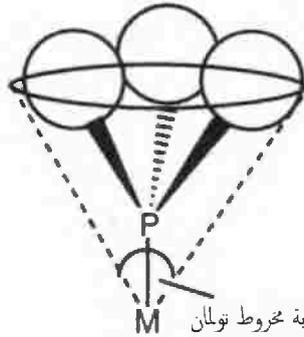


زاوية مخروط تولمان TOLMAN CONE ANGLE

لا تحدد خواص الليجانندات بخواصها الالكترونية بل بشروطها التزاحمية (Steric) ويمثل مفهوم زاوية المخروط لتولمان محاولة لوضع هذه الآثار التزاحمية في أسس كمية أكثر. بالنسبة لمعقدات الليجانندات العضو فوسفونية، فإن الفراغ الذي يحتله الليجانند يقدر على أساس مخروط تخيلي يبدأ من الفلز ويلامس فقط السطوح الفندرفالية لذرات الهيدروجين على سطح الليجانند كما هو موضح بالشكل رقم (١٢،١). يمكن تمديد هذه المنهجية إلى ليجانندات عامة أخرى مستخدمة، والمعلومات ذات الصلة معطاة في الجدول رقم (١٢،١).

أصاف أقطار فاندرفالس لذرات الهيدروجين



الشكل رقم (١٢،١). توضيح الزاوية لمخروط تولمان واعتمادها على أصاف أقطار فاندرفالس لليجانندات.

الجدول رقم (١٢,١). زوايا مخروط تولمان (°) لبعض الليجانندات الشائعة.

H	75
F	92
Cl	102
Br	105
I	107
Me	90
Et	102
Pr'	114
Bu'	126
C ₅ H ₅	136
CO	95

إن بدائل في ليجاند فوسفين لا يحدد مخروط تام وزاوية تولمان تعتمد على التمرکزات النسبية للحلقة أو لمجموعات الكيل وبالتالي يمكن أن تتغير من معقد إلى لآخر. ولأن البدائل العضوية الاحلالية لليجانندات الفوسفين تغير الخواص الالكترونية للجنندات و تؤثر على شروطها التزاحمية فقد جرت محاولات لفصل هذه الآثار.

تؤمن قيم pK_a للحموض المرافقة المقابلة [HPR₃] تقديراً لخواص المنح الليجانندات وتقدر زاوية مخروط تولمان الشروط التزاحمية لليجانندات.

من المهم أن يلاحظ من المعلومات في الجدول رقم (١٢,٢) بأن زاوية المخروط لليجانندات الفوسفين قد تتضاعف عن طريق تغيير المجموعة العضوية (OMe) من 107° إلى (2,4,6-Me₃C₆H₂) 212° وتغيير قيم pK_a من -2.00 بالنسبة إلى P(OPh)₃ إلى 11.40 (PBu₃) لقد مكنت هذه التغيرات الكيميائيين ليعدلوا بطريقة أكثر تحكماً تفاعلات المعقدات الفلزية.

الجدول رقم (٢، ١٢). زوايا مخروط تولمان (°) لليجانادات الفوسفين والأمين.

Phosphine/amine	Cone angle	pK _a	Phosphine/amine	Cone angle	pK _a
P(OMe) ₃	107	2.6	PMe ₃	118	8.65
P(OPh) ₃	128	-2.00	P(OPr ⁱ) ₃	130	4.08
PEt ₃	132	8.43	PBu ⁿ ₃	132	8.43
PPH ₃	145	2.73	P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃	145	3.84
PPr ⁱ ₃	160	-	PCy ₃	170	9.70
PBu ⁱ ₃	182	11.40	P(2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂) ₃	212	7.3
NH ₃	94	16.46	NH ₂ Ph	111	10.56
NH ₂ Bu ⁱ	123	18.14	NMe ₃	132	17.61
NEt ₃	150	18.46	NPh ₃	166	--

مثلاً، يبدو أن تفكك ليجانادات الفوسفين في Ni(PR₃)₄ تحكمه الآثار التزاحمية وثابت التفكك المعروف أدناه.



يزداد بالترتيب:



موحياً بأن الآثار التزاحمية هي المتحكمة مسبقاً.

إن هذا التوجه لليجانادات المجموعة 15 تحل محل الأمينات قد قدر بقياس K للتفاعل التالي:



وتزداد K بالترتيب:

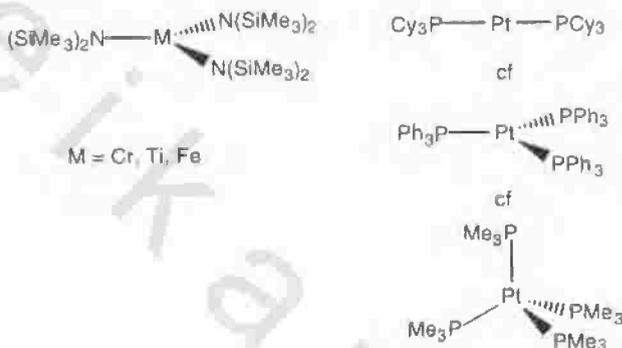


وهذا يوحي بأن معقدات الفوسفين المستقرة تفضلها الليجانادات الصغيرة المحتوية على بدائل إحلال مانحة.

ويمكن استخدام الليجانادات المتطلبة لشروط التزاحم في ترفيع الخواص التالية.

١ - أعداد تناسق منخفضة

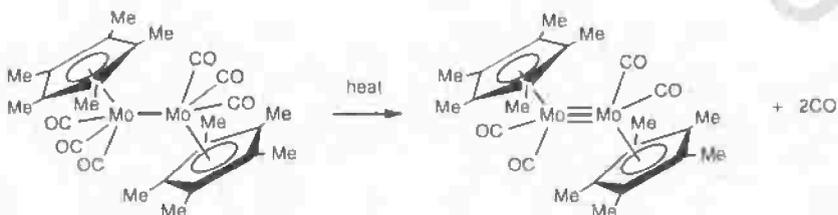
إن الليجاندين PCy_3 و $N(SiMe_3)_2$ بالأخص مؤثران بفعالية لترفع أعداد التناسق المنخفضة وبعض الأمثلة ذات الصلة موضحة بالشكل رقم (١٢,٢).



الشكل رقم (١٢,٢). بعض معقدات بأعداد تناسق منخفضة.

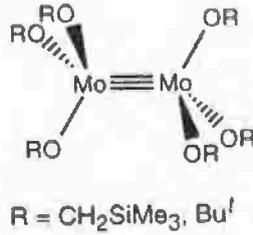
٢ - روابط مضاعفة

تحمي بدائل الإحلال الكبيرة الرابطة المضاعفة من النيكلوفيلات وهكذا، تجعل المركب أكثر حياداً أو خمولاً عن تلك بليجانندات صغيرة. يحدث التفاعل الموضح في الشكل رقم (١٢,٣) بسهولة ولكن هذا ليس هو الحال مع التفاعل المقابل بالنسبة للمركب خماسي الدينيل الحلقي (Cyclopentadienyl) غير مستبدل المجموعات.



الشكل رقم (١٢,٣). تكون الرابطة فلز- فلز المضاعفة.

إن الليجانادات الألكوكسيدية متطلبة التزاحم ، $\text{OCH}_2\text{SiMe}_3$ و OBu^t قد استخدمت بالمثل لتثبيت مركبات مثل تلك الموضحة أدناه :



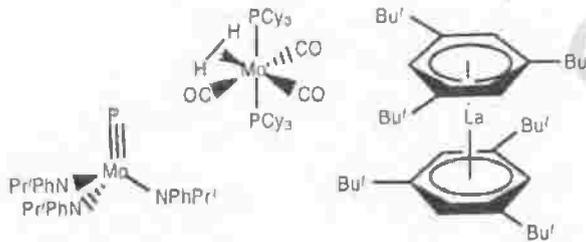
٣- حماية الليجانادات النشطة على مركز الفلز

إن لليجاناد - الفوسفيدو P^3- قد ثبت حديثاً في البيئات الحمضية المؤمنة بواسطة بالليجانادات NPhPr^t .

بالمثل ، فإن المعقد ثنائي الهيدروجين قد فصل لأول مرة في مركب موليبدينوم حيث أنه قد حُمى بالليجانادات PCy_3 . (انظر المركبات أدناه)

٤- تثبيت حالات أكسدة شاذة

لقد استخدمت حلقات البنزين المحتوية على بدائل إحلال كبيرة لتكوين مركبات مستقرة جداً من اللانثينيدات بعدد أكسدة صفر (انظر المثال أدناه).



لنقاش أكمل انظر :

F. G. N. Cloke, Chem. Soc. Rev., 1993, 22, 17, D. White and N. J. Coville. Adv. Organometal. Chem., 1994, 25, 36 and T. E. Müller and D. M. P. Mingos, Trans. Metal. Chem., 1995, 26, 1.