الباب الرابع

" تفاعلات وتراكيب المركبات العضوية الفلزية "

في هذا الباب سوف نتناول بعض التفاعلات العامة والتراكيب للمركبات العضوية الفلزية للعناصر الانتقالية. مستعملين تصنيف الليجاندات التي تم إدخالها مبكرًا. في هذه الطريقة سوف يصار إلى أمثلة لأنواع الليجاندات الأكثر أهمية. مع التأكيد علي تراكيب معقدات هذه الليجاندات، وكذلك على تحويل نوع من الليجاندات إلى نوع آخر.

ليجاندات مانحة لإلكترون واحد:

كما ذكر فيما سبق، فإن روابط – سيجما بين فلز– كربون (مثل **(M-ph, M-Et, M- Me** تتكون من قبل معظم العناصر الانتقالية. وإن المركبات الحاوية على هذه الروابط هي عادة ما تكون قابلة للفصل في درجة حرارة المحيط فقط عندما يكون الفلز في بيئات إلكترونية خاصة. خصوصًا ترتيب الـ **18-** إلكترون.

ونجد أن الأصناف الرئيسية الآتية لمعقدات حاوية على ليجاندات مانحة لإلكترون واحد قد تتميز عن غيرها :

(أ) معقدات لهيدروكربون ألكيلي أو أريلي **$M-R_h$** .

(ب) معقدات لهيدروكربون أسيلي، **$M-COR_h$**.

(ج) معقدات سيجما – الكينايل **$M-CR^1=CR_2R_3$**.

مثل **$\pi-C_5H_5Fe(Co)_2CH=CH=CH_2$**

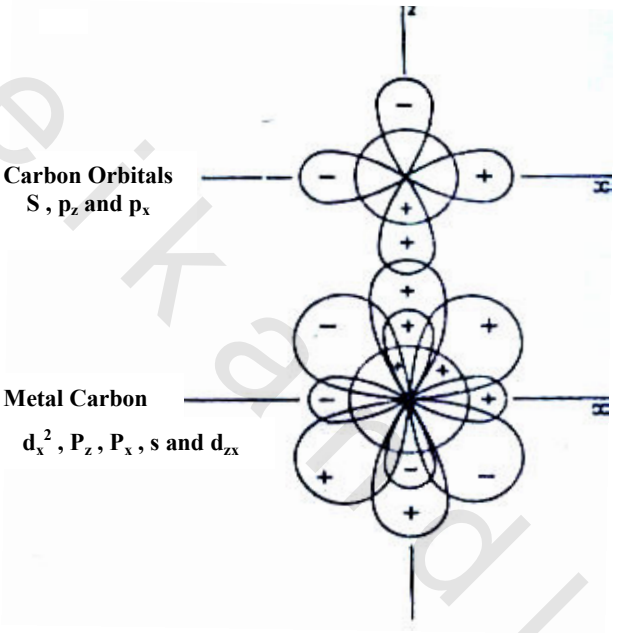
I. معقدات سيجما – سايكلوبنتاداييينيل، مثل **$\pi-C_5H_5Fe(Co)_2-\sigma-C_5H_5$** .

II. معقدات لفلوروكربون الكيلي أو أريلي **$M-R_f$** (مثل **$M-CF_3$, $M-C_6F_5$**) ومعقدات الأسيل **$M-COR_f$**.

III. معقدات الاسيتيلايد او الالكينايل، **M-C≡CR**.

ترابط الليجاندات مانحة الإلكترون – الواحد مع الفلزات الانتقالية:

إن الاتحادات المحتملة لمدارات الفلز والكربون في تكوين نظام **M-C** هي الملاحظة في الشكل التالي. ونلاحظ أيضًا بأن الإسهامات في ترابط كل من التناظر الذي من نوع سيجما وباي يمكن أن تنشأ.



في روابط فلز – ألكيل **(R_h)** هناك احتمال لوجود إسهام قليل بواسطة ترابط – باي، كما لو أن مداري p_y,p_x لذرة الكربون – ألفا، اللذان هما في ناظر صحيح التداخل – باي مع مدارات الفلز هما مسبقًا مشغولان كليًّا للترابط مع ذرتي الكربون أو الهيدروجين اللذان هما كذلك مرتبطان بهذه الذرة.

وكما هو معلوم في جميع الروابط التساهمية، فقوة الرابطة فلز–كربون يتوقع منها أن تزداد بزيادة السالبية الكهربائية لمجموعة الألكيل، فكلما ازداد الفرق في السالبية الكهربائية بين مجموعة الألكيل ومجموعة الفلز، كلما ازداد الإسهام الأيوني لقوة الرابطة.

وكذلك فإن روابط قوية الاستقطاب يتوقع منها أن تظهر انخفاض في ميلها للتجزؤ المتجانس. وهناك يضع معلومات متوفرة لألكيلات هيدروكربونية بسيطة يمكن بواسطتها اختيار هذا التوقع، لكنه لوحظ نوعيًّا أن معقدات لبيرفلوروالكيل للفلز، $\mathbf{M\text{-}R_f}$، هي حراريًّا أكثر استقرارًا من المركبات $\mathbf{M\text{-}R_h}$ المقابلة.

وعلى سبيل المثال: فإن $\mathbf{F_3C\text{-}Co(CO)_4}$ يمكن تقطيره في درجة حرارة**91°**م وبدون أي تجزؤ في حين أن $\mathbf{H_3C\text{-}Co(CO)_4}$ يعتبر مستقرًّا فقط في درجات الحرارة المنخفضة (**30 °**م تقريبًا).

أولا: فإن ارتفاع السالبية الكهربائية نوعًا ما للمجموعة $\mathbf{R_f}$ $\mathbf{X_{cf3} = 3.4}$ تقريبًا مقارنة مع $\mathbf{X_{cH3} = 2.0}$ تقريبًا) سوف يؤدي إلى إسهام أيوني للترابط أعظم مما هو عليه في الألكيلات الهيدروكربونية.

وثانيًا: فإن الشحنة الموجبة العالية على الفلز سوف تسبب انكماش في مدارات الفلز، مؤدية إلى خفض في تداخلات الترابط، وإلى تداخل أفضل بين مدارات **-d** الترابطية للفلز ومدارات مناسبة لليجاند.

وهناك دليل آخر وهو أطياف الأشعة تحت الحمراء وأطوال الروابط التي تقترح بأن ترابط – باي قد يسهم في الرابطة **M-C** في مشتقات الفلوروكربون، $\mathbf{M\text{-}R_f}$.

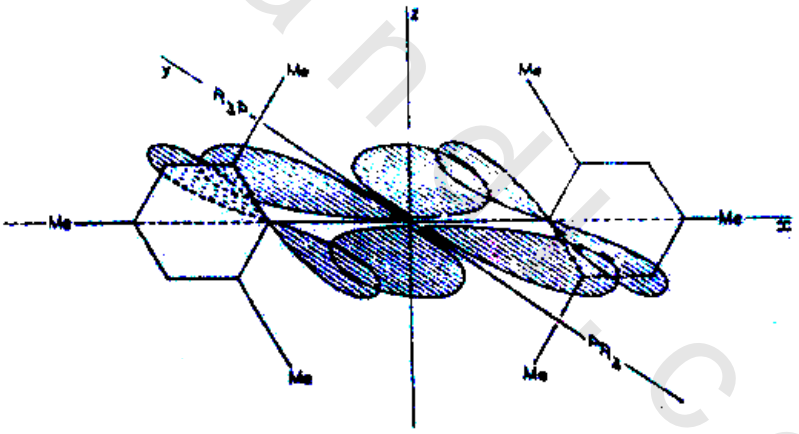
وفي أريلات الفلز هناك احتمال لمنح إلكترونات من قبل مدارات – **pπ** المملوءة لليجاند إلى مدارات الفلز الفارغة، وكذلك انتقال إلكترونات الفلز إلى مدارات – **pπ** الترابطية الفارغة لمجموعة الأريل كليجاند.

ومن المألوف فإن أريلات الفلز الانتقالي هي غالبًا ما تكون حراريًّا أكثر استقرارًا من الكيلانة المقابلة. وعلى سبيل المثال فإن مشتقات الألكيل $\mathbf{(R'_3p)_2NiR_2}$ هي غير مستقرة جدًّا وأن محاولات عديدة لفصلها لم تلق نجاحًا. وعلى أية حال فإنه من المحتمل الحصول على معقد بلوري **(R=ph)**، لكن ليس في حالته النقية، حيث إنه من السهولة أن يتجزأ.

وإن الفنيلات المعوضة في الموقع – أورثو (مثل **Ar** = ميزيتيل) من المدهش أنها تكون معقدات مستقرة حراريًّا متساوية النسب من **$(R_3P)_2NiArX$** و **$(R_3P)_2NiAr_2$**. ومعقدات الترانز هذه تكون صفراء– قهوائية اللون ومعظمها ينصهر في المدى بين **100-150 °** م.

ومع بعض الاستثناءات فإن الغالبية العظمى منها مستقر في الإيثانول والبنزين المغليان، وتبدو بأنها مستقرة بشكل غير محدود عند تعرضها للهواء في حالتها الصلبة.

ونجد أن الاستقرارية الحرارية لهذه الأريلات المعوضة في الموقع – أورثو ترجع إلى كل من العاملين الإلكتروني والفراغي. وهكذا يبدو أن مجموعات المثيل تعيق المهاجمة على طول المحور **Z-** وكذلك تحمل الحلقات الأروماتية في المستوى **ZX-** لذلك فإن أوربتالات – باي للحلقة قد تتداخل في أوربيتالات **dxy** للفلز، كما بالشكل التالي:

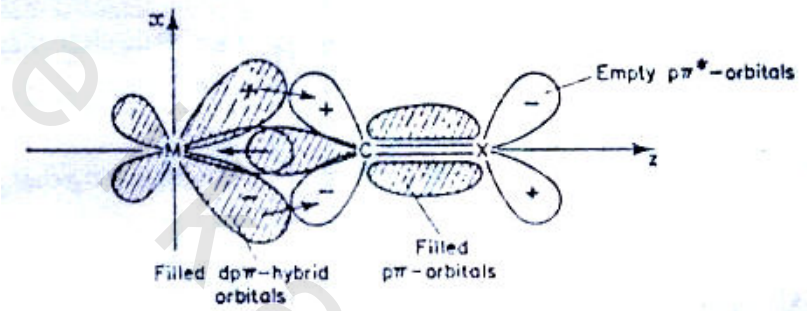


كما أن معقدات الألكينايل، التي تحتوي على المجموعة **M-C≡CR**، هي في الغالب أكثر استقرارًا من الألكيلات والأريلات المقابلة. ومثال على ذلك معقد النيكل **$(Et_3P)_2Ni(C \equiv Cph)_2$**، الذي ينصهر في درجة **149-151°** م دون تجزؤ.

ومعقدات الألكينايل تكون شكليًّا مشابهة لسيانيدات وكربونيلات الفلز.

وإن الأصناف **CO,CN^- , C≡CR** تكون جميعها متشابهة إلكترونيًّا ويفترض بأنها تترابط مع الفلز الانتقالي بنفس السلوكية.

كما أن جميع الليجاندات الثلاثة يتوقع أنها تمتلك كلتا الخاصيتين: منح الإلكترونات – برابطة سيجما، واستقبال الإلكترونات – برابطة باي، وإن التمثيل التقليدي للترابط في الأنظمة **M-C≡X** ، حينما **O=X، N** أو **CR** هو الملاحظ في الشكل التالي:



إن الدليل على منح الإلكترونات – برابطة باي من مدارات الفلز إلى المدارات الجزيئية اللاترابطية لمجموعة الألكينايل قد تم الحصول عليه من دراسات أطياف الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات.

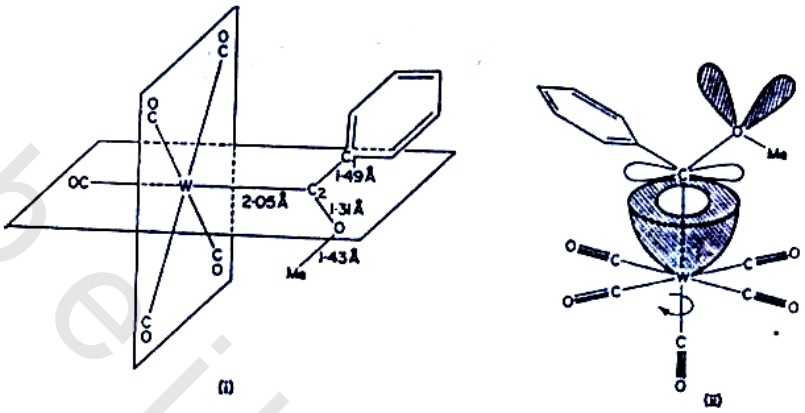
ونجد في مركبات البلاتين **$(Et_3P)_2Pt(C≡CR)_2$** مثلا، فإن تذبذبات الامتطاط للرابطة **C≡C** يحدث عند **2100** سم $^{-1}$ تقريبًا الذي هو أقل بحوالي **150** سم $^{-1}$ من تلك التذبذبات الملاحظة في الهيدروكربونات الأستيلينية ثنائية التعويض (**2190-2260** سم $^{-1}$) مقترحة بذلك انخفاض برتبة الرابطة **C≡C**

كما أن المسافة **C≡C** في المركب **$(Et_3P)_2Pt(C≡CR)_2$** تكون على أية حال قريبة جدًّا (**1.18±0.02** أنجستروم) إلى تلك المستحصلة من الأستيلين الحر **PhC = CPh** (**1.19+0.03** أنجستروم).

كاربينات الفلز :

إن هيكل المركب **W(CO)5-CphOMe**، المتحقق بواسطة تحليل الأشعة السينية، هو الملاحظ في الشكل التالي، حيث إن هذا المركب يوضح

الاستقرارية عن طريق تكوين معقد لأصناف تعتبر غير مستقرة في حالتها الحرة.



إن طول الرابطة **W-C** في النظام **W-CPh(OMe)** (**2.05** أنجستروم) هو نوعًا ما أطول مما هو عليه في الأنظمة **W-CO** (~ **1.89** أنجستروم). وإن الرابطة **$W-C_2$** هذه ربما تكون مستقطبة تمامًا، وفي الحالات المتطرفة فإنها قد تمثل على أنها نظام "يلد "**ylide**"، -**$(OC)_5W^+$**-**C(OMe)Ph**.

بالإضافة إلى ذلك فإن من المرجح وجود ترابط مزدوج هام بين مدارات **d**- للتنجستن ومدارات- **P** لـ **C_2** التي تعد اعتيادية لمستوى **C_1C_2O**. وإن مستوى مجموعة **C_1C_2O** يضطجع بين محوري **y,x** وبحدود **45** ° لكل منهما.

وإن هذا التركيب المتوقع، حيث إن جميع مدارات الفلز في المجموعة **$M(CO)_5$** تكون متوزعة بصورة متناظرة حول المحور **Z**- ، ومن ثم فإن كلا من مدارات الفلز **p_y,p_x,d_{yz},d_{xx}** تكون أزواجًا إلكترونية منحلة.

وهكذا فإن مدارات الفلز هذه تكون مدار باي – الترابطي الأسطواني المتناظر حول المحور **Z**- ، وعليه فإن في هذا الموقف تملك الرابطة **M≡C** المزدوجة دوران حر حول المحور **M-C**. ويترتب على ذلك بأن يتوقع من المستوى **OC_1C_2** أن يأخذ الموقع الأقل إعاقة فراغية.

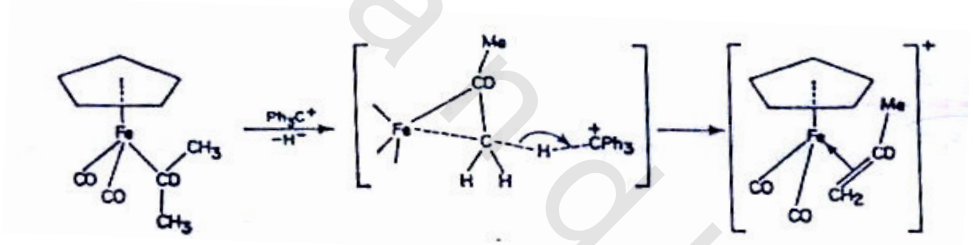
خـــواص الرابطـــة M-C :

لقد وجد أنه من المألوف جدًّا أن تنشق رابطة فلـز – كربـون بواسـطة الهالوجينات بصورة أقل عرفًا بواسطة الأحماض كهاليدات الهيدروجين، مثل ما يلي:

$$\text{Cis-}(Et_3P)_2PtBr_2 \xleftarrow{Br_2} \text{cis-}(Et_3P)_2PtMe_2 \xrightarrow{HCl} \text{cis-}(Et_3P)_2PtMeCl$$

وحينما توجد ذرة بيتا – هيدروجين في مجموعة الألكيل المستعملة (مثـل: الإثيل، النورمال – بروبيل، الأيزوبروبيل)، فإن المعاملة مع عامل مجرد لأيون الهيدريد كالكاتيون ثلاثي فنيل مثيل قد تؤدي إلى كاتيونات أثيلينية، مثل ما يلي:

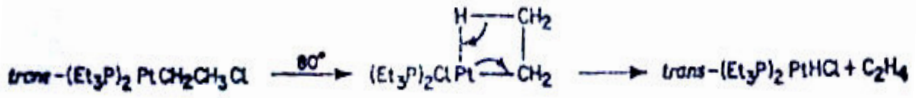
$$(CO)_5MnCH_2CH_3 + Ph_3C^+BF^{-4} \longrightarrow [(CO)_5Mn{\leftarrow}\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\|}}]^+ BF^-_4 + Ph_3CH$$



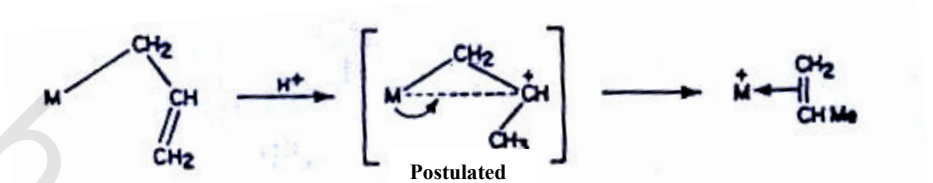
(b) (a)

إن تكوين الكاتيون **2-** ديتيروبروبين **(a)** من معقد الـــ **2-** أيزوبروبيل **(b)** كما هو ملاحظ فيما سبق، يؤكد بأن الهيدريد قد جرد من ذرة البيتا – كربون.

وبـصورة مـشابهة، فـإن التجـزؤ الحـراري لمعقـد الإثيـل **trans-** $(Et_3P)_2PtCl(CH_2CH_3)$ والإثيلين قد يشرع عن طريق التجريـد الـداخلي للهيدروجين من البيتا – كربون ويقصد بذلك :



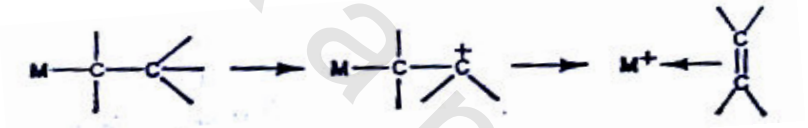
إن الليجاند العضوية حينما تمتلك ذرة بيتا – كربون غير مشبعة، كما في معقدات فلز سيجما – أليل، فإن إضافة بروتون قد تقود إلى كاتيونات باي – الأوليفينية، مثل ما يلي:



Postulated mechanism

Where, M = $Mn(CO)_5$;π-$C_5H_5Fe(CO)_2$.

وقد يخّيل بأن كلا من تفاعلي تجريد الهيدريد والبرتنة تشرع عن طريق تكوين أيون البيتا – كربونيوم كناتج وسطي الذي "يستقر" بواسطة تكوين رابطة إثيلين – فلز وأكسدة جزيئة للفلز، مثل ما يلي :



ويبدو أن استقرارية أيونات البيتا – كربونيوم بواسطة انتقال بعض من الشحنة الموجبة إلى الفلز وتكوين رابطة – باي بين الفلز والليجاند العضوية هي "خاصية مجموعة" مهمة للفلزات الانتقالية المعقدة.

إن الأمثلة المذكورة فيما سبق توضح عملية تحويل الليجاند – مانحة الإلكترون الواحد ظاهريًّا (مثل $-CH_2CH_3$) إلى ليجاند – مانحة لإلكترونين (مثل $=CH_2H_2C$).

وإن أمثلة عديدة ذات علاقة في تحويل ليجاند – مانحة لـ **n** إلكترون في معقد ما؛ إما إلى ليجاند – مانحة لـ **(n-1)** إلكترون، أو لـ **(n+1)** إلكترون، سوف نتناولها بالشرح فيما بعد.

تفاعلات الإدخال:

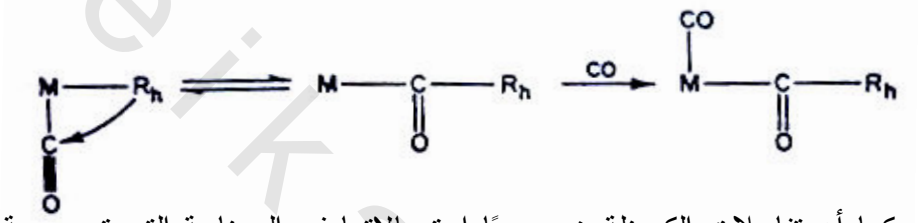
إن خاصية مهمة أخرى لروابط فلز انتقالي مع مجموعة ألكيل ومجموعة أريل تكمن في قابليتها للخضوع إلى تفاعلات الإدخال،

مثل ما يلي:

$$M\text{-}R_h + X \longrightarrow M\text{-}X\text{-}R_h,$$

$$\text{Where } X = CO,\ SO_2,\ F_2C{=}CF_2.$$

وفي تفاعل الكربنلة (استحداث مجموعة كربونيل). من حيث إن ألكيل أو أريل الفلز يكون متحولا إلى مشتق الأسيل المقابل. فإن دراسات تحري آثار النظائر قد بينت أنها مجموعة **CO** المتناسقة التي تدخل فيما بين رابطة فلز – كربون بواسطة إزاحة ضمن الجزيء وليست جزيئة **CO** من الطور الغازي :

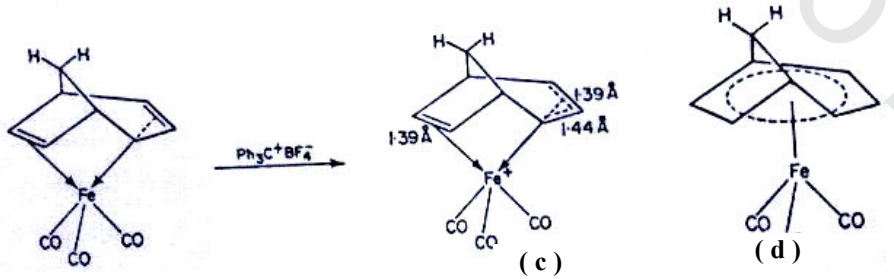


كما أن تفاعلات الكربنلة خصوصًا استعمالاتها في الصناعة التي تعد مهمة لعمليات **OXO**، تكون موضحة ومفصلة فيما بعد.

ليجانـــدات مانحـــة – إلكترونيـــن :

إن ترابط وتراكيب معقدات الباي – أوليفين للعناصر الانتقالية نستنتج منه أن الليجاندات مانحة – الإلكترونين يمكنها أن تتكون من الليجاندات مانحة – الإلكترون الواحد، وكذلك يمكنها أن تتحول إليها.

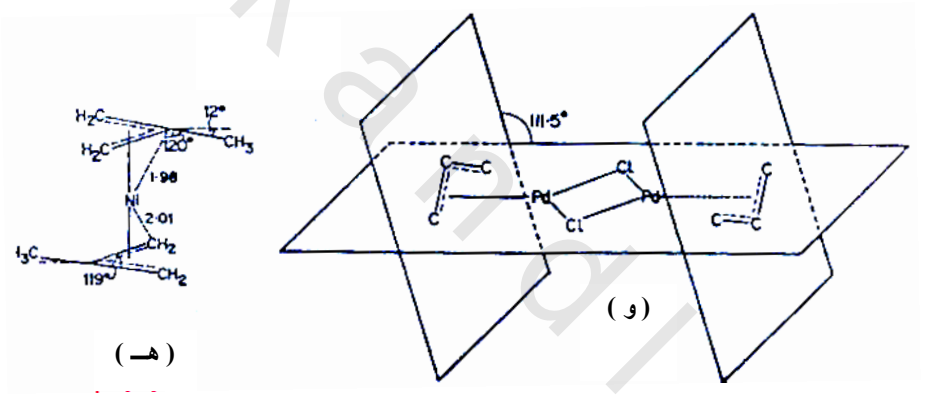
والمثال الآتي يبين كيف يمكن لنا أن نبدأ بأوليفين متناسق وننتهي بأينيل **(enyl)** أو بنظام ليجاندي مانح – لثلاثة إلكترونات :



ونجد أن التركيب البلوري للمعقد **(c)** قد تم تحقيقه، حيث إنه يبين بأن الليجاند قد تعد إما كاتحاد بين ليجاند– مانحة لإلكترونين وليجاند مانحة – لثلاثة إلكترونات **(c)** أو كليجاند أروماتية – متجانسة مانحة – لخمسة إلكترونات **(d)** وأن أمثلة حول ليجاندات مانحة – لـ **(n×2)** إلكترون قد أعطيت في شكل سابق.

ليجاندات مانحة – لثلاثة إلكترونات، معقدات الباي – أليل – والباي – أينيل:

إن معقدًا نموذجيًّا للباي – أينيل، قد تم تركيبه بواسطة حيود الأشعة – السينية ألا وهو بس – باي –**2**–مثيل أليل النيكل (هـ). بعدين متساويين من هذين المستويين في التركيب السندويشي.



(هـ) (و)

إن للدايمر $(\pi\text{-}C_3H_5PdCl)_2$ التركيب الإلكتروني (و). وإن مستوي ذرات الكربون الثلاث لمجموعة الأليل يقطع المستوى المتكون بواسطة نظام $(PdCl)_2$ وبزاوية مقدارها **111.5** ° تقريبًا، وبذرة كربون مركزية تكون مستقرة بعيدًا عن البلاديوم.

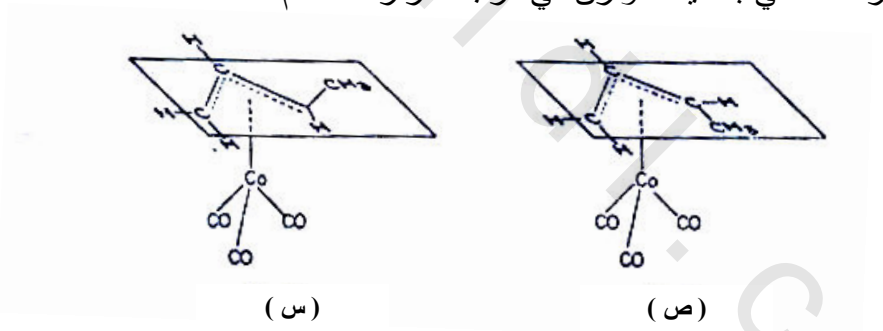
ونجد أن المستوى $(PdCl)_2$ يكون أقرب إلى ذرتي الكربون الطرفية مما هو عليه إلى ذرتي الكربون المركزية لمجموعتي الأليل. وعند درجة **140** – م فإن المسافة بين **Pd** وذرة الكربون المركزية هي نفس ما هي عليه بين **Pd** وذرة الكربون الطرفية (المعدل **2.11** أنجستروم) وعند درجة حرارة المحيط،

فإن المسافة بين **Pd** وذرة الكربون المركزية قد تكون هامشية أطول لكن ليس أكثر من **0.1** أنجستروم.

وإن الزيادة الظاهرية في المسافة قد تنشأ من أخطاء مسببة من قبل الحركات الحرارية في درجات الحرارة الأعلى. وإن المسافات بين **C-C** لمجاميع الباي – أليل هي نفسها (المعدل **1.36** أنجستروم) كما أن المسافات بين **Pd-CI** (المعدل **2.41** أنجستروم) تكون مشابهة إلى تلك الموجودة في معقدات أخرى لـ **Pd-CI** في موقع ترانز لليجاندات أوليفينية.

وتبين أن الدراسة في درجات حرارة منخفضة تحدد تقريبًا ذرات الهيدروجين لمجاميع الأليل، وضمن الخطأ التجريبي فقد وجد بأنها تضطجع في مستوى ذرات كربون الأليل.

إن معقد الباي – **1**– مثيل أليل ثلاثي كربونيل الكوبلت قد حصل عليه كمزيج لأيزومرين هندسيين (س)(ص)، وذلك من التفاعل بين $HCo(CO)_4$ والبيوتادايين. وأن أيزومر – السن هو الأكثر استقرارًا، وقد يحصل عليه من أيزومر – الأنتي بعملية التوازن في درجة حرارة **80°** م.



(ص) (س)

الأليلات الحركية:

إن أطياف الرنين النووي المغناطيسي لبروتونات معقدات فلز انتقالي أليلية تقع أساسًا في ثلاثة أصناف، فالأليلات سيجما – الترابط تعطي الأطياف المتوقعة من صيغتها $M\text{-}CH_2CH{=}CH_2$. ومعظم مجموعات الباي – أليل، كما في $\pi\text{-}C_3H_5Mn(CO)_4$-، تقدم أطيافاً تلك التي من نظام A_2B_2X.

وإن الصنف الثالث للأطياف يقترح بأن مجموعات الأليل التي تمتلك ذرات هيدروجين طرفية متكافئة، هو ذلك الصنف الذي وجدت منه أطياف نموذجية لنظام A_4X. إن بعض معقدات الأليل تبين بأن أطياف الباي – أليل هي من نوع A_2B_2X في درجات الحرارة المنخفضة ومن نوع A_4X في درجات الحرارة المرتفعة، مثل: $(Pt,Pd,Ni=M)\ (ally)_2M\ ,\ (ally)_3Rh$.

ويقترح بأنه عند درجات الحرارة العالية هناك حركة سريعة لمجموعات الأليل حول ذرة الفلز؛ لذلك فإن بيئة البروتونات الطرفية تصبح معدلة ضمن المقياس الزمني الطويل نسبيًّا لتجربة الرنين النووي المغناطيسي.

إن معقدات أليل أخرى، مثل دايمر الباي – أليل كلوريد البلاديوم يقدم أطيافًا من نوع A_4X فقط عند تواجد ليجاندات، مثل: R_3As,R_3p، أو ثنائي مثيل سلفوكسيد **(DMSO)**.

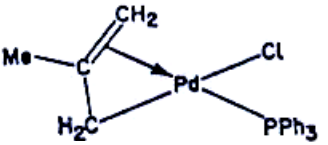
ويمكن تلخيص هذه الحالة بأن توازن ذرات الهيدروجين الطرفية في تجربة الـ **n.m.r.** تكون بسبب عمليات التغير السريع مثل :

$$(\pi\text{-ally1 PdCI})_2+L \rightleftharpoons \pi\text{-ally1PdClL}$$
$$\pi\text{-ally1 PdCIL}+L \rightleftharpoons \sigma\text{-ally1PdClL}_2$$
$$\pi\text{-ally1 PdCIL}) +L' \rightleftharpoons \pi\text{-ally1PdClL}'+L(L=L')$$

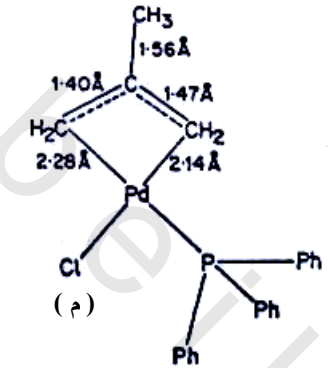
وبمعنى آخر ليس من الضروري الافتراض في هذه الأنظمة وجود أي معقدات أليل فلزية التي تحتوي على روابط فيما عدا روابط سيجما – أليل أو باي – أليل – فلز وعندما تتعامل مع كمية مولية متساوية من ثلاثي فنيل الفوسفين فإن دايمر الباي – مثيل أليل كلوريد البلاديوم يعطي المعقد (م).

حيث إن دراسات لطيف الرنين النووي المغناطيسي تقترح أن مجموعة الأليل ترتبط بصورة غير متناظرة مستعملة كل من رابطة – سيجما والجزء الإثيليني المانح – لإلكترونين برابطة – باي بدلاً من الارتباط بصورة متناظرة مستعملة نظام الباي – أليل.

كما أن حيود الأشعة – السينية قد أكد بأن المسافات **C-C** يكون في رسم نظام – سيجما. باي الملاحظ في (ن).



(ن)



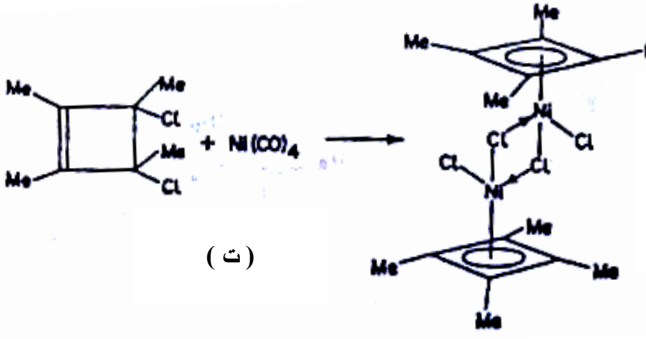
(م)

ويحتمل أن يكون هذا التمثيل غير مضبوط؛ لأن درجة ترابط – باي الجديرة بالاعتبار لا زالت متوقعة عبر رابطة **C-C** المفردة ظاهريًّا والأكثر طولا.

الليجاندات (دايين) المانحة – لأربعة إلكترونات:

معقدات السايكلوبيوتادايين:

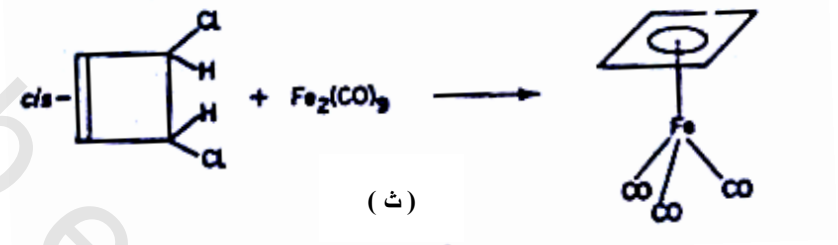
إن نظام السايكلوبيوتادايين غير المستقر يمكن أن يصبح مستقرًّا عن طريق تكوينه معقدًا مع فلز انتقالي. وبعد مرور ثلاث سنوات تم فصل أول معقد باي – سايكلوبيوتادايين (ت) كمسحوق أحمر بنفسجي ذائب في كلوريد المثيلين وفي الماء. حيث إن مجموعة C_4Me_4 تقريبًا مستوية، وإن الروابط **C-C** الحلقية تكون جميعًا متساوية في الطول.



(ت)

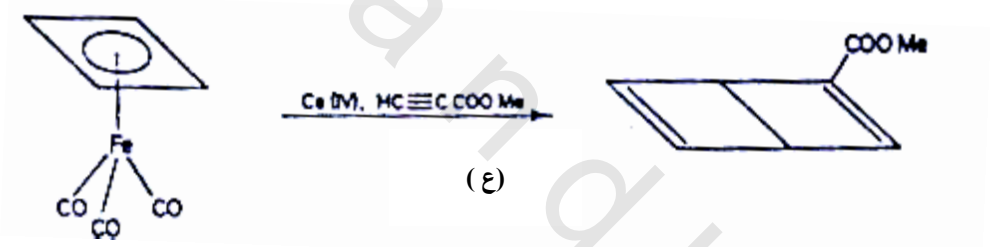
Ni – C , 1997-2.047 A°
C – C of C_4 ring, 1.40-1.45 A°
Ni – Cl (bridge), 2.35 A°
Ni – Cl (Unbridge), 2.26 A°

إن معقد الباي – سايكلوبيوتادايين المعوض (ث)، قد حضر منذ ذلك الوقت بطريقة مشابهة لتلك المستعملة في تحضير النيكل، وقد تم تحقيق تركيبه بواسطة حيود الأشعة السينية.



(ث)

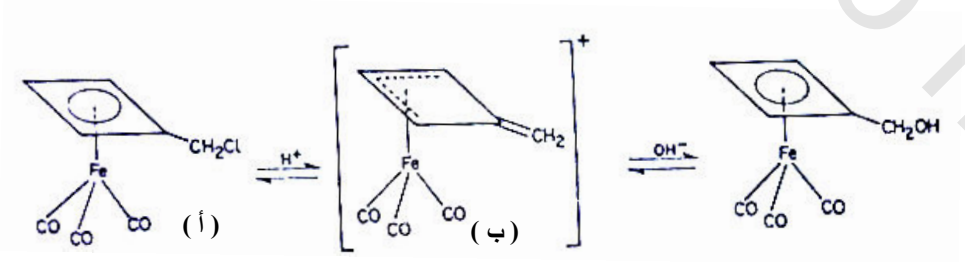
وتبين أن أكسدة $C_4H_4Fe(CO)_3$ بواسطة أيون السيريك يؤدي إلى لفظ ليجاند السايكلوبيوتادايين غير المستقرة، التي يمكن تمييزها بواسطة التفاعلات التي تحدث موضعيًّا، وعلى سبيل المثال بواسطة إضافة دايلز– الدر إلى **HC≡CCOOMe**، ليعطي مشتق ديوار **(Dewar)** للبنزين (ع) كما يلي:



(ع)

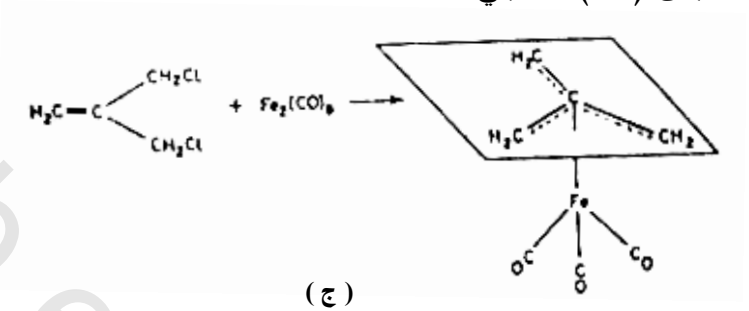
وفي الحقيقة، فإن بعضًا من تفاعلات الإضافة للسايكلوبيوتادايين المتحررة تقترح أنها دايين بشكل مستطيل (حالة منفردة التركيب) بدلا من حلقة أروماتية غير متمركزة (منتشرة) الإلكترونات بشكل مربع (حالة ثلاثية التركيب).

كما أن التحلل المائي لمشتق الكلورومثيل (أ) قد يستخدم الباي – إينايل كنواتج وسيطة (ب) كما يلي:



(أ) (ب)

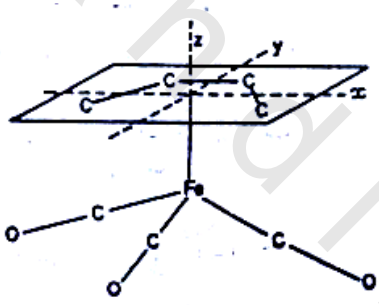
وهناك ليجاند مهمة مانحة – لأربعة إلكترونات تظهر واضحة في مشتق ثلاثي مثيلين الميثان (جـ) كما يلي:



(ج)

معقدات البيتوتاداييـــن:

إن ثنائي الأوليفين (البيوتاداايين) متبادل الرابطة المزدوجة قد تُعد ظاهريًا على أنها ليجاند مانحة – لأربعة إلكترونات. فعند معاملة $Fe(CO)_5$ مع البيوتاداايين تحت ضغط فإنه ينتج بيتوتاداايين ثلاثي كربونيل الحديد (معقد ينسجم وقاعدة الـ **18** - إلكترون) تركيبه الإلكتروني معطى في الشكل التالي:

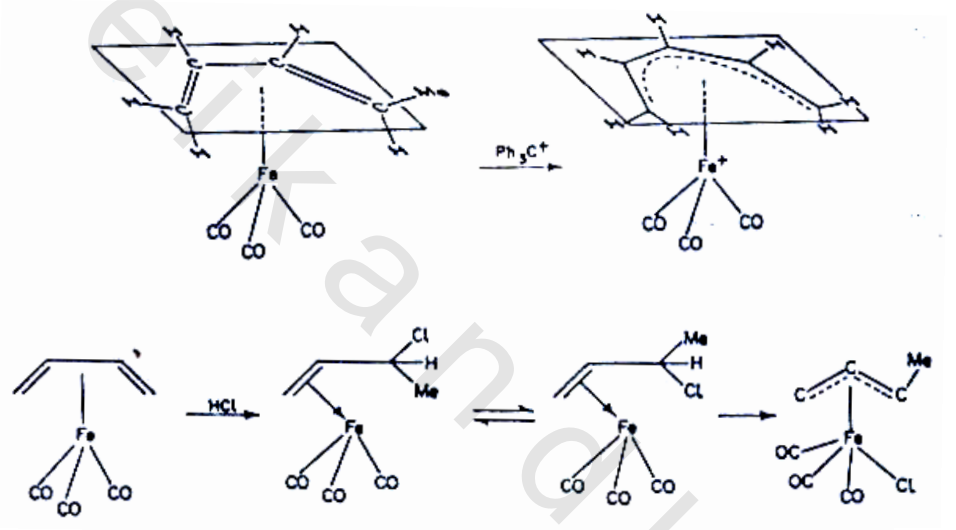


ونجد أن ذرات الكربون في البيوتاداايين تتخذ التركيب الإلكتروني سيس. واقعة في نفس المستوى. وأن مستوى ذرات الكربون الأربعة ليس موازيًا تمامًا لذلك المستوى المتكون من قبل ذرات كربون مجموعات الكربونيل الثلاثة.

كما أن ذرة الحديد تضطجع أسفل مستوى ليجاند البيوتاداايين وهي على مسافات متساوية من كل ذرة من ذرات الكربون الأربعة (**2.1** ∓ **0.04** أنجستروم).

وقد تتفاعل المعقدات ذات الأوليفينات متبادلة الرابطة المزدوجة لتعطي معقدات حاوية على ليجاندات مفيدة بواسطة نظام إلكتروني منتشر (غير متمركز) جوهري أكثر؛ إما بإلكترون واحد، أو أقل من إلكترون واحد مما تمنحه الليجاند الأصلية.

وعليه فإن الليجاندات المانحة – لأربعة إلكترونات قد تتحول بواسطة تجريد الهيدريد إلى ليجاندات الباي – داينيل المانحة – لخمسة إلكترونات، في إينايل (كليجاندات مانحة – لثلاثة إلكترونات) كما يلي :

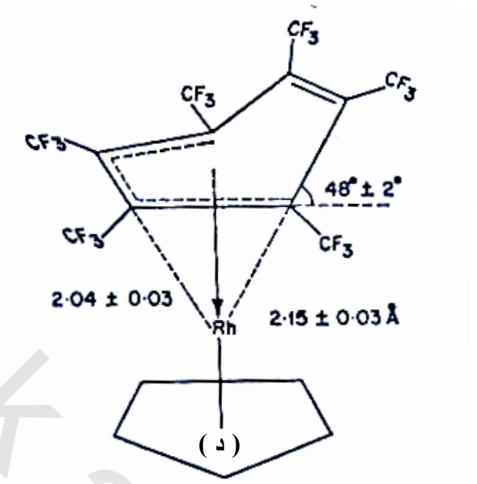


وقد تقارن هذه التفاعلات مع عملية تحويل الليجاندات أحادية الاين مانحة لإلكترونين؛ إما إلى ليجاندات مانحة – لإلكترون واحد (الألكيل)، أو ليجاندات مانحة – لثلاثة إلكترونات (الباي – إينايل) والمذكورة فيما سبق.

ومن غير المفهوم على أية حال أن ليجاندات الدايين والتراين غير متبادلة الرابطة المزدوجة، من حيث إن الأنظمة **C = C** المفصولة بأكثر من ذرة كربون واحدة، قد لا تتفاعل بسهولة لتعطي الأنظمة المنتشرة الإلكترونات (غير المتمركزة).

كما أن تركيب المعقد باي – سايكلوبنتا داينيل سداسي ثلاثي فلورو منيل بنزين الروديوم (د) له بعض الأهمية. ومن الاعتيادي فإن هيدروكربونات

البنزينويد الأروماتية تمنح ظاهريًا **6-** إلكترونات إلى الفلزات الانتقالية، وتبقى حلقة البنزين مستوية عند تناسقها كما يلي:



(د)

إلا أن التركيب البلوري للمعقد (د) يبين أن أربعة ذرات كربون فقط من الحلقة $(CF_3)_6C_6$ تكون في مستوى واحد، في حين أن ذرتي الكربون المتبقية تكون منحنية إلى الأعلى بعيدة عن الفلزّ بزاوية تقدر بـ **48°± 2°**. وهذا التركيب هو في اتفاق مع قاعدة الـ **18** - إلكترونًا.

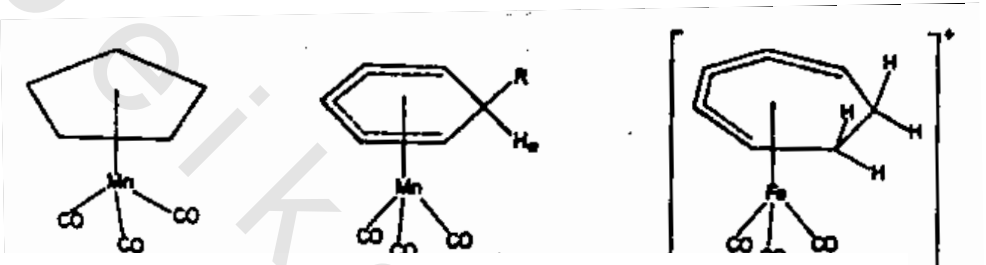
ومن حيث إن ليجاند سداسي ثلاثي فلورومنيل البنزين تعمل كدايين متبادلة الرابطة المزدوجة في هذا المعقد، وتمنح أربعة إلكترونات فقط (وهذا يعني أن **Rh = 9 ; π-C_5H_5 = 5 ; $(CF_3)_6C_6$** كدايين = **4** ؛ فالمجموع الكلي لعدد الإلكترونات هو **18** إلكترونًا).

ليجاندات (الدايينايل) المانحة – لخمسة إلكترونات:

لقد تمت الإشارة من قبل بخصوص ليجاند السايكلو أوكتاتترايين متبادلة الرابطة المزدوجة، كما لوحظ من تركيب معقد سايكلوبيوتينايل النيكل، ومعقد

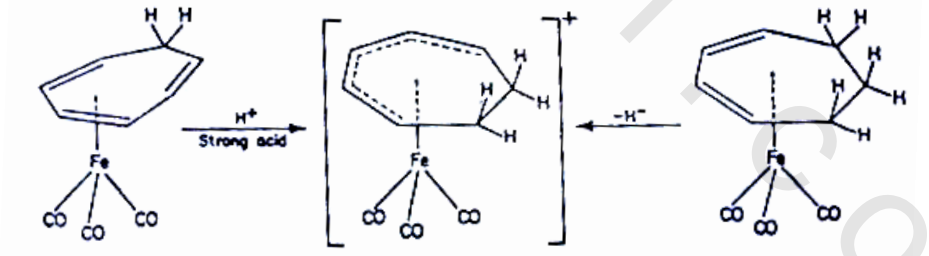
الروديوم، فإنه ليس من الضروري لذرات الكربون الحلقية التابعة إلى الليجاند الهيدروكربونية غير المشبعة الحلقية أن تستخدم في التربط مع الفلز.

وإن أمثلة إضافية لهذا هي الملاحظة في الشكل التالي، حيث إنها معقدات مشتقة من أنظمة حلقية خماسية، سداسية –، وسباعية الحلقة على التوالي، وفي جميع الحالات فإن **5-** إلكترونات فقط هي المستخدمة ظاهريًّا في الترابط في كل حالة كما يلي:

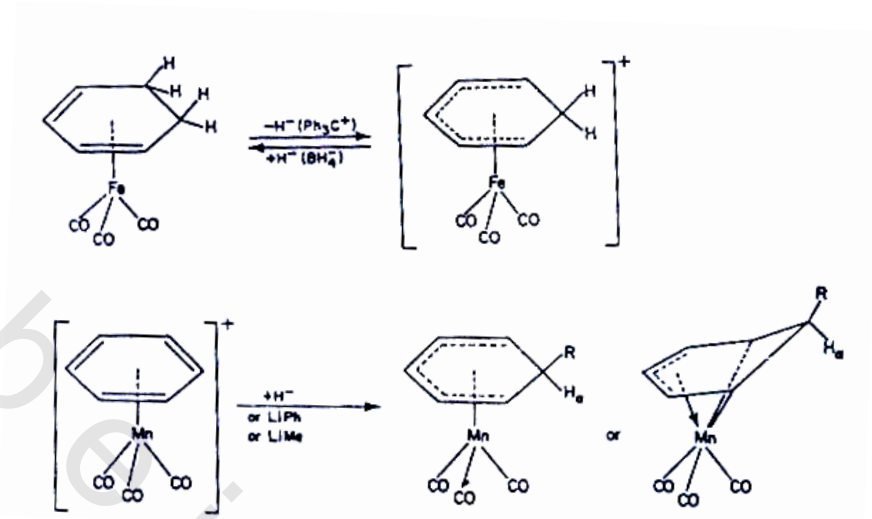


π – cyclopentadienyl **π – cyclohexadienyl** **π - cycloheptadienyl**

إن معقدات الباي – سايكلوهبتادايينيل للفلز يمكن الحصول عليها بواسطة تجريد الهيدروجين من معقد الدايين – للحديد أو بواسطة برتنة معقد ترايين مناسب كما يلي:



ويمكن الحصول على معقدات الباي – سايكلوهكساداييينيل بصورة مشابهة بواسطة تجريد الهيدريد من الدايينات، وكذلك تنتج من مهاجمة أيون الهيدريد النيوكليوفيلية لكاتيونات الترايين أو الأرين، مثل ما يلي:

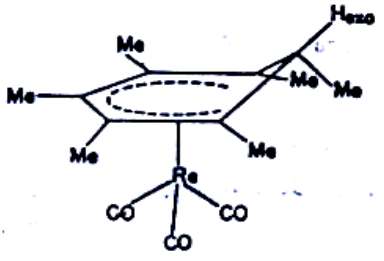


(1) (2)

ونجد أن ترابط ليجاند الباي – سايكلوهكسا دايينيل قد يعتقد بأنه ناتج وسطي بين الحالات المتطرفة لرابطتي سيجما ورابطة الباي – إينيل **(1)** ونظام C_5 المنتشر الإلكترونات **(2)**.

وهناك خاصية مهمة لبعض معقدات السايكلوبنتادايين – والسايكلوهكسا دايينيل للفلز هي حدوث حزم ذات تردد منخفض (**2700** سم $^{-1}$) عريضة بشكل غير اعتيادي. وهذه ناشئة عن امتطاط الرابطة **C–H** لكربون المثيلين.

كما أن التركيب البلوري لمعقد الرينيوم **(3)**، الذي هو الآخر له تردد امتطاطي للرابطة **C–H** منخفض بشكل غير اعتيادي، يظهر بأن الجزء **C-H** هو في موقع خارجي.



(3)

ومن المعقول الافتراض بأن امتطاطات **C–H** غير الاعتيادية في المعقدات ذات العلاقة هي الأخرى تنشأ من رابطة $C–H_{exe}$. وقد تم الاقتراح أن تردد $C–H_{exe}$ يكون منخفضًا نتيجة للتداخل المباشر بين الفلز وكربون مجموعة المثيلين.

أ- معقدات الباي – سايكلوبنتا دايينيل:

إن جذر السايكلوبنتا دايينيل C_5H_5 يكون صنفين مميزين عند تكوينه معقدًا مع الفلزات الانتقالية. **الأول:** إلى حد بعيد هو الأكثر أهمية من هذين الصنفين، ويشتمل على معقدات الباي – سايكلوبنتا دايينيل من حيث إن حلقة C_5H_5 تكون مرتبطة أساسًا بشكل تساهمي مع الفلز.

وإن ذرة الفلز تضطجع تحت مستوى الحلقة، وعادة على مسافات متساوية من جميع ذرات الكربون الخمسة، بالإضافة إلى ذلك فإن عددًا من معقدات سيجما – سايكلوبنتا دايينيل تكون معروفة أيضًا، من حيث إن مجموعة C_5H_5 تكون مرتبطة مع الفلز خلال ذرة كربون واحدة فقط، بواسطة رابطة **2** – إلكترون التساهمية.

ونجد أن كلا من الدليل الكيميائي، ودليل معلومات الحساسية المغناطيسية (خصوصًا) يقترحان أن المنغانوسين هو أيوني بصورة كبيرة ومن نوع السايكاوبنتاداييند $Mn^{2+}(C_5H_5^-)_2$. وأن كل ما هو معروف عن معقدات عناصر الأتربة النادرة $(C_5H_5)_3M$ يعتقد أيضًا أنها واسعة الأيونية في طبيعتها.

إن المعتقدات الحاوية على ليجاند الباي – سايكلوبنتادايينيل المرتبطة تساهميًّا هي كذلك معروفة على مستوى جميع العناصر الانتقالية ذات البلوك **-d** تقريبًا. وقد تم تحضير عدد كبير جدًّا من معقدات البس – باي – سايكلوبنتا دايينيل $(\pi\text{-}C_5H_5)_2M$، والكايتونات المشتقة منها (مثل $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]^+$) التي تحتوي على ليجاند $\pi\text{-}C_5H_5$ فقط.

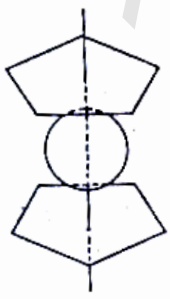
بالإضافة إلى المشتقات التي تحتوي على مجموعة $\pi\text{-}C_5H_5$ واحدة أو اثنتين إلى جانب ليجاندات أخرى. فإن الرابطة الباي – سايكلوبنتا دايينيل –

فلزّ خاصة. استقرارية حركية عالية تجاه التجزؤ الحراري، وهذا يفسر وجـــود عدد كبير جدًّا من المركبات المتنوعة المعروفة باحتوائها على هذه الرابطة.

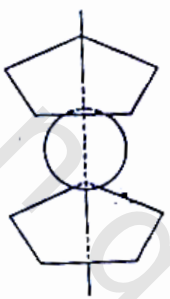
معقدات البس – باي – سايكلوبنتا دايينيل:

إن المعقدات البلورية الخاصة بالبس– باي– سايكلوبنتا دايينيلات عناصـــر السلسلة الانتقالية الأولى، **$(\pi\text{-}C_5H_5)_2M$**، **(Ni, CoFe, Cr ,V=M)** هي متماثلة التبلور؛ ولأن حيود الأشعة – الـــسينية بينـــت أن الفيروســـين البلـــوري **(π-$C_5H_5)_2Fe$**، له الشكل المتخالف.

بينما معلومات الحيود الإلكتروني بينت أن الفيروسين في الطور البخاري له الشكل المخسوف **(eclipsed)**.



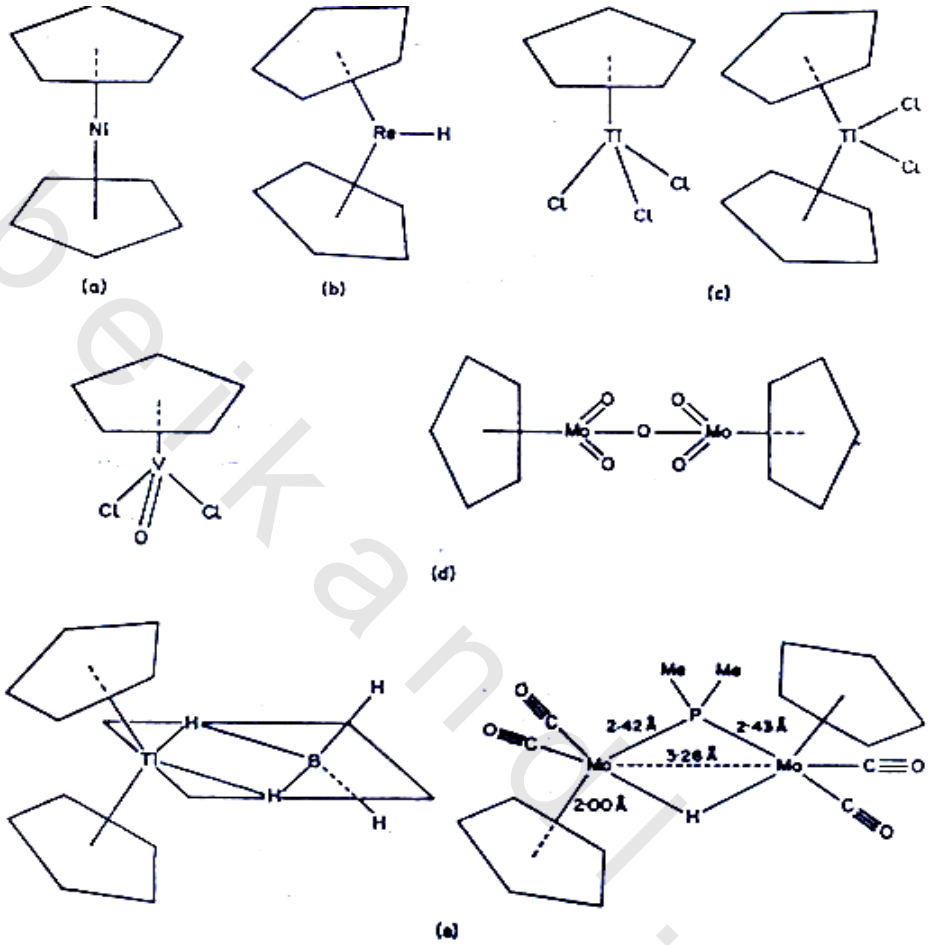
Stoggered



Eclipsed

إن كلا من الروثينوسين والأوزموسين على أية حـــال يتبلـــوران بالـــشكل المخسوف **(eclipsed)** وإن الحلقة **C_5H_5** في معقدات الباي – ســـايكلوبنتا – دايينيل تكون مستوية وإن جميع أطوال الرابطة **C–C** تكون متساوية.

ومن بعد فإن هذه المعقدات تمتلك خاصية أروماتية جديرة بالاعتبار، وفـــي حالات مناسبة فإن الفيروسين مثلا يخضع لتفاعلات التعـــويض النيوكليوفيليـــه كالأسئلة كما يلي:



تراكيب بعض

معقدات الباي – سايكلوبنتا دايينيل

أ- بس – باي – سايكلوبنتادايينيل النيكل.

ب- هيدريد بس – باي – سايكلوبنتا دايينيل المنحني.

ج – هاليدات باي – سايكلوبنتا دايينيل.

د – أكاسيد وأوكسي هاليدات باي – سايكلوبنتا دايينيل فلز.

هـ – هيدريدات باي – سايكلوبنتادايينيل فلز حاوية على ذرات هيدروجين جسرية.

إن معقدات البس – باي – سايكلوبنتا دايينيل السندويشية هي مستقرة إلى حد ما، وقد تنصهر بدرجة حرارة حوالي **173°** م دون أي تجزؤ. كذلك فهي مستقرة تجاه التحلل المائي، كما أن الحلقات C_5H_5 تقاوم الهدرجة التحفيزية. وعلى أية حال، فإن استقراريتها تجاه الأكسدة تكون عظيمة التغير مع طبيعة الفلز.

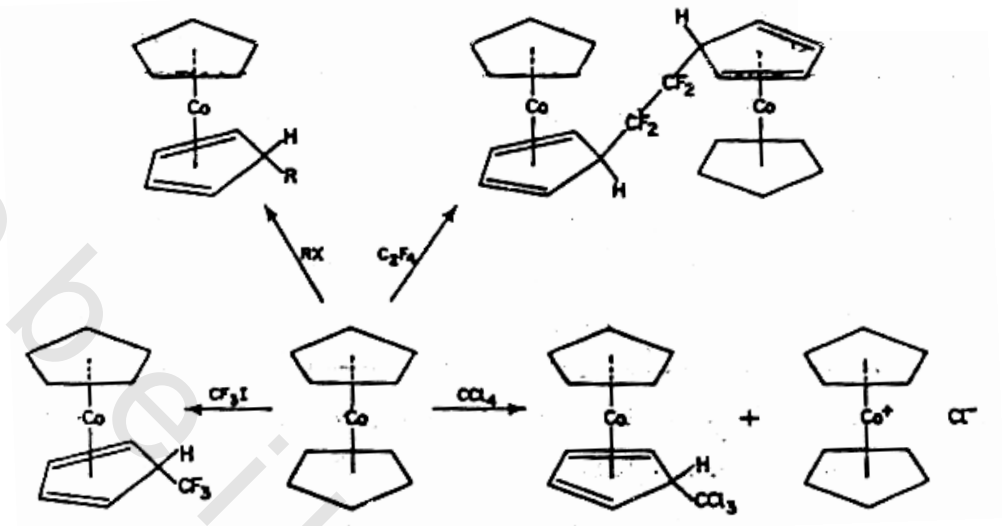
والدليل على ذلك عند درجة حرارة المحيط يكون معقد الفيروسين المتفق مع قاعدة الـ **18** إلكترون خاملا تجاه الأوكسجين الجزيئي، في حين أن الكروموسين (الذي يمتلك **16** – إلكترون في تركيبه الإلكتروني) يكون مادة ملتهبة في الهواء.

ويتأكسد الفيروسين في المحاليل الحامضة ليعطي محاليل ثنائية اللون عميقة زرقاء خضراء (أحمر دموي عندما يكون المحلول مركزًا) من أيون الفيريسينيوم $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe]^+$. إن الكوبالتوسين بصورة خاصة يتأكسد بسهولة، فاقدًا إلكترونًا واحدًا ليحرز التركيب الإلكتروني للغاز الخامل (النبيل). وإن أيون الكلوبالتوسينيوم الناتج $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]^+$ يُعد ذا مقاومة شديدة لأكسدة إضافية، وهو على سبيل المثال مستقر حتى في حامض النتريك المركز.

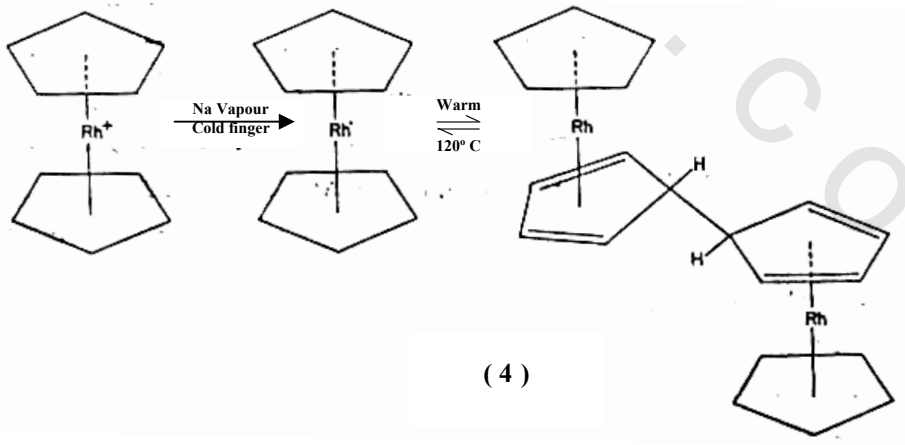
وإن كاتيون الكالولتوسينيوم يمكن أن يُعد كاتيونًا كبيرًا لشبيه فلز قلوي. وإن النيكلوسين هو الآخر سهل الأكسدة، لكن الأيون البارامغناطيسي $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni]^+$ الذي يتكون (له إلكترون واحد غير مزدوج) هو غير مستقر نوعًا ما ويتجزء في المحلول.

إن الكوبالتوسين يخضع لعدة تفاعلات مهمة، حيث إن المركبات الناتجة تحرز التركيب الإلكتروني المستقر لقاعدة الـ **18**– إلكترون. وكما تم ذكره، فإن هذا يمكن بأن يحدث بواسطة فقدان الإلكترون غير المزدوج ليعطي أيون الكوبالتوسينيوم.

ومع ذلك ففي بعض الأحيان فإن واحدة من مجموعات الباي – سايكلوبنتا دايينيل قد تتحول إلى ليجاند الباي – سايكلوبنتادايين المانحة – لأربعة إلكترنات بواسطة الإضافة إلى الحلقة كما يلي:

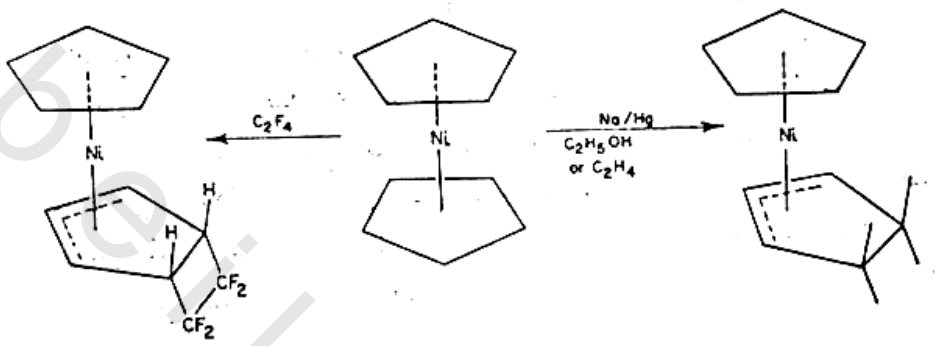


ويكون الرودوسين أكثر فعالية حتى من الكوبالتوسين، ويمكن عزله عند غياب المذيبات فقط، وذلك باختزال الكاتيون $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Rh]^+$ بواسطة بخار الصوديوم، متبوعًا بالتصعيدات تحت ضغط مخلخل على أنبوبة (بشكل أصبع) باردة. وهو يسلك كجذر، يتدايمر بسرعة تحت درجة حرارة المحيط ليعطي (4)، حيث إن ذرة الروديوم تكون قد أحرزت التركيب **18**- إلكترون كما يلي:



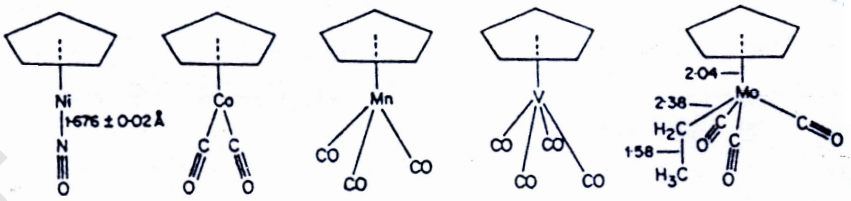
(4)

وبصورة مشابهة فإن النيكلوسين يتفاعل ليعطي نواتج من حيث حلقة باي – سايكلوبنتاداييينيل واحدة تتحول إلى ليجاند الباي – إينيل المانحة – لثلاثة إلكترونات كما يلي :

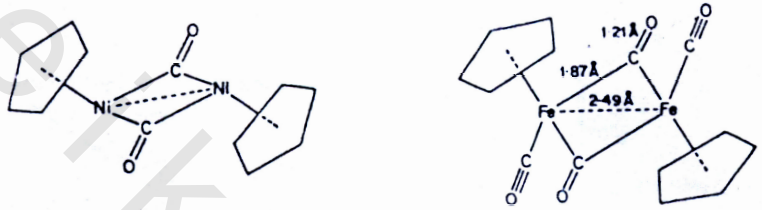


ب– كربونيلات باي – سايكلوبنتا داييينيل الفلز والمركبات ذات العلاقة :

إن عددًا كبيرًا من معقدات كربونيل باي سايكلوبنتاداييينيل الفلز المختلفة تُعد معروفة. وإن بعض تراكيبها قد وضح في الشكل التالي مع بعض الاستثناءات القليلة جدًّا، فإن هذه المركبات تخضع لقاعدة الـ **18** إلكترون. وهذا يُمثل جيدًا بسلاسل المعقدات π-$C_5H_5Co(CO)_2$ ، π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ و π-$C_5H_5V(CO)_4$ كما يلي:

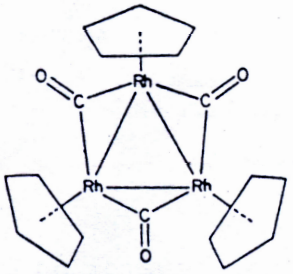


Mononuclear complexes

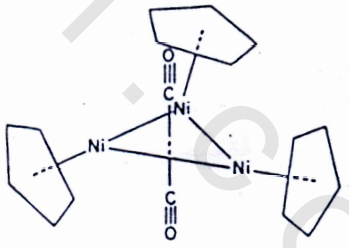


Binuclear–with bridging CO groups

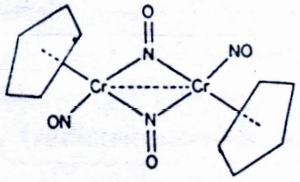
Binuclear–only terminal CO groups

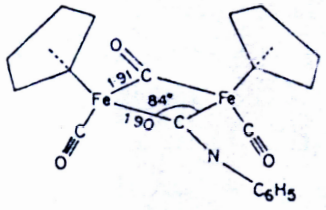


Trinuclear–bridging CO groups



Trinuclear–triply bridging CO groups, (5)





Binuclear–bridging nitrosyl or isocyanide groups

obeikandl.com

إن أبسط مشتقات العناصر **Cr** ، **Fe** ، **Ni** تلك هي ثنائية النواة وتُحمل معًا إما بواسطة روابط فلز – فلز أو بواسطة مجموعات الكربونيل الجسرية وروابط فلز – فلز.

وأن تكون هكذا أنظمة ثنائية النواة بواسطة أعضاء متعاقبة من عناصر السلاسل الانتقالية يجب أن تقارن بتكوين مشابه لكربونيلات الدايمرية في السلاسل **$Cr(CO)_6$** ، **$Mn_2(CO)_{10}$** ، **$Fe(CO)_5$** ، **$Ni(CO)_4$, $Co_2(CO)_8$**.

وسوف يلاحظ في الشكل السابق بأن المعقد البلوري **$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$** يحتوي على مجموعات كربونيل جسرية، في حين أن نصفي الجزيئة **$[\pi\text{-}C_5H_5Os(CO)_2]_2$** يكونان محمولين معًا بواسطة رابطة فلز – فلز (مؤلفة من **2-** إلكترون) صرفة.

ولم يستحصل على دليل لأي أيزومر يحتوي على مجموعة كربونيل جسرية في الحالة الأخيرة. كما أن معقد الروثينيوم يكون حالة وسطًا في خاصيته وفي حالة توازن بين التكوينين الجسري وغير الجسري اللذين تمت ملاحظتهما في المحلول من دراسات لطيف الأشعة تحت الحمراء في منطقة امتطاط مجموعة الكربونيل.

ونجد في السايكلوهكسين وتحت درجة **30°** م يمثل الشكل غير الجسري نسبة **55%** من المجموع الكلي، في حين أن نسبة **0.6%** فقط من الأيزومر غير الجسري لمعقد الحديد تكون موجودة تحت ظروف مشابهة.

وعليه فإن الميل إلى تكوين تراكيب مستخدمة مجموعات كربونيل جسرية يبدو أنه يتضاءل حسب ترتيب السلاسل الانتقالية: الأولى > الثانية > الثالثة.

ويؤكد هذا كذلك بتراكيب كل من $Fe_3(CO)_{12}$ (يحتوي على مجموعات **CO** جسرية)، و $Os_3(CO)_{12}$ تكون محمولة معًا بواسطة روابط فلز – فلز فقط.

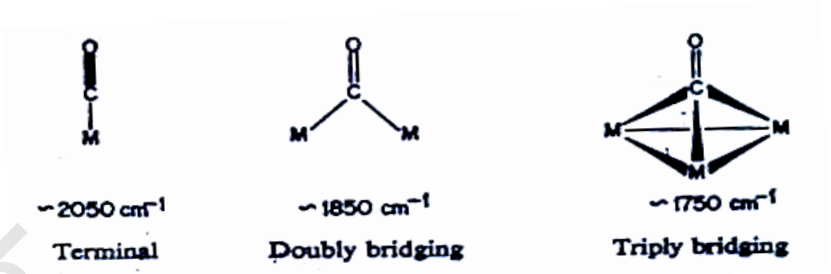
وقد تكون هذه الميول بسبب الزيادة في حجم ذرات الفلز عند زيادة العدد الذري للفلز، وقد تصبح المسافة فلز – فلز كبيرة إلى درجة بحيث تمنع الليجاند **CO** من أن تكون جسرًا.

إن معقدات مشابهة حاوية على ليجاندات جسرية من النتروسيل، الأيزوسيانيد، الفوسفين، والهيدريد، هي الأخرى معروفة، ونلاحظ ذلك من الشكل السابق.

كما أن عددًا من معقدات فلزية للباي – سايكلوبنتا دايينيل هي الأخرى معروفة باحتوائها على عناقيد مؤلفة من ثلاث ذرات فلز أو أكثر، محمولة معًا بواسطة روابط فلز – فلز. وبعض الأحيان بواسطة ليجاندات جسرية أيضًا. وبعض الأمثلة موضحة بالشكل السابق، ويعد معقد النيكل (5) ذا أهمية خاصة من حيث إن مجموعتي الكربونيل في المعقد تعمل على تكوين جسور تربط ذرات الفلز الثلاث ببعضها.

وتعد دراسات محاليل بعض المعقدات الكربونيلية بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء مفيدة خصوصًا في تحديد أنواع مجموعات الكربونيل التي تحتويها هذه المعقدات، حيث إن التردد الامتطاطي لمجموعة الكربونيل يعزى إلى رتبة الرابطة **CO** ، التي يتضح أنها تنخفض كما يلي : مجموعات **CO** الطرفية > **CO** ثنائية الجسر > **CO** ثلاثية الجسر.

إن القيم التقريبية لتردد الكربونيل الامتطاطي لمعقدات الكربونيل المتعادلة غير المشحونة لهذه الأنواع الثلاثة هي كالمعطاة في الشكل التالي:



وتكون كربونيلات باي – سايكلوبنتا دايينيل الفلز عادة مستقرة حراريًّا إلى حد ما، وفي الحالة الصلبة تكون أكثر مقاومة للأكسدة بالأوكسجين في درجة حرارة المحيط وبالإمكان عادة اختزالها بواسطة مملغم الصوديوم في رباعي هيدروالفيوران للحصول على أنيونات كربونيل باي – سايكلوبنتا – دايينيل. وقد يشرع هذا الاختزال؛ إما بواسطة فقدان أول أوكسيد الكربون، مثل:

$$\pi\text{-}C_5H_5V(CO)_4 \xrightarrow[THF]{Na/Hg} (Na^+)_2[\pi\text{-}C_5H_5V(CO)_3]^{2-} + CO$$

أو بواسطة انشقاق رابطة فلز – فلز، مثل:

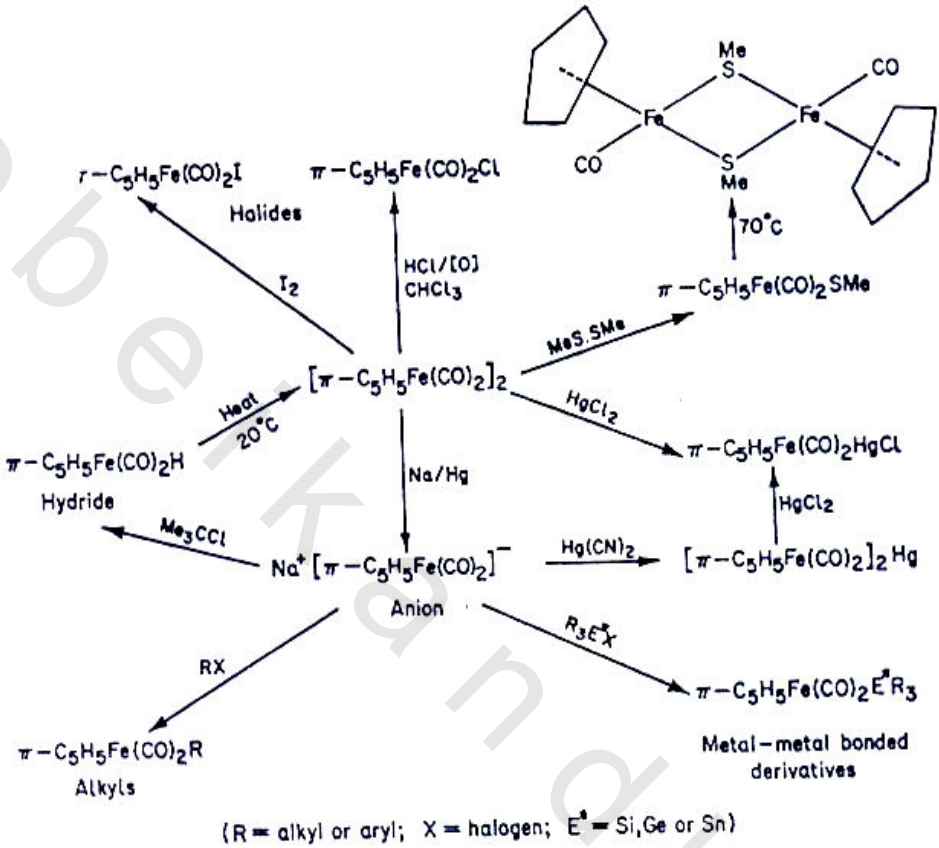
$$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \xrightarrow[THF]{Na/Hg} 2[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-Na^+$$

$$[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \xrightarrow[THF]{Na/Hg} 2[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]^-Na^+$$

ونجد أن عملية تحميض محاليل حاوية على أملاح للأنيونات تؤدي إلى تحرير هيدريدات الفلز التي تحتوي على روابط فلز – هيدروجين التساهمية، مثل ما يلي:

$$[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]^- + H^+ \longrightarrow \pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3H$$

وكما ذكرنا من قبل، فإن معاملة الأنيونات بهاليدات الألكيل تنتج مشتقات سيجما – ألكيلية لفلز انتقالي. وإن تفاعلات أخرى نموذجية لكل من أنيونات كربونيل باي – سايكلوبنتا دايينيل وأنيونات الكربونيل هي الموضحة في الشكل التالي:



وإن ثلاثي كربونيل (مثيل سايكلوبنتادايينيل) المنجنيز، π-$MeC_5H_4Mn(CO)_3$. يُعد هو معقد السايكلوبنتا دايينيل الوحيد الذي له استعمال صناعي على مقياس مهم. حيث استعمل كمادة مانعة للفرقعة داخل المحركات ذات الاحتراق الداخلي، وذلك بعد مزجه مع رباعي مثيل وإيثيل الرصاص ونواتج الانحلال المزدوج لها.

وفي بعض الطرق فإن خواصها المانعة للفرقعة تكون متممة لتلك الخواص المسببة من قبل مركبات الرصاص، وإن خاصيته في منع الفرقعة تعزى إلى قابلية أكاسيد المنجنيز الناتجة عن الاحتراق في إنهاء سلاسل الجذر بواسطة عمليات انتقال – إلكتروني (كما يفعل **PbO**).

وإن مركب المثيل سايكلوبنتا دايينيل، الذي يكون سائلا في درجة حرارة المحيط، يكون منفصلا على π-$C_5H_4Mn(CO)_3$ (درجة انصهاره 77° م)؛ لأن السوائل تكون أكثر ملائمة للتعامل معها صناعيًّا من المواد الصلبة. وكذلك فإنه استعمل " كمادة محسنة للاحتراق" حيث إنه يساعد في خفض نسبة الدخان.

اليجاندات المانحة – لستة إلكترونات:

معقدات الأرين:

إن أكثر الليجاندات المانحة – لستة إلكترونات شيوعًا هي البنزين والبنزينات المعوضة. وتسمى الليجاندات من هذا النوع بـ " الأرين "، وإن عددًا كبيرًا من معقدات الأرين تكون معروفة.

ولكن تباين أنواعها هو إلى حد ما أصغر من تباين الأنواع المتكونة بواسطة ليجاند الباي – سايكلوبنتا دايينيل.

كما أن كلا من معقدات البس – باي – آرين مثل **(π-C_6H_6M (M = V, Cr)** و **(π-mesitylene)$_2$M**. **[(hexamethylbenzene)$_2$Mn]$^+$** هي جميعًا معروفة، كمعقدات أحادية الباي – أرين، من حيث إن مجموعة آرين واحدة تكون موجودة في الجزيئة إلى جانب ليجاندات أخرى مثل π-$C_6H_6Cr(CO)_3$.

وتكوّن معقدات الباي – أرين المتعادلة بلورات معرفة جيدًا، ذائبة بصورة معتدلة في المذيبات العضوية المألوفة. وقد تتسامى تحت ضغط مخلخل عند درجة حرارة 100° م.

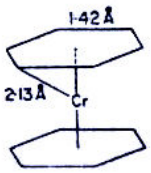
إن هذه المعلومات تقترح بأن قوة رابطة فلز – حلقة في الفيروسين هي تقريبًا ضعف ما هي عليه في بس – باي – بنزين الكروم، المعقد الذي يتفق مع قاعدة الـ 18 إلكترون في سلاسل البس – باي – أرين.

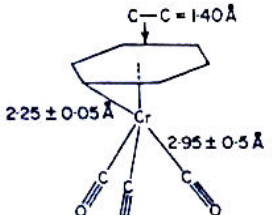
وإن معظم معقدات البس – باي – أرين الفلزية المتعادلة تكون سهلة الأكسدة إلى كاتيونات البس – أرين. في الحقيقة، فإن البس – باي – بنزين الكروم يعمل مانحًا للإلكترونات.

وعلى سبيل المثال فإنه يكوّن معقدات بنسبة 1 : 1 مع جزيئات مستقبلة للإلكترونات كرباعي سيانو الإثيلين التي من المحتمل أن تكتب صيغتها بأفضل ما يمكن كأملاح من $[(\pi\text{-}C_6H_6)_2Cr]^+TCNE^-$.

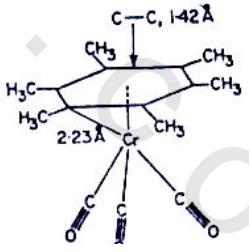
ونجد أن دراسات الحيود الإلكتروني على البس – باي – بنزين الكروم في حالته البخارية تبين أنه يملك التركيب السندويشي (تناظر D_{6h})، من حيث إن جميع المسافات C–C تكون متساوية (**1.43** ∓ **0.002** أنجستروم) وإن حلقات الأرين تكون مستوية ومتوازية مع بعضها.

وتبين أن تراكيب الأشعة – السينية لثلاثي كربونيل بنزين الكروم وثلاثي كربونيل سداسي مثيل بنزين الكروم تقترح أن المسافات C–C تكون متساوية كذلك. وفي معقد السداسي مثيل بنزين فإن ذرات كربون مجموعات المثيل وذرات كربون الحلقة هي أساسًا واقعة في مستوى واحد، وإن هذا المستوى يكون موازيًا للمستوى المتكون بسبب ذرات الكربون الثلاث لمجاميع CO. وأن الجزيئتين **(6)** **(7)** معًا تمتلكان الشكل المتخالف **(Staggered)** في الهيكل البلوري لهما كما يلي :

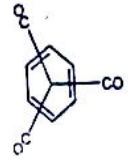




(6)



(7)



ليجاندات أوليفينة مانحة لستة – إلكترونات:

إن عددًا من الأوليفينات المعينة قد تعمل على أنها ليجاندات مانحة لستة – إلكترونات. فمعقد السايكلو – أوكتا – تترايين للموليبدنم $C_8H_8Mo(CO)_3$ يقع ضمن هذا الصنف. وبصورة مشابهة مع كربونيلات فلزّ من المجموعة السادسة، فالسايكلوهبتاترايين يكوّن معقدات من نوع $C_7H_8M(CO)_3$.

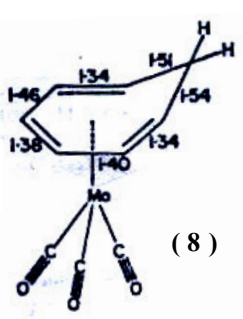
إن التركيب البلوري. لمشتق الموليبدنم **(8)** يبين أن ذرات الكربون sp^2 الست تشكل مستوى، وإن ذرة الموليبدنم تضطجع أسفل المستوى وفي الغالب على مسافات متساوية من ذرات الكربون الست (**2.53** أنجستروم).

وعلى أية حال، فإن المسافات **C – C.** هنا تكون متبادلة بصورة واضحة كما هو عليه في الهيدروكربون الحر. إن مجموعة المثيلين في الليجاند C_7H_8 تقع فوق مستوى C_6^- التي تقترح وجود بعض من خاصية sp^3 لذرات الكربون التي ترتبط إليها.

إن التركيب هو الآخر يبين أن مواقع مجموعات الكربونيل الثلاث تكون تمامًا عكس مواقع روابط كربون – كربون المزدوجة ؛ لذلك فإن ذرة الفلز تمتلك بيئة ثمانية السطوح تقريبًا. وكذلك فإن لمعقد السايكلو – أوكتا ترايين ثلاثي كربونيل الكروم **(9)**. نفس التركيب.

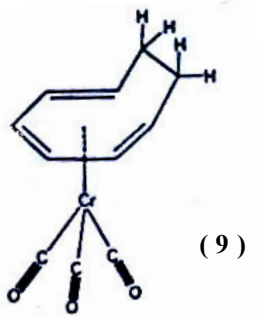
ونجد أن الكيمياء الفراغية المتميزة هذه، إضافة إلى تركيب الـ **18** – إلكترونًا لذرة الموليبدنم، تفسر تفضيل السايكلوهبتا – ترايين للعمل كليجاند مانحة لستة – إلكترونات في هذا المركب. ومن ناحية أخرى فإن الحديد عادة يفضل ليجاند الدايين على الترايين ؛ وربما هذا بسبب استقرارية المجموعة $M(CO)_3$.

وعليه فإن الحديد يكوّن معقد السايكلوهبتاترايين $C_7H_8Fe(CO)_3$ حينما تترابط أربعة إلكترونات – باي للترايين مع الحديد.



Mo – C = 1.95 – 1.99 A°

(8)

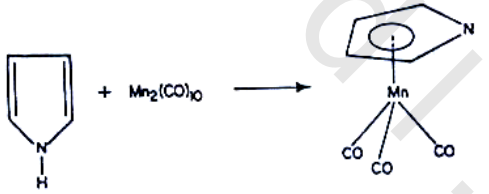


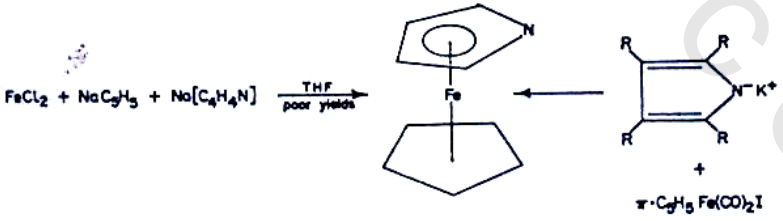
(9)

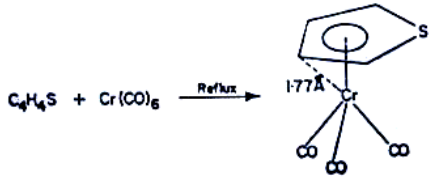
معقدات لفلزّ انتقالي حاوية على ليجاندات حلقية غير متجانسة مترابطة برابطة – باي:

إن المركبات غير المتجانسة الحلقة كالبايرول أو الثايوفين يمكن هي الأخرى أن تعمل كليجاندات مانحة لخمسة – أو ستة – إلكترونات إلى الفلزات الانتقالية، وإن بضعًا من معقداتها هي المعروفة.

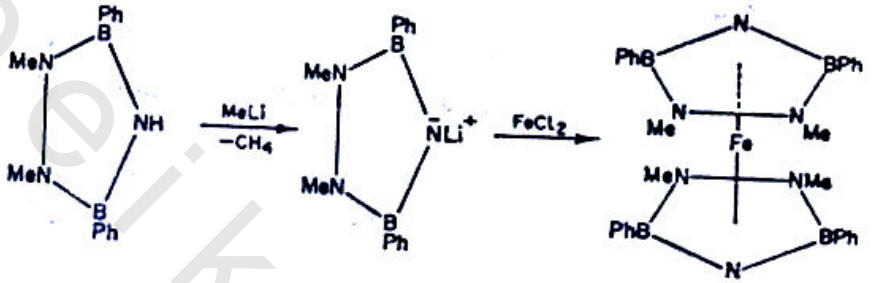
ولكن يبدو أنه لا يوجد تفسير لسبب عدم إمكانية أن يكون العدد الكبير من الهيدروكربونات غير المشبعة وغير متجانسة الحلقة من معقدات فلزية مستقرة مترابطة برابطة – باي. إن بعض الأمثلة وطرق تحضيرها قد أعطيت كما يلي:







والمعقدات المختلفة ذات الأهمية الخاصة تكون تلك التي تتكون من فعل مركبات البورون العضوية على العناصر الانتقالية. فعند معاملة مشتق الـ **N** – ليثيوم لحلقة بورون – نتروجين خماسية غير متجانسة **(10)** مع كلوريد الحديدوز اللامائي فإنه يعطي ناتجًا قهوائيًّا – غامقًا و پارا مغناطيسي الذي افترض بأن تركيبه يشبه – الفيروسين السندويشي كما يلي:

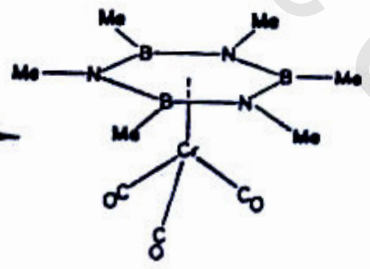


(10) **(11)**

إن معقد سداسي مثيب بورازين ثلاثي كربونيل الكروم هو أيضًا معروف. ويبدو من المعقول أنه يمتلك التركيب الإلكتروني المخسوف **(eclipsed)** بذرة النتروجين (مانحة الإلكترونات) في موقع ترانس مع كربونيلات (باي – الحامض).

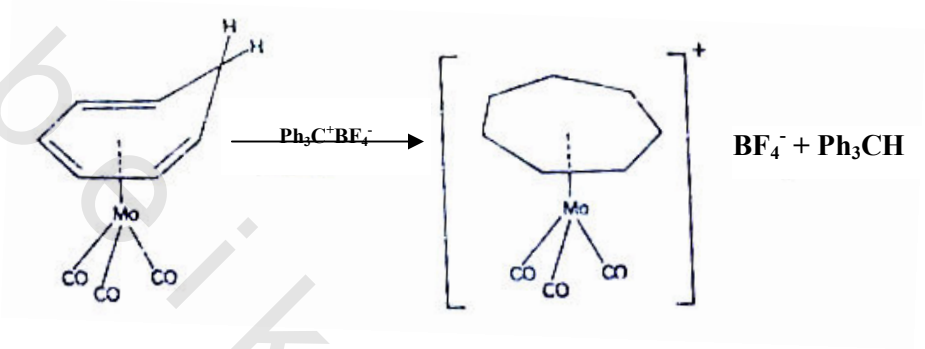
ويتوقع أن يكون ترابط الحلقة – كروم أكثر تمركزًا مما هو عليه في **benzene** $Cr(CO)_3$ ، لكن أقل مما هو عليه في المعقد $L_3Cr(CO)_3$ ، حيث إن **L** هي (على سبيل المثال) بيريدين.

$(MeCN)_3Cr(CO)_3 + (Me)_6B_3N_3$ →

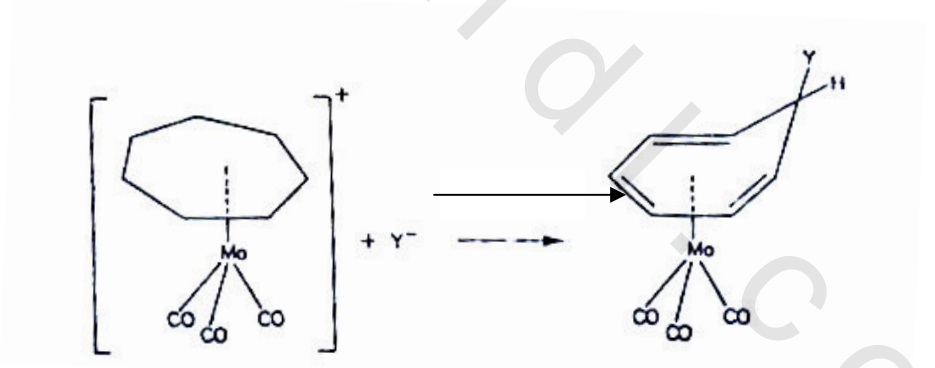


ليجاندات مانحة – لسبعة إلكترونات:

إن معقدات السايكلوهبتاترايين، من حيث إن الأوليفين يعمل كليجاند مانحة لستة – إلكترونات، قد تخضع لعملية تجريد الهيدريد لتعطي كاتيونات فلزية للباي – سايكلوهبتاترايينيل، مثل ما يلي:



ويمكن أن يحدث النوع العكسي من التفاعل كذلك، عندما تكون الكاتيونات الفلزية للباي – سايكلوهبتاترايينيل معاملة مع أنيونات مثل، $Y^- = CN^-$ ، OMe ، $CH(COOEt)_2$.



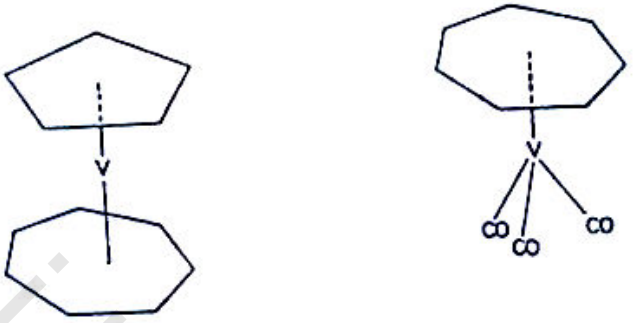
(12)

وفي بعض الحالات، فإن طرد ذرة هيدروجين من السايكلوهبتاترايين يحدث بشدة، كما يلي:

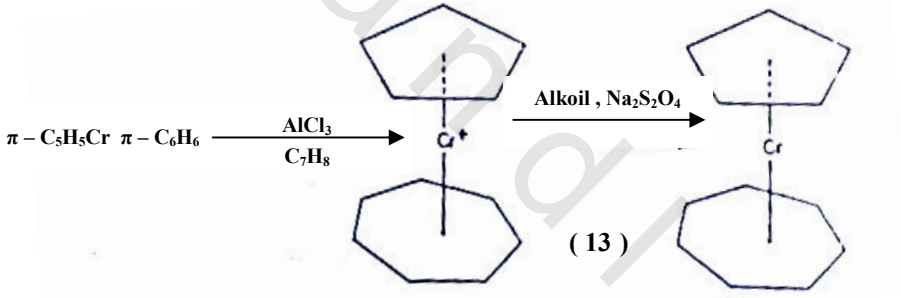
$$_{\pi}\text{-}C_5H_5V(CO)_4 + C_7H_8 \longrightarrow {}_{\pi}\text{-}C_7H_7V\text{-}_{\pi}\text{-}C_5H_5$$

إن تركيب المعقد باي – سايكلوبنتادايينيل – باي – سايكلوهبتاترايينيل الفناديوم **(12)**، قد تم تحقيقه بواسطة حيود الأشعة – السينية. حيث إن الحلقة

C_7H_7 تكون مستوية كما أن مسافات الروابط **C–C** تكون متساوية في قيمهـــا وبحدود الخطأ التجريبي.



وفيما يلي مثال على تفاعل استبدال حلقة يستخدم معقدات سندويشية مختلطة الحلقة.

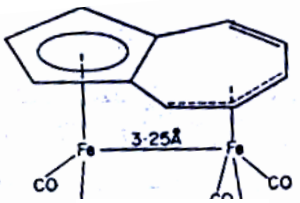


(13)

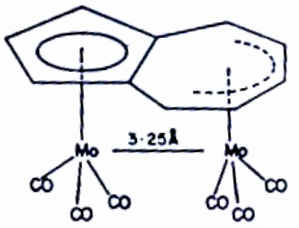
ويجب ملاحظة أن المعقد **(13)** يكون متشابهًا إلكترونيًّا مع المعقـــد بـــس – باي – بنزين الكروم.

وقد يتوقع بأن الأزولينات تكون قادرة على أن تعمـــل كليجانـــدات مانحـــة لسبعة – إلكترونات. على أية حال، فإن المعقدات التي تـــم تحقيـــق تراكيبهـــا البلورية هي ليست المقصودة بالأمر. حيث إن الأزولين في معقد الحديد **(14)** يعمل كليجاند مانحة لـــ **5 + 3** إلكترونات، بينما يعمل في معقد موليبدنم **(15)** كليجاند مانحة لـــ **2 × 5** إلكترونات.

obeikandl.com



(14)



(15)

معقدات السايكلو – أوكتاتترايين:

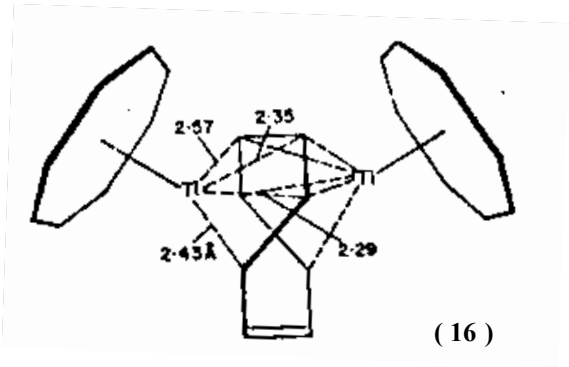
يتضح مما سبق أن السايكلو – أوكتاتترايين يمكن أن تترابط كليجاند مع الفلزات الانتقالية بطرق عديدة مختلفة. فطيف الرنين النووي المغناطيسي لبروتونات المعقد $C_8H_8Fe(CO)_3$ المقاسة بدرجة حرارة المحيط يبين وجود خط واحد حاد فقط.

وعلى هذا الأساس فقد افترض خطأ أول الأمر أن تركيب هذه الجزيئة مؤلف من حلقة C_8 مستوية منتشرة الإلكترونات (غير متمركزة). إلاّ أن أطياف البروتون المقاسة بدرجة حرارة منخفضة تقترح أن حلقات السايكلو – أوكتاتترايين في المحلول تكون مربوطة مع الفلز بواسطة أنظمة **1 ، 3-** دايين.

كما أكد ذلك التركيب البلوري. وقد اعتقد أن ذرات هيدروجين الحلقة تصبح متكافئة في طيف الرنين النووي المغناطيسي أساسًا بسبب الدوران السريع " في مستوى " – حركة الحلقة حول محور الحديد حلقة.

إن السايكلو – أوكتاتترايين يمكن أن تعمل ظاهريًّا كليجاند مانحة لثمانية إلكترونات، كما في المركب $(C_8H_8)_3Ti_2$, **(16)**. وإن حلقات C_8 الخارجية تكون مستوية، وإن ذرات الكربون الحلقية تكون على مسافات متساوية من ذرة التيتانيوم (**2.35** أنجستروم).

كما أن الترابط بين الفلز والحلقات المستوية ربما يكون واسع الأيونية كما هو متوقع لنظام أورماتي ذي **4n + 2**، **(10)** ، إلكترونات – باي.



(16)

* * *

obeikandl.com

" الأسئلـــــة "

1- تكلم باختصار عن الليجاندات مانحة الإلكترون الواحد فـــي المركبـــات العضوية الفلزية.

2- وضح بالشرح ترابط الليجاندات مانحة الإلكترون الواحد مع الفلـــزات الانتقالية.

3- اشرح بالمعادلات والرسم خواص الرابطة **M – C**.

4- وضح بالشرح والمعادلات تفاعلات الإدخال.

5- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :

أ- ليجاندات مانحة لإلكترونين.

ب-ليجاندات مانحة لثلاثة إلكترونات.

6- " إن أطياف الرنين النووي المغناطيسي لبروتونات معقدات فلز انتقالي ألكيلية تقع أساسًا في ثلاثة أصناف ".

اشرح هذه العبارة شرحًا وافيًا.

7- اشرح شرحًا وافيًا اليجاندات المانحة لأربعة إلكترونات مبينًا.

أ- معقدات السيكلوبيوتادين.

ب-معقدات البيوتاديتين.

8- تكلم بالتفصيل عن الليجاندات المانحة لخمـــسة إلكترونـــات مـــستعينًا بالرسم؛ ومبينًا ما يلي :

أ- معقدات الباي – سايكلوبنتادينيل –

ب-معقدات البس – باي – سايكلوبنتاداينيل.

ج- كربونيلات باي – ســـايكلوبنتاداينيل الفلـــز والمركبـــات ذات العلاقة.

9- اشرح بالمعادلات الليجاندات المانحة لستة إلكترونات من حيث:

أ- معقدات الأرين.

ب- ليجاندات أوليفينية مانحة لستة إلكترونات.

10- اشرح بالمعادلات الليجاندات المانحة لسبعة إلكترونـــات. مـــستعينًا بالرسم كلما أمكن ذلك. وموضحًا معقدات السيكلو – أوكتاتترايين.

* * *

obeikandl.com