبر للترابط ينتج من تداخل – باي بين مدارات الفلز ذات التناظر – باي ومدارات الجزيئية لليجاند ψ_2 و ψ_3 .

وإن الـ **18** إلكترونًا المتوفرة في الفيروسين (عشرة من ليجاندي C_5H_5 وثمانية من ذرة الحديد) قد توضح في المدارات الجزيئية التسعة ذات الطاقة الأقل، وبما أن كلا من نظام باي – أليل المانح لـ **-3-** إلكترونات ونظام باي – بيوتاداين المانح لـ **4-** إلكترونات لا يمتلكان عناصر التناظر الدوراني حول محور **Z-** .

فإن عددًا كبيرًا جدًّا من التداخلات بين مدارات الفلز والليجاند تكون مباحة. ولغرض تعزيز هذه الحقيقة فإنه يمكن تصنيفها عن طريق مقارنتها مع أنظمة **CnHn** الحلقية على أنها مسببة لروابط من نوع سيجما، باي ودلتا بصورة عامة، وعليه فإن ترابط جميع الليجاندات الهيدروكاربونية غير المشبعة مع الفلزات الانتقالية يشتمل على جزئين أو أكثر.

1- منح الإلكترونات برابطة – سيجما من المدارات الجزيئية المملوءة في الليجاند إلى مدارات الفلز الفارغة ذات تناظر – سيجما.

2- تداخل – باي (مدارات الليجاند قد تكون مملوءة كما في البنزين، أو مملوءة جزئيًّا كما في السايكلو بيوتاداين، لذلك فقد يمتلكان خواص منح أو استقبال للإلكترونات).

3- منح إلكترونات برابطة – دلتا من مدار الفلز d_{x2-y2} أو d_{xy} المملوء إلى مدارات الليجاند اللاترابطية الفارغة. ومن المرجح أن يكون هذا ضئيل الأهمية بسبب الطاقة العالية لمدارات الليجاند الفارغة هذه.

" الأسئلـــــة "

1- اشرح شرحًا وافيًا قاعدة الـــ 18 إلكترونًا في المركبات العـــضوية الفلزية للعناصر الانتقالية.

2- " تبدو ذرة الكولت في المعقد بأنها تمتلك غلافًا خارجيًّا ذا تركيـــب يحتوي على 22 إلكترونًا " اشرح العبارة السابقه شرحًا علميًّا مـــع الاستعانة بالرسم.

3- وضح كيف أن قاعدة الـــ 18 إلكترونًا تنطبق في الغالـــب عنـــدما تكون جميع مـــدارات الفلـــز **np ، ns ، D (N-1)** فـــي نطـــاق إلكترونات التكافؤ.

4- اكتب مذكرات علمية واضحة عن كل مما يأتي:

أ- أساس قاعدة الـــ 18 إلكترونًا.

ب- دور ليجاندات الترابط – باي.

ج- مقارنة سلاسل العناصر الانتقالية ذات الأغلفة **3D،4D، 5D** .

د- استثناءات عن قاعدة الـــ 18 إلكترونًا.

5- تكلم بوضوح عن الاستقرارية بواسطة التأثيرات الفراغية.

6- اشرح شرحًا وافيًا عملية الترابط في معقـــدات – بـــاي العـــضوية الفلزية.

7- بين بالشرح والتحليل وصف التـــرابط بـــين الإثيلـــين والفلـــزات الانتقالية.

8- وضح كيفية دوران الإيثيلين حول الرابطة ليجانكر – فلز.

9- اشرح الترابط في هيدروكربونات غير مشبعة أخرى مع الفلـــزات الانتقالية.

* * *