Organometallic Chemistry

Fourth Year

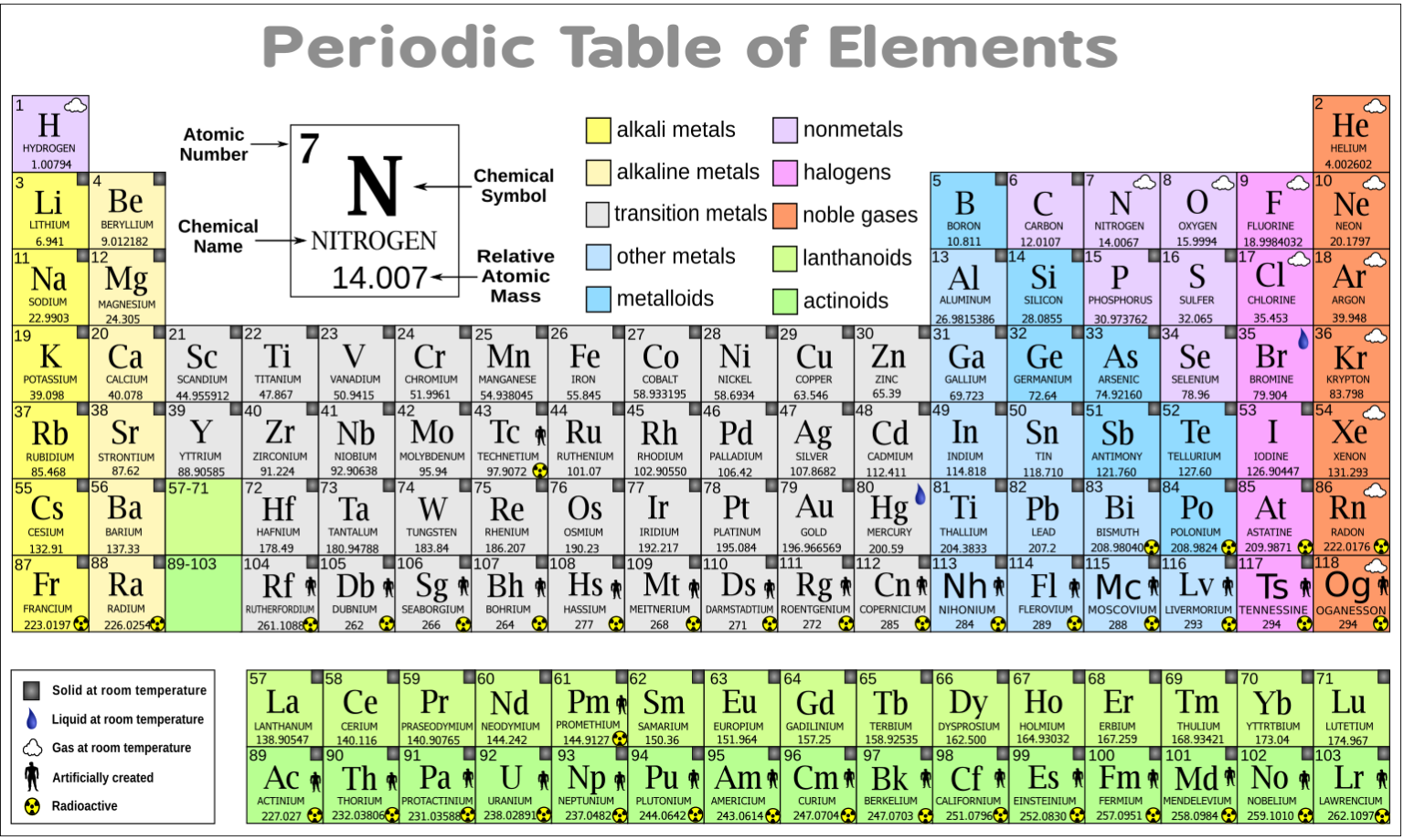
2023/2024

Prepared and taught by:

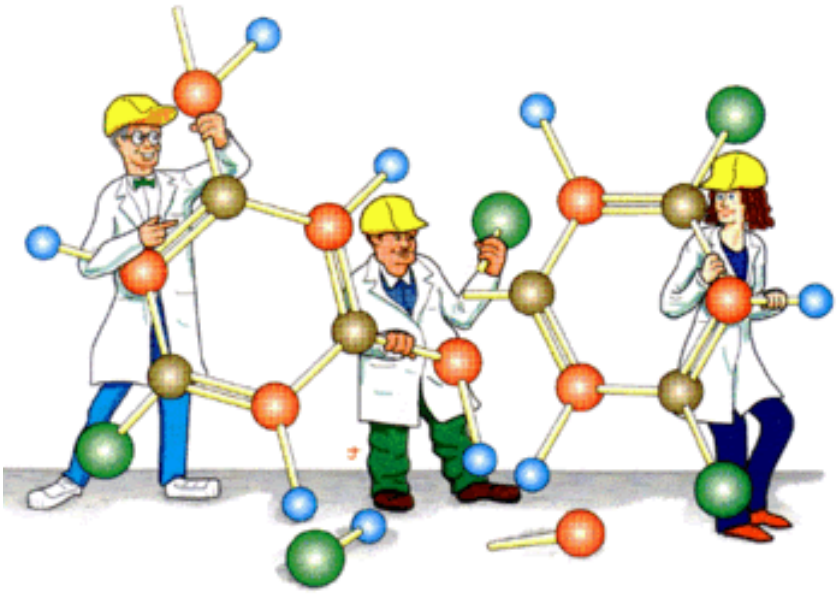
Dr.Areej Kamal Aldabbagh

College of Science for Women

University of Baghdad



https://youtu.be/uJ2A0f_1DB0



Organometallic Chemistry

كيمياء عضوي معدني

مقدمه: Introduction

المركبات العضوي معدني يمكن تعريفها على انها مركبات او مواد كيميائيه تحتوي على الاقل على اصره كاربون– معدن (C–M) واحده. رباعي كربونيل النيكل $Ni(CO)_4$ والفيروسين Ferrocene $Fe(C_5H_5)_2$ من الامثله على المركبات العضوي معدني التي تحتوي على ذره او ايون عنصر انتقالي وجزيئه عضويه. ثنائي اثيل الخارصين Diethyl Zinc وصيغته الجزيئيه $Zn(CH_3CH_2)_2$ وكذلك كواشف كرينيارد Grignard Reagents مثل يوديد مثيل المغنيسيوم Iodo(methyl)magnesium وصيغته الجزيئيه MeMgI فأنهما مركبات عضوي معدني تحتوي على ايون عنصر من عناصر المجمع d (d-Block) وعنصر من عناصر المجمع s (s-Block) على التوالي.

بعض المركبات التي لا تحتوي على رابط كاربون– معدن قد توصف بكونها مركبات او معقدات عضوي معدني. على سبيل المثال المعقدات المعدنيه لمعاضيدات (ليكاندات Ligands) الفوسفين مثل $(Ph_3P)_3RuCl$ قد تصنف بكونها مركبات عضوي معدني على الرغم من عدم وجود رابط او اصره كيميائيه من نوع كاربون– معدن. **السبب** في ذلك يعود الى التشابه بالاصره الكيميائيه بين الفسفوروالمعدن مع الاصره الكيميائيه بين الكاربون والمعدن في المركبات العضوي معدني التقليديه مثل مركبات كاربونيلات المعادن $M(CO)_n$.

فضلا" على ذلك من الامثله الاخرى على المركبات عضوي معدني التي لاتحتوي على (C–M) او اصره معدن – كاربون هي المركبات المعدنيه التي تحتوي على ايون الهيدريد السالب [H^-] مثل $LiAlH_4$ يعزى هذا الى الفعاليه الكيميائيه لهيدريدات المعادن التي تشابه الفعاليه الكيميائيه للمركبات التي تحتوي على رابط كيميائي من نوع معدن – كاربون.

معقدات السيانو Cyano complexes مثل $[Fe(CN)_6]^{4-}$ وعلى الرغم من احتوائها على رابط كيميائي من نوع معدن – كاربون [جزيئه او ايون عضوي] الا انها لا تعتبر مركبات او معقدات عضوي معدني. **السبب** في ذلك يعود الى تشابه خواص معقدات السيانو مع المعقدات التناسقيه التقليديه. وعلى النقيض من ذلك فأن معقدات المعاضد CO [اول اوكسيد الكاربون] والذي يشابه الكترونيا" isoelectronic المعاضد CN^- فأن المعقدات او المركبات الكاربونيليه $M(CO)_n$ تعتبر مركبات او معقدات عضوي معدني مثاليه.

واخيرا" فأن فرع علم الكيمياء الذي يهتم بدراسه الخواص الكيميائيه للمركبات العضوي معدني تسمى **كيمياء العضوي معدني Organometallic Chemistry**.

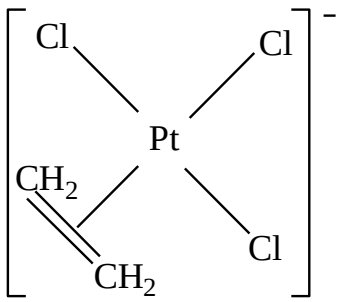
نظره تاريخيه Historical view

خلال القرن العشرين عدد قليل من المركبات العضوي معدني لعناصر المجمع d حضرت وشخصت بشكل جزئي Partially characterized. اول مركب كان معقد لايون معدن البلاتين Pt^{2+} مع المعاضد العضوي او الجزيئه العضويه $CH_2=CH_2$ ethane حيث حضر هذا المعقد عام 1927 من قبل الكيميائي العضوي الدنماركي W.C.Ziese. الصيغه الجزيئيه للمعقد المحضر والمعزول هي $K[Pt(C_2H_4)Cl_3].H_2O$ اطلق على هذا المركب بملح زايس Ziese's Salt من خواصه:

١- مركب اصفر اللون لايتاثرعند تعرضه للهواء Air-stable مستقرلا يحتاج لحمايه غاز خامل.

٢- الشكل الهندسي للايون السالب $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ مربع مستوي Square planner.

٣- كلا ذرتي كاربون المعاضد او اليكاند العضوي او الجزيئه العضويه C_2H_4 او $H_2C=CH_2$ او الاثيلين ترتبط بالمعدن. يعبرعن سلوك المعاضد ب η^2 ويرسم الايون المعدني العضوي السالب على النحو المبين ادناه:



٤- طول الاصره Cl–Pt المقابله للمجموعه العضويه او C_2H_4 تساوي تقريبا" 2.34 انكستروم (A°) بينما اصرتي Cl–Pt الاخريتين تبلغ طول كل منهما 2.3 انكستروم. لذا اصره Cl–Pt المقابله Trans للمجموعه العضويه اطول من الاصره او الاصرتين الاخريتين Cl–Pt كلا" على انفراد. **يعزى** طول الاصره Cl–Pt المقابله للمجموعه العضويه الى تأثير ترانس Trans effect لمجموعه C_2H_4.

٥- عند مقارنه طول الاصره C=C في الايون المعدني السالب مع C=C لجزيئه الاثيلين الحر [غيرالمتناسق] نجد ان C=C للجزيئه المتناسقه مزدوجه اطول مماهو عليه في جزيئه $H_2C=CH_2$ غير المتناسقه [الحره]. طول الاصره C=C في الجزيئه المتناسقه مع البلاتين Pt^{2+} تساوي 1.375A° بينما طول الاصره C=C لجزيئه الاثيلين الحره تساوي 1.337A°. هذا الفرق يشير الى ان هناك تداخل بين الكثافه الالكترونيه اوالاصره الموجوده بين C=C ومعدن ال Pt. هذا التداخل اضعف الاصره C=C نسبيا" عند مقارنتها مع C=C لجزيئه الاثيلين غير المتناسقه. هذا الضعف انعكس على طول الاصره مما جعلها نسبيا" اطول. (**توضيح هذه النقطه**: المقصود بتداخل الكثافه الالكترونيه اوالاصره الموجوده بين C=C وايون معدن Pt^{2+} هو منح كميه من الكثافه الالكترونيه للاصره المزدوجه C=C الى ايون معدن Pt^{2+}. هذا المنح يضعف الاصره االمزدوجه او يضعف رتبه الاصره المزدوجه للاثيلين المتناسق مع ايون المعدن مما يؤدي الى زياده في طول الاصره بين ذرتي كاربون الجزيئه العضويه C_2H_4. يسمى هذا المنح منح باي من المعاضد الى المعدن $L \longrightarrow M^{+n}$.

بعض هذه الخواص كانت غير متوقعه مما دفع الباحثين الى مزيد من البحث للاجابه عن هذه الخواص اي اعطاء تفسير لهذه الخواص. هذا الاهتمام وكثره البحث ساعدت على تطور هذا الفرع من فروع الكيمياء اللاعضويه.

المعاضيدات في الكيمياء العضوي معدني

المعاضيدات Ligands تلعب دورا" اساسيا" في استقرار المعقدات اوالمركبات العضوي معدني لعناصر المجمع d وخصوصا" العناصر الانتقاليه Transition metals.

الفعاليه الكيميائيه Chemical reactivity واستقراريه المعقد تعتمد على عدد ونوع وطريقه ارتباط المعاضيدات بذره او ايون المعدن.

المعاضيدات العضويه التي تعطي للمعقد اسم معقد عضوي معدني فأنها عديده ومتنوعه في سلوكها التأصري. هذه المعاضيدات اما من نوع يعرف ب Pure σ-donor أوπ-acceptor / σ-donor مانح سكما/ مستقبل باي. في هذا النوع من المعاضيدات فأن التداخل الاوربيتالي من نوع سكما بين المعاضد والمعدن يعزز بتداخل اوربيتالي اخر من نوع باي.

مستوى او مدى هذا التداخل من نوع ال π قد يختلف من مركب الى اخر ومن معاضد الى اخر. علما" ان هناك معاضيدات اخرى توصف بكونها π, σ-donor واهبه لسكما ولباي ولكن هذه اقل اهميه من النوع π-acceptor , σ-donor.

تصنيف حسب طبيعه الاصره معدن – كاربون

Classification based on the nature of Metal – Carbon bond

يمكن **تصنيف** المركبات العضوي معدني حسب (استنادا") الى طبيعه الاصره الكيميائيه بين المعدن وذره كاربون معاضد (ليكاند) عضوي الى ما يلي:-

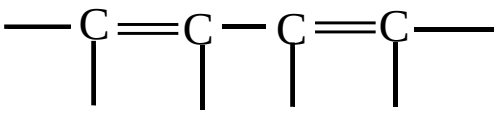
أ- المركبات العضوي معدني الايونيه Ionic organometallic compounds

اغلب المركبات العضوي معدني لعناصر الزمره الاولى [الترتيب الالكتروني الخارجي (التكافؤي) لها هو ns^1] تقع ضمن هذا الصنف. هذا يعني ان الاصره الكيميائيه –على سبيل المثال- بين الصوديوم والسايكلوبنتادايناىل $Na(C_5H_5)$ هي ايونيه.

من الامثله الاخرى هي $K^+CH_3^-$, $Na^+(CH_2C_6H_5)^-$, $Na^+(C_6H_5)^-$.

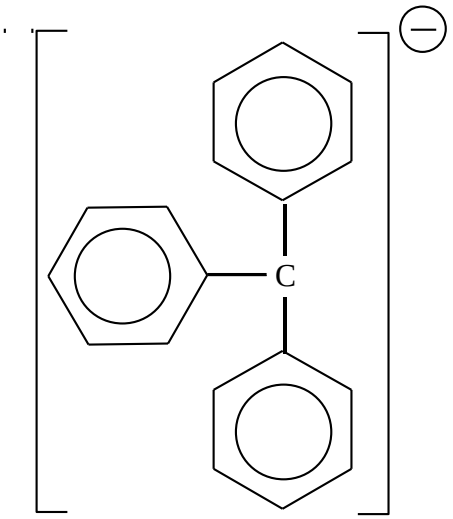
تحضيروعزل مثل هذه المركبات يعتمد على استقراريه stability الايون السالب او ايون المعاضد او الجزيئه العضويه.

تكون المركبات او المعاضيدات العضويه الاروماتيه وكذلك المركبات او المعاضيدات العضويه غير المشبعه unsaturated organic ايونات سالبه ذو استقراريه كافيه لتكوين مركبات معدنيه عضويه ايونيه. في حاله المركبات العضويه الاروماتيه فأن السبب يعود الى احتماليه عدم تموضع الشحنه السالبه The possibility of delocalization of the negative charge على اي ذره من ذرات كاربون الحلقه الاروماتيه وكذلك بعض المركبات العضويه غير المشبعه التي تحتوي على اواصر مشبعه (مفرده) وغير مشبعه (مزدوجه) منتظمه بشكل متبادل conjugated.



في حاله Sodium cyclopentadienyl ($Na(C_5H_5)$) الجذر الحر $C_5H_5^{\cdot}$ بسهوله يتقبل Readily accepts الكترون ليكون الايون السالب الاروماتي الاكثر استقرارا" $C_5H_5^-$ والذي يمتاز بأحتوائه على ست الكترونات غير متموضعه، ونفس حاله التموضع الالكتروني تحصل للالكترون المنتقل من المعدن ذو الايجابيه الكهربائيه العاليه الصوديوم الى الجذر الحر Free radical $ph_3C^{\cdot}$ ليكون ph_3C^-.

عدم التموضع ناتج عن اشتراك الالكترون المنتقل مع الكترونات الحلقات الاروماتيه المرتبطه بذره كاربون بشكل يكون نظام تأصري متبادل موسع extended conjugated system.



استقراريه $HC\equiv C^-$ في المركب $NaC\equiv C$ او Sodium ethynyl فأنها تعزى الى السالبيه الكهربائيه Electronegativity لذره الكاربون ذي التهجين SP. علما" ان ترتيب استقراريه ذرات الكاربون المتنوعه التهجين على النحو الاتي:

$$SP > SP^2 > SP^3$$

اقل استقرارا" ⟵ اكثر استقرارا"

تضائل السالبيه الكهربائيه وبالتالي تتضائل الاستقراريه

سؤال: اشرح كيف تكون السالبيه الكهربائيه لذره كاربون او تهجين من نوع SP هي الاعلى.

وأخيرا" تمتاز المركبات العضوي معدني الايونيه بعمرها القصير وذلك بسبب فعاليتها الكيميائيه العاليه.

ب-**المركبات العضوي معدني تحتوي على اصره سكما**

Organometallic compounds containing Metal-Carbon σ-bond

على وجه التحديد هذه مركبات المجمع p (p-Block) والتي حسب احد طرق ترقيم مجاميع الجدول الدوري تشمل مجاميع العناصر من مجموعه 13 - 18، بعض عناصر هذه الزمر لافلزات او اشباه فلزات، وكذلك بعض عناصرالمجمع d (d-Block) وعناصرالزمره الثانيه للمجمع s (s-Block elements) التي ينتهي ترتيبها الالكتروني ب ns^2. تحتوي هذه المركبات على اصره ثنائيه الالكترون تساهميه Two-electron covalent bond بين المعدن والكاربون [او اصره سكما Sigma bond] من الامثله على هذه المركبات هي :

$(CH_3)_4Ti$, $(CH_3)_3In$, $(CH_3)_2Cd$, $(CH_3)_4Pb$,

$(CH_3)_3Ga$, $(CH_3)_2Mg$, $(CH_3)_2Zn$, $(C_6H_5)_3Ga$.

- بشكل عام عدد هذه المركبات قليل جدا" بالمقارنه مع المركبات الحاويه على الاصره التساهميه من نوع سكما والتي تكونها معادن (فلزات) المجمع p.

الفعاليه الكيميائيه للمركبات من هذا النوع تعتمد على :-

١- **قطبيه الاصره Bond polarity** (او المركبات التي تحتوي على هذه الاصره) تعتمد على مقدار الاختلاف في السالبيه الكهربائيه بين مكونات الاصره (معدن - كاربون). على سبيل المثال:الاصره C–Al في المركب $(CH_3)_3Al$ اكثر قطبيه $(X_c–X_{Al}=2.5 –1.6 =0.9)$ من الاصره C–Ga في المركب $(CH_3)_3Ga$ $(X_c–X_{Ga}=2.5 –1.8 =0.7)$.

اي تزداد فعاليه الكيميائه بزياده القطبيه.

٢- **قوه الاصره Bond strength** معدن – كاربون تتضائل بشكل ملحوظ مع ازدياد العدد الذري لمعادن الزمره الواحده من مجمع العناصر الاساسيه (المجمع p) ، بينما في الدوره الواحده فالتضائل في قوه الاصره قليل جدا". اي تزداد الفعاليه بتضائل قوه الاصره بين كاربون المعاضد العضوي ومعدن المجمع p. من الامثله على هذا النوع من المركبات التي تكونها عناصر المجمع d هي $TiEt_4$ (Et: Ethyl group).

يعزى التضائل الملحوظ في قوه الاصره معدن – كاربون لمعادن المجموعه او الزمره الواحده الى حجم التداخل (التداخل الفعال Effective overlap) بين اوربيتالات ذره الكاربون و اوربيتالات المعدن المناسبه. حيث يضعف هذا التداخل مع ازدياد حجم اوربيتالات المعدن مما يتسبب في ضعف التداخل الاوربيتالي وبالتالي ضعف الاصره (ضعف قوه الاصره) وبالتالي يكون اكثر فعاليه.

على الرغم من ان العنصر الفعال اشعائيا" Radioactive المسمى بولونيوم Polonium هو معدن ينتسب الى الزمره السادسه من زمر مجموعه العناصر الاساسيه، الا اننا لم نذكر في بدايه هذه المقاله الى وجود مركبات عضوي معدني لهذا المعدن. السبب هو عدم وجود نظير مستقر stable isotope لهذا العنصر او المعدن.

ذكرنا فيما تقدم ان عناصر المجمع d تكون مركبات عضوي معدني تساهميه (اي ان الاصره بين المعدن وذره كاربون المعاضد هي اصره ثنائيه الالكترون تساهميه) مثل $TiEt_4$, الا ان عدد هذه المركبات قليل او صغير نسبيا". **يعزى** ذلك الى الفعاليه الكيميائيه العاليه لهذه المركبات حيث ان اغلبها غير مستقر حراريا" او ثرموديناميكيا" عند درجه حراره الغرفه (تتنوع هذه الفعاليه بتنوع المعاضد العضوي) وكذلك حساسيتها للاوكسجين وبخار الماء لذلك تحضر في مذيبات عضويه جافه (خاليه من الماء) وخاليه من الاوكسجين الذائب وتحت غطاء من غاز نبيل مثل Ar اوتحت غطاء من غاز خامل مثل النتروجين N_2. على كل حال البعض منها نسبيا" اكثر استقراريه واقل فعاليه من الاخر.

على سبيل المثال $TiMe_4$ تم تحضيره وعزله (فصله) عند درجه حراره الغرفه وتحت ظروف من المذيب الجاف وغطاء غاز غير فعال ولكن بسبب استقراريته الواطئه فأنه تهشم او يتكسر بشكل سريع Readily decomposes بينما $TiEt_4$ فلا يمكن عزله او فصله وذلك لاستقراريته الواطئه جدا". من اسباب عدم الاستقراريه هو انه يعاني حذف بيتا هيدروجين ß-Hydrogen elimination.على العكس مما ذكرناه بخصوص كون الاصره C–M (عناصر المجمع p او عناصر او معادن المجموعه الاساسيه) فأن قوه الاصره كاربون-عنصر انتقالي (او معدن من المجمع d) تزداد بزياده العدد الذري لعناصر المجمع d في المجموعه الواحده. تفسرهذه الظاهره على النحو الاتي:

بالنسبه لعناصر الدوره الثالثه (اي الدوره الاولى المجمع d) فان اوربيتالاتها من نوع 3d منكمشه shrunk بشكل اكبر من انكماش 4d، 4d اكثر انكماشا" من اوربيتالات 5d.

نظرا" لتضائل انكماش الاوربيتالات على النحو

3d>4d>5d

تضائل الانكماش ⟵⟶ ازدياد الانكماش

فأن التداخل الاوربيتالي المكون للأصره بين C-M يزداد على النحو:

5d>4d>3d

⟵ اتجاه زياده التداخل وازدياد التداخل الاوربيتالي بين اوربيتالات ذره الكاربون

واوربيتالات معدن من مجمع d تؤدي الى تقويه الاصره الكيميائيه C-M.

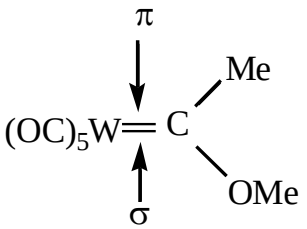
بتعبير اخر مركبات الفلزات التي ينتهي ترتيبها الالكتروني ب 5d اكثر استقرارا" من مركبات الفلزات التي ينتهي ترتيبها الالكتروني ب 4d وهذه الاخيره اكثر استقرارا" من مركبات الفلزات التي ينتهي ترتيبها الالكتروني ب 3d وهذا يعزى للسبب اعلاه.

مثال: مركبات الزركونيوم $_{40}Zr$ الذي ينتهي ترتيبه الالكتروني ب 4d اكثر استقرارا" من مثيلاتها مركبات فلز التيتانيوم $_{22}Ti$.

ج- مركبات عضوي معدني متعدده الاصره بين ذره كاربون المعاضد العضوي وذره/ايون المعدن (الفلز)

Organometallic compounds containing M-C multiple bonds

أن تكون Formation اصره متعدده Multiple bond بين الكاربون ومعادن العناصر الاساسيه Main group elements امرا" غير شائع uncommon، بينما تكون الاصره المتعدده بين الكاربون وعنصرمن عناصرالمجمع d من الامور الشائعه، من الامثله على ذلك مركب التنكستن (هذا النوع من المركبات جدا شائع بين مركبات عناصر المجمع d)



وكذلك $(^tBuO)_3W \equiv C–Et$.

من المعلوم لديكم ان تكون الاصره او الاواصر المتعدده (الثانيه والثالثه وهكذا) ناتج عن تداخل اوربيتالات nd للعنصرمن المجمع d (على الاغلب عنصر انتقالي) مع اوربيتالات 2p للجزيئه العضويه او المعاضد العضوي. تسمى هذه المركبات احيانا" ب Ylieds.

د- **مركبات عضوي معدني مع اواصرمتعدده المركز**

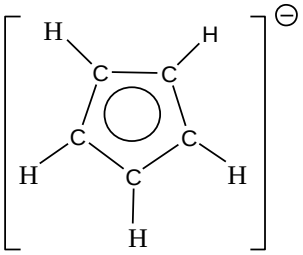
Organometallic compounds with multicenter bond

في هذا النوع من مركبات العضوي معدني تسلك ذره الكاربون المعاضد العضوي سلوك جسر يرتبط بأكثر من ذره او ايون المعدن.على سبيل المثال المركبات التي تكونها الفلزات او العناصر الخفيفه ذوالكهروايجابيه العاليه Electropositivity (واطئه الكهروسلبيه)،

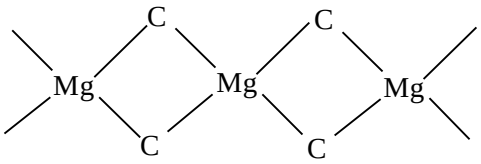
مثل: Li, Be, Mg, Al تكون مركبات عضوي معدني مثل CH_3Li, $(CH_3)_2Mg$, ph_3Al.

في هذه المركبات ذره كاربون المجموعه العضويه تسلك سلوك جسر حيث ترتبط بأكثر من ذره او أيون معدن في ان واحد. من نتائج هذا السلوك الجسري أن هذه المركبات لاتوجد بشكل جزيئي بسيط اي على شكل جزيئات مفرده مثل CH_3Li او $CpTiCl_2$

(Cp:تعني ايون السايكلوبنتادانيال Cyclopentadienyl ion $C_5H_5^-$)

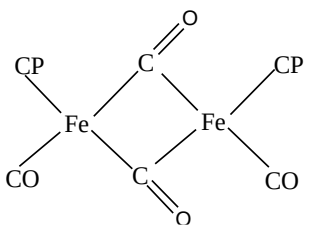


بل ونتيجه للسلوك الجسري لذره كاربون المعاضد فان هذه المركبات توجدعلى شكل Polymers او على شكل سلاسل قصيره يطلق عليها Oligomers. توصف الاصره في هذا النوع من المركبات على انها 2e, 3c اي ثلاث مراكز بالالكترونين.



$[(CH_3)_2Mg]_n$

مركبات عناصر المجمع d ولاسيما العناصر الانتقاليه منها فأنها قد تحتوي على اواصر متعدده المركز. من الامثله على ذلك:



ذ- مركبات عضوي معدني تحتوي على تأصر باي الرجعي

Organometallic compounds with pi ligands

أغلب الجزيئات العضويه ligands اوالمعاضيدات العضويه الشائعه في المركبات العضوي معدني لها القابليه على استلام شحنه الكترونيه مرجعه من المعدن حيث يسمى هذا النوع من التأصر بالتاصرالرجعي وهو يلعب دورا" مهما" في تقويه اواصرسكما الموجوده وكذلك استقرار المركبات عضوي معدني. من الامثله لهذا النوع من المركبات او المعقدات عضوي معدني هي الفيروسين Ferrocene $Fe(C_5H_5)_2$ وملح زايس Ziese's Salt الذي صيغته $K[Pt(C_2H_4)Cl_3].H_2O$. هذه المركبات او المعقدات عضوي معدني تحتوي على اصره متعدده بين ذره او ايون المعدن وذره او ذرات كاربون المعاضد العضوي، احدى هذه الاواصر المكونه للاصره المتعدده تسمى الاصره سكما Sigma σ، اما الاصره الاخرى فتسمى بالاصره باي pi π.

الاصره باي ناتجه عن واحد مما يلي او كليهما:

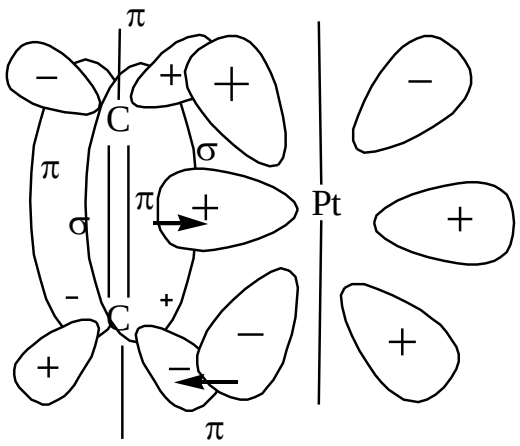
١- منح شحنه الكترونيه من نوع π من المعاضد الى الاوربيتالات الفارغه في المعدن. يعبر عن هذا ب ligand to metal pi bonding وهذا النوع من الاواصر غير شائع بين مركبات العضوي معدني.

٢- منح شحنه الكترونيه من المعدن (غالبا" ما يكون عنصر انتقالي) الى اوربيتالات باي المضاده للتاصر الموجوده على المعاضد. وهذا ما يعبرعنه ب Back donation (المنح او الوهب المرجع) او التاصر الرجعي. هذا النوع من التاصر يعبر عنه ب Metal to ligand pi bonding وهذا هو النوع الشائع بين مركبات العضوي معدني.

ومما هو جدير بالذكر ان النوع ٢ اعلاه ينتج معقد عضوي معدني ذو استقراريه اعلى من الاستقراريه للمعقد باي الناتج عن ١ اعلاه. التأصر الرجعي يضعف من قوه الاصره المتعدده بين ذرات الكاربون في الجزيئه او المعاضد العضوي.

اهم ملامح تأصرمجموعه الاثيلين $CH_2=CH_2$ مع ايون البلاتين Pt^{2+} في الايون السالب $[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ لملح زايس يمكن تلخيصها بما يلي:

مجموعه الاثيلين تمنح بعض من الكثافه الالكترونيه المكونه للاصره باي الى اوربيتالات d لايون البلاتين، وبنفس الوقت يقوم ايون معدن البلاتين بارجاع بعض الكثافه الالكترونيه الى اوربيتالات باي المضاده للتأصر pi Antibonding الموجوده في جزيئه الاثيلين وفيما يلي مخطط يوضح هذه الانواع من التاصر باي:



ومن الامثله التي تثبت ان للتاصر باي المرجع تاثيرا" ايجابيا" على استقرار المركب هو الاستقراريه الملحوظه للمعقدات المعدنيه لل Alkynyls [M-C≡ C-R] مقارنه بالاستقراريه الواطئه للمعقدات المعدنيه لل Alkyls [M-C R_3].

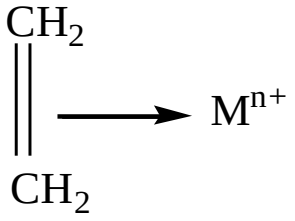
السبب وكما ذكرنا سابقا" هو تكون اصره سكما واخرى باي بين ذره الكاربون alkynyls والمعدن. علما ان مجموعه alkynyls تسلك سلوك معاضد مستقبل لشحنه الكترونيه من نوع π او pi مرجعه من المعدن.

في مقارنه بين انواع المعادن يلاحظ ان هناك عدد كبير من المركبات العضويه معدنيه لعناصر المجمع d تحتوي على هذا النوع من التاصر، ولكن العدد اقل بالنسبه لعناصر المجمع f (اللانثنايت والاكتنايت) وبشكل محدود جدا" لمعادن المجمع p او معادن المجموعه الاساسيه.

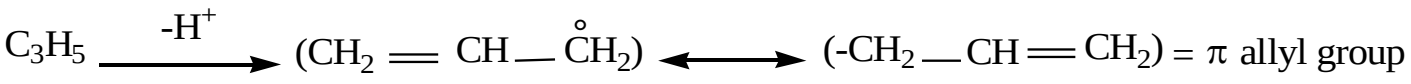
س/ تعتبر معاضيدات استقبال باي واسعه الانتشار في كيمياء العضوي معدني. لماذا؟

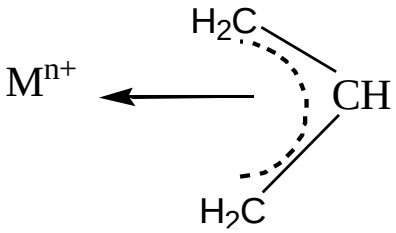
تصنف المعاضيدات حسب عدد الالكترونات (الازواج الالكترونيه) المتوفره شكليا" للتأصر(غير المتأصره) Formally available for bonding وبغض النظر فيما اذا هذه الاعداد من الازواج الالكترونيه مشتركه فعليا" في التاصرام لا.

- معاضيدات واهبه للالكترونين 2-electron donor ligands مثل الكين احادي الاصره المزدوجه وخير مثال على ذلك ال $CH_2=CH_2$ ethene

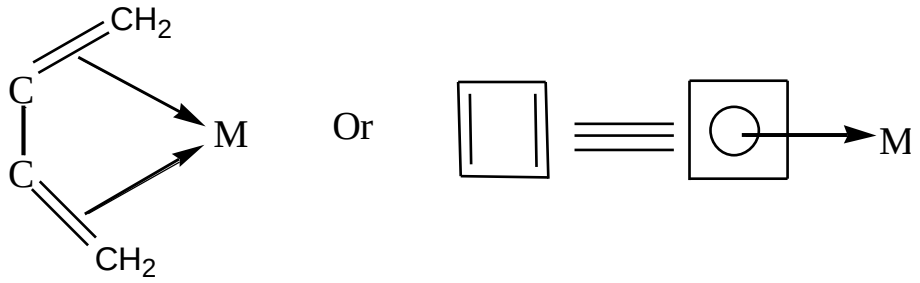


- معاضيدات واهبه لثلاث الكترونات 3-electron donor ligands مثال Π-allyl ligand

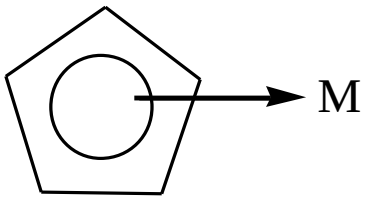




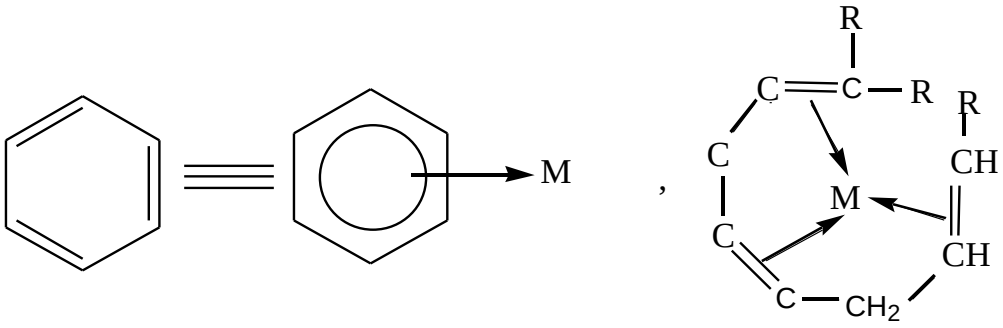
- معاضيدات واهبه لاربع الكترونات 4-electron donor ligands مثال دايين Dienes (اي المركبات العضويه التي تحتوي على اصرتين مزدوجتين)



- معاضيدات واهبه لخمس الكترونات 5-electron donor ligands مثال ايون السايكلوبنتادايناىل Cyclopentadienyl C_5H_5

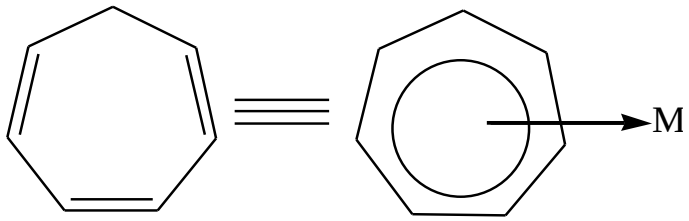


- معاضيدات واهبه لست الكترونات 6-electron donor ligands مثال التراييئيز Trienes و الارينيز Arene البنزين ومشتقاته

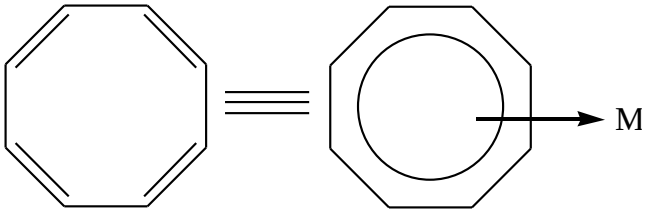


ملاحظه :- التراييئيز : مركبات عضويه تحتوي على ثلاث اواصر مزدوجه.

- معاضيدات واهبه لسبع الكترونات 7-electron donor ligands مثال السايكلوهبتاترايانال Cycloheptatrienyl



- معاضيدات واهبه لثمان الكترونات 8-electron donor ligands مثال التترابنيز Tetrenes ومنها السايكلواوكتاتترايين Cyclooctatetraene



س/ تصنف المعاضيدات او اليكاندات الى عدد من الاصناف٠ ماهو اساس هذا التصنيف؟ اذكر جميع هذه الاصناف مع ذكرمثال لكل منها٠

هنالك اختلافات بين معقدات المعاضيدات الكاربونيه (العضويه المرتبطه عن طريق ذره كاربون اواكثر) وبين معقدات المعاضيدات غيرالعضويه مثل Cl^-, H_2O :

١- في المركبات عضوي معدني، ذره اوايون المعدن يكون **اغنى بالالكترونات** وذلك لوجود شحنه سالبه كبيره على ايونات هذه المعادن.
٢- الاصره معدن- معاضد عضوي كاربوني (اي مرتبط عن طريق الكاربون) **اكثر تساهميه** من تلك الاواصر بين المعدن والمعاضيدات اللاعضويه وكذلك المعاضيدات العضويه المرتبطه بذره غير ذره الكاربون. فضلا" عن ذلك يشكل المكون π نسبه كبيره من الاصره التساهميه بين المعدن والمعاضد في المركبات عضوي معدني.
٣- اوربيتالات d في المعدن تمتاز بكونها **ذوات طاقه عاليه** لذا فأن الهبه الالكترونيه المرجعه من هذه الاوربيتالات الى اوربيتالات المعاضد الكاربوني ذات الطاقه العاليه المضاده للتأصرتتسبب في اضعاف التركيب الالكتروني للمعاضد الكاربوني، هذا التأثير يكون اكثر وضوحا" في حاله المعاضيدات العضويه من المعاضيدات غير العضويه٠
٤- من الممكن تحويرخواص (مثل القطبيه) للمعاضيدات العضويه في المعقدات العضوي معدني بشكل يزيد من الفعاليه الكيميائيه لهذه المعاضيدت٠ هذه التحويرات في القطبيه تؤدي الى التنوع في مدى الخواص الكيميائيه للمعقدات العضوي معدني مما يزيد من اهمية كيمياء هذه المعقدات٠
٥- المعقدات العضوي معدني تتخذ اشكالا و تراكيبا هندسيه قليلة العدد مقارنة" بعدد الاشكال او التراكيب الهندسيه اوالفضائيه التي تتخذها المعقدات اللاعضويه الاخرى.

س / هناك عدد من اوجه الاختلاف (فروقات) بين معقدات عضوي معدني وكل من المعقدات اللاعضويه الاخرى مثل المعقدات التناسقيه وغيرها٠اذكر خمس من هذه الفروقات او اوجه الاختلاف٠

بعض خواص المركبات العضوي معدني

Some of the properties of organometallic compounds

أ- الخواص الفيزيائه Physical properties : المركبات عضوي معدني تشبه Resemble خواص المركبات العضويه او المعاضيدات الكاربونيه المكونه لها. على سبيل المثال المركبات العضوي معدني تذوب في المذيبات ذوات القطبيه الواطئه Solvents of low polarity مثل التلوين Toluene ($C_6H_5CH_3$ or C_7H_8) والايثرات R-O-R (R:مجموعه عضويه) الخ.

ب- قد توجد المركبات العضوي معدني على هيئه مواد صلبه واطئه الانصهار Low melting solids اوسوائل اوغازات عند درجات الحراره الاعتياديه At ordinary temperature.

ج- الاستقراريه الحراريه Thermal Stability للمركبات عضوي معدني تعتمد على طبيعه هذه المركبات (بتعبيراخرلايمكن ان نعطي وصف عام للاستقراريه الحراريه لهذه المركبات حيث انها تتنوع بتنوع المركبات). البعض منها يتهشم او يتفكك Decompose عند درجه حراره الغرفه بينما البعض الاخر يكون مستقرعند درجات الحراره العاليه. على سبيل المثال $SiMe_4$ مستقرحراريا" عند 500°C بينما $TiMe_4$ يتفكك بسهوله وبسرعه عند درجه حراره الغرفه.

د- الاستقراريه الحركيه تجاه الاكسده Kinetic Stability to Oxidation تتنوع بتنوع هذه المركبات وعليه لايمكن اعطاء قاعده عامه. $HgMe_2$ و $FeCp_2$ (Ferrocene) لايتفاعلان مع الاوكسجين عند درجه حراره الغرفه بينما $AlMe_3$ و $CoCp_2$ (Cobaltcene) يتفاعلان بشده تؤدي الى تكوين لهب فورا" تلقائيا" يعبر عن ذلك Spontaneously inflammable. من الامثله الاخرى: البعض مثل $ZnMe_2$, $CdMe_2$ يتفاعل مع الماء بسهوله والاخر مثل $HgMe_2$ لا يتأثربالماء. التحلل المائي Hydrolysis يعتمد على قطبيه الاصره معدن- معاضد (او كاربون) حيث الاصره Zn-C اكثر قطبيه من الاصره Hg-C.

Zn_{30} و Cd_{48} و Hg_{80} ينتمون الى نفس المجموعه من مجاميع الجدول الدوري. الفرق بالسالبيه الكهربائيه بين C- Zn و C- Cd و C- Hg هي 0.85 ، 0.8 ،0.5 على التوالي.

س / اكتب اربع من خواص المعقدات العضوي معدني٠

س / الزنك والزئبق ينتمون الى نفس المجموعه (مجموعه 12) ٠اي من المعقدين الاتيين $ZnMe_2$ و $HgMe_2$ يعاني تحلل مائي؟ ولماذا؟

التأصر *Bonding*

تكون عناصر المجمعين s و p عدد قليل نسبيا" من المركبات عضوي معدني. يوصف التأصرفي هذه المركبات بالبسيط نسبيا" وعلى وجه التحديد فأن الاواصر الموجوده بين المعدن وذره كاربون المعاضد العضوي هي من نوع سكما σ او اصره ايونيه. على النقيض من اعلاه فأن عناصر المجمع d تكون عدد كبير من المركبات عضوي معدني مع تنوع ملحوظ في اساليب التاصر، على سبيل المثال: اذا اردنا ان نصف تاصر مجموعه او ايون السايكلوبنتاداينال $C_5H_5^-$ مع عناصرالمجمع d فأننا نحتاج الى ان نستشهد او نستحضر الاواصر σ و π و δ (بتعبير اخر تأصر الايون $C_5H_5^-$ يمكن ان يكون من ثلاث انواع مختلفه من الاواصر).

س / هل هناك فرق في طبيعة التاصر بين معقدات العضوي معدني لمعادن المجمع s والمجمع p من جهه والتاصر في معقدات العضوي معدني لعناصر المجمع d؟ اذكرها٠

المركبات عضوي معدني لعناصر المجمع d **لاتشابه** المركبات التناسقيه لعناصر المجمع d. واحده من هذه الاختلافات هي ان المركبات عضوي معدني تمتلك عدد صغير نسبيا" من التراكيب الفضائيه والالكترونيه المستقره. هذه التراتيب المستقره مرتبطه بعدد كلي من الالكترونات التكافؤيه يساوي ١٨ الكترون (المركبات ثمانيه السطوح Octahedral)، و ١٦ الكترون (المركبات ذي الشكل المربع المستوي Square planer). محدوديه عدد التراكيب الالكترونيه يعزى الى قوه التاصر π او δ (دلتا) بين ذره المعدن وذره كاربون المعاضد العضوي.

س / المعقدات العضويه معدنيه تتخذ عدد قليل من الاشكال الهندسيه او الفضائيه التي تتمتع باستقراريه ثرموديناميكيه ملحوظه٠ماهي هذه الاشكال الهندسيه وما عدد الالكترونات التكافئيه في كل منها وما علاقة ذلك بانتشار هذه الاشكال الهندسيه او الفضائيه المحددودة العدد بين معقدات العضوي معدني؟

التراتيب الالكترونيه المستقره Stable electron configurations

دراسه اسلوب التاصر بين المعدن ومعاضد كاربوني عضوي يمكننا من تقدير اهميه اواصر π ونفهم اصل القيد او العامل الذي يجعل من المركبات عضوي معدني لعناصر المجمع d ان تتخذ تراتيب الكترونيه مستقره ومحدده او قليله العدد نسبيا"، من هذه التراتيب الالكترونيه:

مركبات ال ١٨ الكترونا" تكافؤيا" :-

لاحظ استاذ الكيمياء الانكليزي ساجوك ان ذره او ايون معدن في مركب كاربونيل معدني بسيط مثل $[Ni(CO)_4]$ تحاط بنفس عدد الالكترونات التكافؤيه التي تمتلكها ذره غاز نبيل Nobal gas (عناصر المجموعه ١٨ او مجموعه العناصر التي تقع في نهايه او اقصى يمين الجدول الدوري للعناصر) الذي يقع في نهايه الدوره الطويله التي يقع فيها المعدن او ذره المعدن.

ذره معدن النيكل (عنصر انتقالي من عناصر المجمع d) في المركب الكاربونيلي البسيط اعلاه يمتلك ١٨ الكترونا" تكافؤيا" وهو نفس العدد الذي يمتلكه الغاز النبيل المسمى بالكربتون $_{36}Kr$ Crybton gas والذي يقع في نهايه الدوره الطويله التي يقع فيها عنصر النيكل $_{28}Ni$.

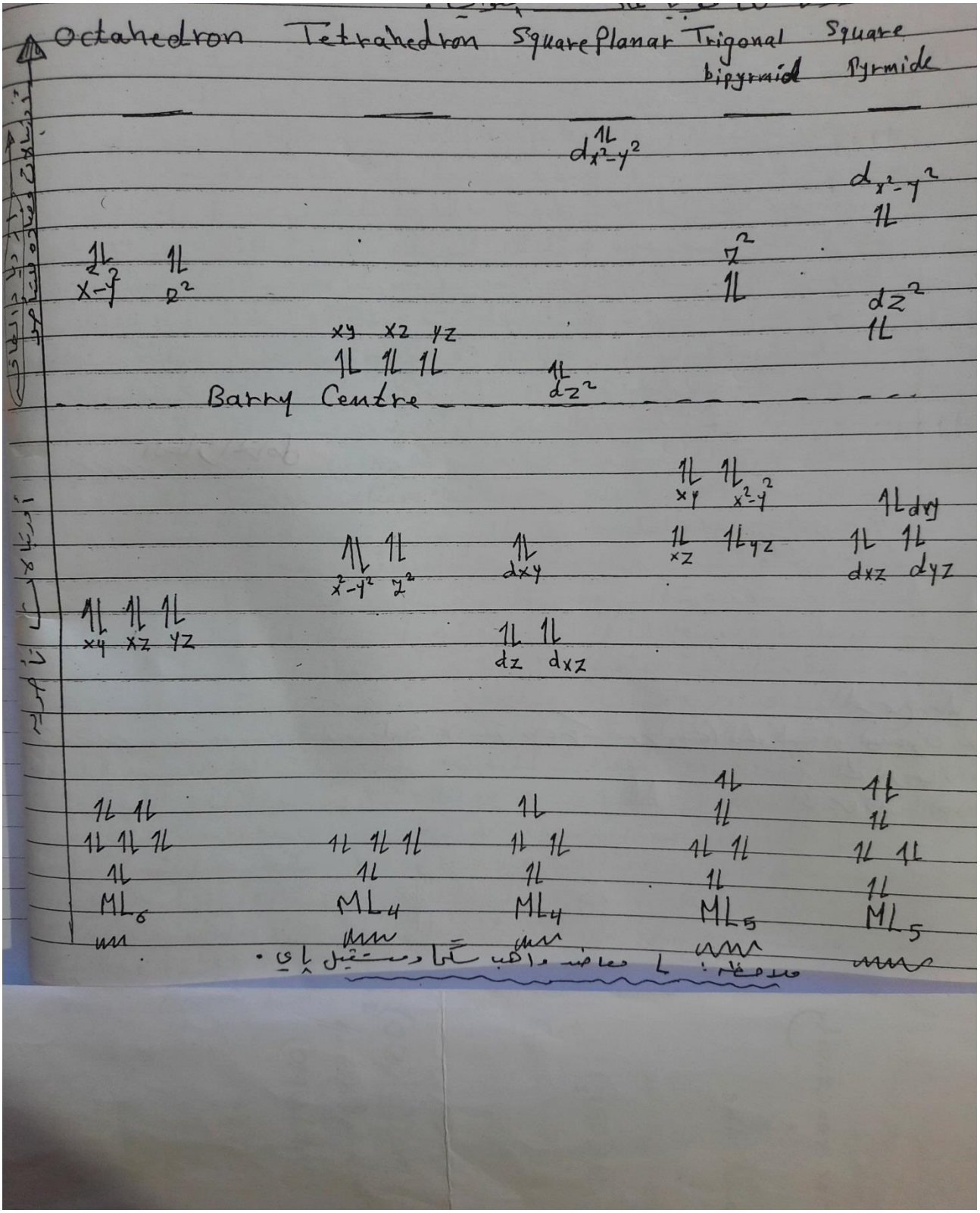
<u>قاعده ساجوك</u> عبرعن هذه الظاهره اوالمبدأ بقانون او **قاعده الغاز الخامل Inert gas rule** حيث اراد بهذه التسميه الربط بين الاستقراريه الثرموديناميكيه لهذه المركبات ووجود ال ١٨ الكترونا" تكافؤيا" حول ذره الغاز الخامل، يطلق على هذه الظاهره في الوقت الحاضر بقاعده او مبدأ ال ١٨ الكترون 18-electron rule.

بأختصار تتكون المعقدات عضوي معدني لعناصر المجمع d والمستقره ثرموديناميكيا" عندما يكون مجموع الكترونات d للمعدن والالكترونات الممنوحه من المعاضد الى المعدن تساوي ١٨ الكترونا"، يقال عندها ان ذره او ايون المعدن يمتلك تركيبا" الكترونيا" مناظر للترتيب الالكتروني لذره الغاز النبيل التي تقع في نفس الدوره الطويله التي يقع فيها العنصر المجمع، علما" ان الاستقراريه الثرموديناميكيه (استقراريه حراريه وحركيه) الملحوظه او المتميزه تعزى الى الترتيب الالكتروني الخارجي لهذه العناصر.

على الرغم من ان هناك عدد كبيرمن المعقدات عضوي معدني المستقره ثرموديناميكيا" تخضع لهذه القاعده، الا ان هناك عدد من المعقدات عضوي معدني لعناصر المجمع d (وخصوصا" العناصر الانتقاليه) تتمتع باستقراريه ملحوظه الا انها لا تخضع لهذه القاعده (اي انها قد تحتوي على اقل او اكثر من ١٨ الكترونا" تكافؤيا"). وهذا على العكس من سلوكيه مركبات عناصر الدوره الثانيه (مجمع ال p) والتي تخضع دون استثناء لقاعده الثمان او Octet rule .

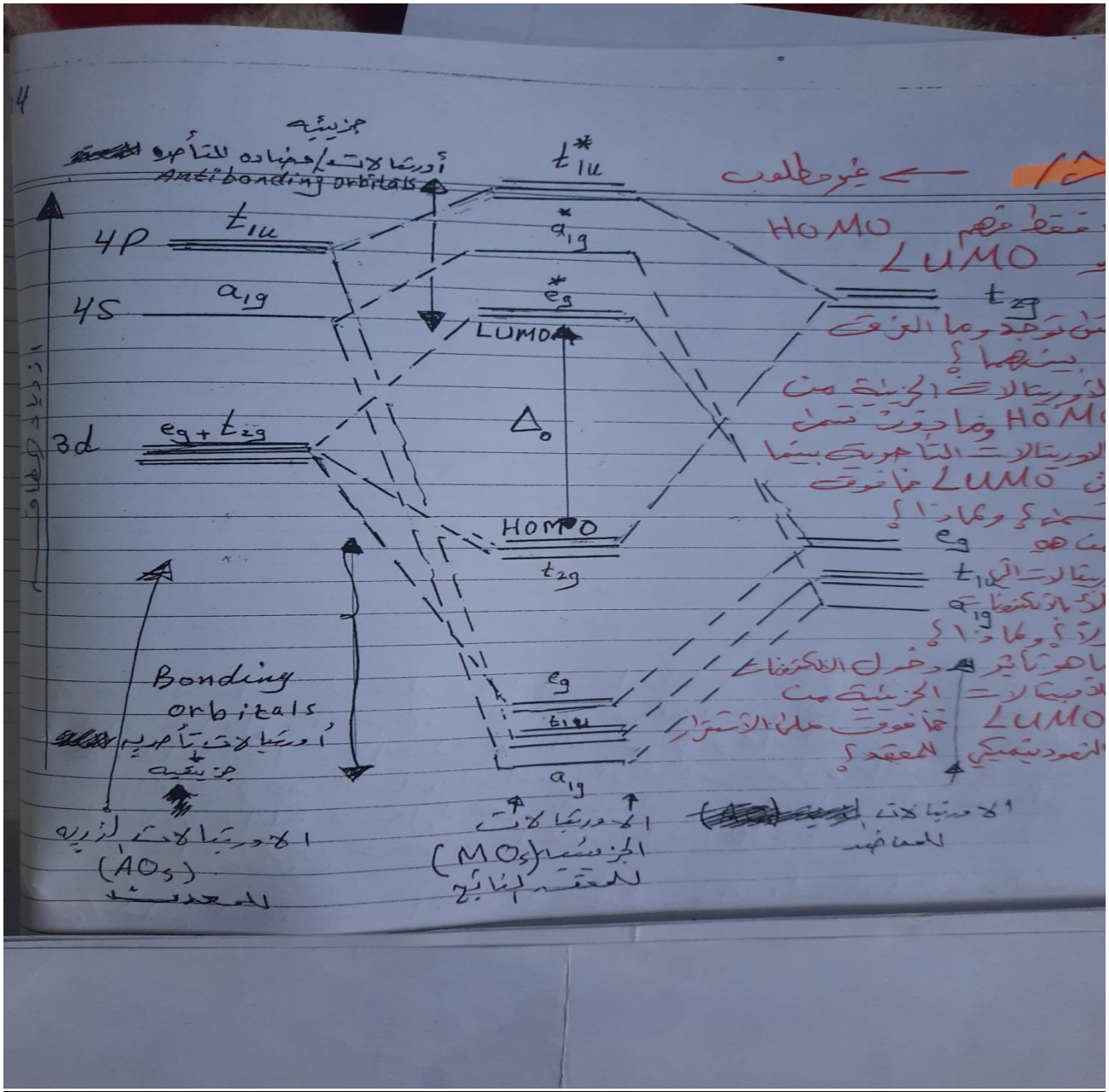
س / جاء الكيميائي الانكليزي نفل ساجوك بقاعدة او مبدأ او قانون الغاز الخامل٠ اسم هذا القاعدة او المبدأ او القانون تم تغيره فيما بعد٠لماذا اختار ساجوك هذا الاسم؟ ولماذا تم تغيره؟ وماهو الاسم الحالي لهذا القاعدة او المبدأ او القانون؟ ماهو نصه؟ هناك قاعده مماثله تستعمل لوصف المعقدات او المركبات المستقره التي تكونها عناصرالمجمع p حصرا٠ ماهيه وما نصها؟

فيما يلي الترتيب الالكتروني المتنوع حسب تنوع الشكل الهندسي او الفضائي للمعقد والتي من خلاله يمكن ان نتعرف على الاستقراريه الثرموديناميكيه وكذلك على تنوعها بتنوع الشكل الفضائي للمعقدات وخصوصا" الاستقراريه الملحوظه للشكلان ثماني السطوح Octahedron وكذلك المربع المستوي Square planer الذان يتضمنان ١٨ و ١٦ الكترونا" تكافؤيا" على التوالي



اذا افترضنا ان هناك ايون معدن معين ومعاضد عضوي كاربوني معين يمكن ان يتفاعلا بنسب معينه ويكونان جميع الاشكال الهندسيه (يكونان معقدات باشكال هندسيه كالتي تظهر في المخطط اعلاه)، بالنظر الى المخطط يمكن القول ان المعقد العضوي معدني ذي الشكل ثماني السطوح Octahedron هو الاكثر استقرارا".

من جهه اخرى فأن المعقد الذي يمتلك ١٨ الكترونا" تكافؤيا" هو اكثر استقرارا" من المعقد العضوي معدني ثماني السطوح الذي يملك اكثر او اقل من ١٨ الكترون. لتوضيح ذلك نحتاج الى دراسه طبيعه التأصر في هذه المعقدات وبمساعده مخطط مستويات الطاقه لمركب عضوي معدني ثماني السطوح يحتوي على ١٨ الكترونا" تكافؤيا".



المخطط اعلاه توضيحي (يوضح تكون الاوربيتالات الجزيئيه MOs ومستوياتها الطاقيه من الاوربيتالات الذريه AOs) للمعدن والمعاضد لمعقد ثماني السطوح برم واطئ ML_6
(M = Metal, L = Ligand, 6 = No. Ligands coordinated with the metal)

HOMO = the Highest Occupied Molecular Orbitals

تعني اوربيتالات جزيئيه مؤهوله بالالكترونات تمتلك اعلى طاقه

LUMO = the Lowest Unoccupied Molecular Orbitals

تعني اوربيتالات جزيئيه غيرمؤهوله بالالكترونات تمتلك اوطئ طاقه

مع العلم ان HOMO و LUMO قد يعبر عنهما بالاوربيتالات الاماميه Frontier Orbitals.

في حاله المعقد ثماني السطوح برم واطئ الناشئ من ايون معدن ذو ترتيب الكتروني d^6 ومعاضد ذو مجال قوي Strong field ligand مثل CO اول اوكسيد الكاربون، فأنها معاضد مانح سكما ضعيف Poor σ-donor لكن تستطيع ان تستعمل اوربيتالاتها المضاده للتأصـــــر Antibonding π orbitals مما جعلها تسلك سلوك مستقبل باي جديد Good π-accepter, فأن الالكترونات تتوزع على الاوربيتالات الجزيئيه للمعقد ثماني السطوح برم واطئ على النحو الاتي:

a^2_{1g} t^6_{1u} eg^4 t^6_{2g} $^*eg^\circ$ $^*a^\circ_{1g}$ $^*t^\circ_{1u}$

Bonding orbitals Non-bonding orbitals

بناءا" على هذا الترتيب الالكتروني فأن اوربيتالات المعدن من نوع t_{2g} تسلك سلوك اوربيتالات تأصريه حيث انها تتداخل مع اوربيتالات π^* للمعاضد. قد توصف هذه الاوربيتالات المعدنيه بكونها غير تأصريه Non-bonding orbitals في حال غياب التداخلات من نوع π مع المعاضد وعندها يكون مستواها الطاقي مساوي لمستواها الطاقي في المعدن اي المستوى الطاقي ل t_{2g} في المعقد يساوي ال t_{2g} في المعدن.

بالعوده الى المخطط ص٢٥ نلاحظ هناك ٦ اوربيتالات جزيئيه Bonding molecular orbitals MO_s ناتجه عن تداخلات من نوع σ بين المعاضد والمعدن وهي a_{1g} t_{1u} eg. و ٣ اوربيتالات جزيئيه ناتجه عن تداخلات π بين المعاضد والمعدن وهي t_{2g}. يتضح مما تقدم هناك ٩ اوربيتالات جزيئيه تأصريه في المعقد الناتج وعليه فان الحد الاقصى للالكترونات التي يمكن ان تشغل هذه الاوربيتالات ال ٩ هو ١٨ الكترون.

لذا فان المعقد ثماني السطوح الذي يمتلك ١٨ الكترونا" موزعه على ٩ اوربيتالات تأصريه يمتاز بأستقراريه استثنائيه اوملحوظه اوجيده Remarkably stable مثل $Cr(CO)_6$ Chromium hexacarbonyl, وهومركب عديم اللون Colorless مستقرعند تعرضه للهواء الجوي Air-stable (لايتأثر بمكونات الهواء مثل H_2O, O_2 ....الخ) وبالتالي ليس هناك حاجه لحفظه تحت جو خامل كيميائيا" (N_2, Ar gas) وهذا دليل على الاستقراريه الثرموديناميكيه.

انعدام اللون للمركب $Cr(CO)_6$ ناتج عن عدم وجود انتقالات الكترونيه بين الاوربيتالات الاماميه HOMO وLUMO في المنطقه المرئيه من الطيف الكهرومغناطيسي Visible region spectrum. هذا بدوره يشير الى حجم Δ_o او المسافه بين HOMO وLUMO والتي يمكن وصفها كبيره نسبيا". لذا في حاله حصول انتقالات الكترونيه فيمكن ملاحظاتها في منطقه UV من الطيف الكهرومغناطيسي.

الطريق الوحيد لتوزيع اكثر من ١٨ الكترونا" تكافؤيا" في معقد ثماني السطوح لمعاضد مجال ضعيف هو ان تستعمل الاوربيتالات المضاده للتأصر وعلى وجه التحديد eg^*، a^*_{1g}، t^*_{1u} والتي تمتاز بطاقتها العاليه. وعليه فأن مثل هذه المعقدات ثمانيه السطوح تمتاز بعدم استقراريتها Unstable وتميل الى فقدان الالكترونات التي تزيد عن ١٨ الكترونا" تكافؤيا" وبالتالي فأنها تسلك سلوك عوامل مختزله Reducing agents. أما المعقدات ثمانيه السطوح التي تمتلك اقل من ١٨ الكترونا" تكافؤيا" ليس من الضروري ان تكون غير مستقره. مثل هذه المعقدات ولاسباب طاقيه مفضله تكتسب الكترونات اضافيه Extra electrons من خلال تفاعلها ومن ثم ملئ كافه الاوربيتالات التاصريه ال ٩ وبلوغ حاله الاستقرار. غالبا" ما تكون مثل هذه المعقدات مركبات وسطيه في التفاعلات الكيميائيه. يمكن ان نجد في معاضيدات اخرى نفس المميزات التأصريه لمعاضد CO.

ملخص ما تقدم هو ان المركبات (المعقدات) عضوي معدني ثمانيه السطوح تكون مستقره جدا" عندما تمتلك ١٨ الكترونا" تكافؤيا". المتطلبات الفضائيه Steric requirements لاغلب المعاضيدات العضويه جعلت من وجود معقدات عضوي معدني تحتوي على اكثر من ٦ ارتباطات او معاضيدات او عدد تناسقي امرا" نادرا" بالنسبه لعناصر المجمع d. وهذا ما يفسر ايضا" استقراريه المركبات ذو الترتيب الفضائي مثل Tetrahedral و Trigonalbipyrmid.

س / المخطط ص[٢٥] غير مطلوب فقط يجب فهم على سبيل المثال HOMO و LUMO متى توجد وما الفرق بينهما؟ الاوربتالات الجزيئيه من نوع HOMO وما دون تسمى بالاوربيتالات التاصريه بينما من نوع LUMO فما فوق تسمى؟ ولماذا؟ من هي الاوربتالات التي تملئ بالالكترونات اولا؟ ولماذا؟ ماهو تاثير دخول الالكترونات للاوربيتالات الجزيئيه من نوع LUMO فما فوق على الاستقرار الثرموديناميكي للمعقد؟

س / لماذا المعقدات ثمانية السطوح octahedrons والذي يحتوي كل منها على ١٨ الكترونا" تكافؤيا" تتمتع باستقرار ثرموديناميكي ملحوظ اوجيد؟ ولماذا التي تحتوي على اكثر تكون اقل استقرارا؟ ولماذا تقل الاستقراريه اكثر فاكثر كلما ابتعد عدد الاكترونات التكافؤيه عن ١٨الكترونا" تكافؤيا؟ لماذا المعقدات ثمانية السطوح التي تحتوي على اقل من ١٨الكترونا تكافؤيا تتمتع باستقراريه اقل من تلك التي تحتوي على ١٨ الكترونا تكافؤيا وافضل من تلك التي تحتوي على اكثر من ١٨ الكترونا تكافؤيا"؟ راجع المخططات ص[٢٤] وص[٢٥] ٠

س / سداسي كاربونيلات الكروم $[Cr(CO)_6]$ معقد عضوي معدني ثماني السطوح يمتلك ١٨ الكترونا" تكافؤيا" عديم اللون ذو استقراريه ثروديناميكيه جيده ٠الى ماذا تشير خواصه عديم اللون ذو استقراريه ثروديناميكيه جيده؟

س / تقسم المركبات الكيميائيه الى مواد مؤكسده ومواد مختزله٠ ماذا تتوقع ان يكون السلوك الكيميائي للمعقدات ثمانية السطوح التي تمتلك اكثر من ١٨ الكترونا" تكافؤيا"؟ الاجابه على ص[٢٧].

الاستثناءات من قاعده ال ١٨ الكترون

(مركبات عضويه معدنيه مستقره الا انها لا تمتلك ١٨ الكترون)

Exceptions of the 18 electron rule

1.Square planar organometallic complexes of the late Transition metals ($16e^-$).

المعقدات عضوي معدني ذي الشكل المربع المستوي للعناصر الانتقاليه المتأخره (حيث ان المشترك منها يمتلك ١٦ الكترونا").

2.Some organometallic complexes of the early Transition metals

(e.g. Cp_2TiCl_2, WMe_6, Me_2NbCl_3, $CpWoCl_3$).

السبب المتوقع هو ان بعض اوربيتالات هذه المعقدات عاليه الطاقه جدا" لذلك من الصعب استعمالها للتأصر او المعاضيدات هي مانحه لسكما فقط.

3.Some high valent d° complexes have a lower electron count than 18 e^-.

بعض المعقدات ذي الترتيب الالكتروني d° (اوالايون المركزي في هذه المركبات باعلى حاله تأكسديه ممكنه او d°). حيث تمتلك عدد الكترونات اقل من ١٨ الكترون.

4.Sterically demanding bulky ligands force complexes to have less than 18 electrons.

المعاضيدات الكبيره الحجم والتي تتطلب مجال فضائي واسع تضغط على المعقدات في ان تمتلك اقل من ١٨ الكترون.

5.The rule is not applicable to organometallic complexes of main group metals as well as those of Lanthanide and Actinide metals.

القاعده غيرقابله للاستعمال في حاله المركبات عضوي معدني لمعادن المجموعه الاساسيه (معادن المجمع p) وكذلك لمعقدات اللنثنايد والاكتينايد (معادن المجمع f).

6.The 18 electron rule fails when bonding of organometallic clusters of moderate to big sizes (6 metal atoms and above) are considered.
القاعده فشلت عند دراسه المعقدات عضوي معدني العنقوديه المحتويه على ٦ ذرات معادن اواكثر.

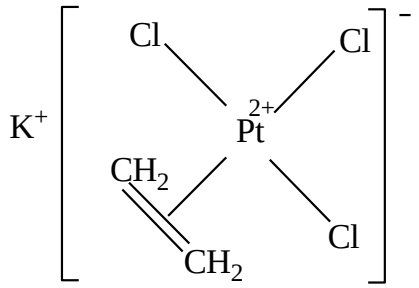
س / تتمتع المعقدات او المركبات العضوي معدني ذوات الشكل الثماني السطوح وعدد الالكترونات التكافؤيه 18 باستقراريه ثرموديناميكيه جيده٠ توجد مركبات قليله لاتملك شكل ثماني السطوح ولا 18 الكترونا" تكافؤيا" ولكن تتمتع باستقراريه ثرموديناميكيه جيده اوملحوظه٠ اذكر مع الامثله ست انواع من هذه المركبات٠

16-electron Square planar organometallic compounds

المركبات عضوي معدني ذي الشكل المربع المستوي وال 16 الكترونا" تكافؤيا"

هذه المركبات تتمتع باستقراريه ملحوظه وبالتالي بانتشار واسع في الكيمياء عضوي معدني [sp], الشكل الهندسي المربع المستوي يتطلب وجود اربع معاضيدات حول ذره اوايون المعدن. كل معاضد يشغل زاويه من زوايا الشكل المربع المستوي وكما موضح ادناه:

الايون السالب لملح زايز Zeises salt



Trichloro(ethylene)palatinate(II)ion

من مستلزمات او متطلبات تكوين هذا النوع من المركبات هو توفر مايلي:

١- ايون اوذره معدن ذي ترتيب الكتروني d^8، مثال: $_{45}Rh^{+}$, $_{28}Ni^{2+}$, $_{46}Pd^{2+}$, $_{78}Pt^{2+}$, $_{77}Ir^{+}$

٢- معاضيدات مجال قوي Strong Field Ligands عدد 4 كل واحد منها واهب لالكترونين.

ومما هو جدير بالذكران اغلب المعاضيدات العضويه الشائعه في الكيمياء عضوي معدني هي من هذا النوع وهذا يفسر لنا العدد الكبير نسبيا" من هذه المركبات.

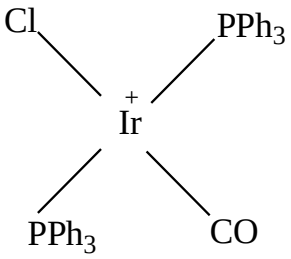
يتضح مما تقدم ان الالكترونات التكافؤيه ال ١٦ هي حاصل:

(4 معاضيدات × 2 الكترون) + 8 الكترونات من ذره اوايون المعدن، تتوزع هذه الالكترونات التكافؤيه على 8 اوربيتالات جزيئيه وعلى النحوالتالي:

8 الكترونات في اوربيتالات جزيئيه تأصريه (اوربيتالات المعاضيدات عددها 4).

8 الكترونات (الكترونات ذره اوايون المعدن) على 4 اوربيتالات، هذه الاوربيتالات قد تكون تأصريه اوغيرتأصريه اومضاده للتأصر بشكل ضعيف. واما الاوربيتال الجزيئي ذي الطاقه العاليه والمربك للتأصر $d_{X^2-Y^2}$ فيبقى فارغا"، وهذا التوزيع يفسراستقراريه هذه المعقدات اوالمركبات.
راجع مخطط ص٢٤

من الامثله الاخرى على هذا النوع من المركبات هو:



الصيغه اوالترتيب الفضائي

Trans-$Ir(CO)(Cl)(PPh_3)_2$ الصيغه التركيبيه

اما شيوع هذا النوع من المركبات بين مركبات ايونات Ir^+, Pt^{2+}, Pd^{2+}, Rh^+ فيعزى الى طاقه استقرارالمجال البلوري العاليه Large ligand-field stabilization energy والتي بدورها تؤدي الى ان هذه الايونات تتخذ الترتيب اوالشكل الهندسي مربع مستوي.

يتضح مما تقدم ان الالكترونات التكافؤيه ال ١٦ هي حاصل:

(4 معاضيدات × 2 الكترون) + 8 الكترونات من ذره اوايون المعدن ذو الترتيب الالكتروني d^8، تتوزع هذه الالكترونات التكافؤيه على 8 اوربيتالات جزيئيه تأصريه واوربتال جزيئي مضاد للتأصر بشكل ضعيف.

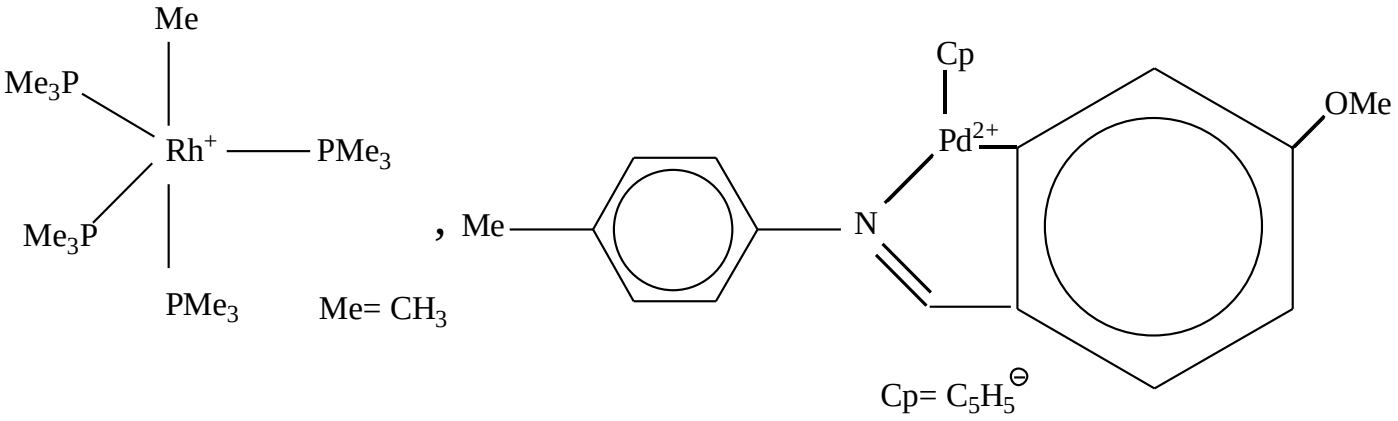
س/ النوع الاخرمن المعقدات العضوي معدني التي لها استقراريه ثرموديناميكيه ملحوظه هي تلك التي لها شكل رباعي السطوح و16 الكترونا" تكافؤيا". ماهو الترتيب الالكتروني الخارجي للذرات اوالايونات التي تكون مثل هذه المركبات٠ولماذا؟

س / اعطي تفسيرا يوضح سبب تمتع المركبات العضوي معدني ذوات الشكل رباعي السطوح و16 الكترونا" تكافؤيا" باستقراريه ثرموديناميكيه ملحوظه.

حساب عدد الالكترونات التكافؤيه Electron count

عادة" **تفضيل** ذره اوايون معدن لشكل هندسي معين Particular geometry وعدد الكترونات تكافؤيه معينه ليس بالدافع القوي بحيث يعيق (يمنع) تكون مركبات بأشكال هندسيه واعداد الكترونيه اخرى. اذ ان هناك عدد كبير من الاحتمالات للشكل الهندسي ولعدد الالكترونات. مثال: على الرغم من انتشار(العدد الكبير) من المعقدات ذات الشكل الهندسي المربع المستوي والعدد الالكتروني 16 الكترونا" تكافؤيا" في كيمياء المركبات العضويه المعدنيه لأيوني البلاديوم Pd^{2+} Palladium وRh^{+} Rhodium, الا ان هذه الايونات قد تكون مركبات بشكل هندسي ثنائي الهرم مثلث القاعده Trigonalbipyramadal وعدد الكترونات تكافؤيه 18.

من الامثله على هذه المركبات:



من الاسباب التي تلعب دورا" مهما" في ان يتخذ ايون اوذره معدن شكلا" وعدد الكترونات معينين:

- تأثير الحيز(المتطلب الفراغي اوالفضائي)Steric effects :

المتطلب الفراغي اوالفضائي للمعاضد قد يؤثر في تحديد عدد المعاضيدات التي تستطيع ان ترتبط بأيون او ذره معدن وبالتالي قد يلعب دورا" في استقرار مركبات او اشكال هندسيه جزيئيه يكون فيها عدد الالكترونات التكافؤيه اوطئ مما هو متوقع، مثلا": بسبب الحيزاوالفضاء الذي يشغله المعاضد الكبير نسبيا" $P(C_6H_{11})_3$ ثلاثي سايكلوهكسان الفوسفين فان عدد المعاضيدات التي تحيط بذره البلاتين Pt لايمكن ان تكون اكثرمن ثلاث معاضيدات لتكوين المركب $[Pt(P(C_6H_{11})_3)_3]$ ذي الشكل الهندسي المثلث Trigonal.

وعدد الالكترونات التكافؤيه 16 (6 الكترونات من 3 معاضيدات و 10 الكترونات من ذره البلاتين). وهذا المركب يتمتع باستقراريه ثرموديناميكيه ملحوظه على الرغم من العدد القليل من المعاضيدات التي تحيط بذره البلاتين. يعبرعن هذه الاستقراريه باستقراريه الحيز او الفضاء.

استقراريه الحيز اوالفضاء التي يتمتع بها المركز المعدني قد تكون تاثير حركي Kinetic effect وذلك لان المعاضيدات كبيره الحجم والتي تشغل فضاء واسع فانها تحمي ذره او ايون المعدن من اي تفاعل مع معاضيدات اخرى (المعاضيدات ذي المتطلب الفضائي الكبيرتمنع وصول معاضيدات اخرى الى المركز المعدني).

س/ المركب العضوي المعدني ذي الصيغه التركيبيه $[Pt(P(C_6H_{11})_3)_3]$ يتمتع باستقراريه ثرموديناميكيه جيده على الرغم من انه لايمتلك شكل هندسي ثماني السطوح مع 18 الكترونا" تكافؤيا" اوشكل هندسي رباعي السطوح مع 16 الكترونا" تكافؤيا" .لماذا؟

عدد كبيرمن المعقدات بسهوله يفقد اويكتسب معاضيدات مكونا" مركبات بتراتيب الكترونيه انتقاليه مؤقته اخرى Other transitory electron configurations (مركبات وسطيه غيرمستقره) اثناء التفاعلات. قابليه الوصول الى هذه التراتيب الانتقاليه المؤقته هو السبب الذي جعل من كيمياء عضوي معدني لعناصر المجمع d موضوعا" مثيرا" للاهتمام والمتعه. فعناصر المجمع d الواقعه الى يسار الجدول الدوري (مجموعه 5-1) والتي تحتوي على عدد قليل من الاكترونات التكافؤيه تظهر تراتيب غير اعتياديه وغالبا" ليس من الممكن وضع اوارتباط عدد كافي من المعاضيدات حول المعدن لكي يصل الاحصاء الالكتروني للمركب الى العدد 16 او 18 الكترونا" تكافؤيا".

مثال ١ : مركب كاربونيلي بسيط $V(CO)_6$ يشتعل بتعرضه للهواء الجوي يحتوي 17 الكترونا" تكافؤيا" وعلى النحو التالي:

عدد الاكترونات التكافؤيه التي تساهم بها ذره معدن الفناديوم $_{23}V = 5e^-$

عدد الاكترونات التي تهبها المعاضيدات ال $(CO)_6 = 6\times2 = 12e^-$

المجموع الكلي Total $= 17e^-$

CO يسلك سلوك معاضد واهب لالكترونين.

مثال ٢ : مركب عضوي معدني $W(CH_3)_6$ يحتوي 12 الكترونا" تكافؤيا" وعلى النحو التالي:

عدد الاكترونات التكافؤيه التي تساهم بها ذره معدن التنكستن $_{74}W = 6e^-$

عدد الاكترونات التي تهبها المعاضيدات ال $(CH_3)_6 = 6e^-$

المجموع الكلي Total $= 12e^-$

CH_3 يسلك سلوك معاضد واهب لالكترون واحد فقط.

مثال ٣: معقد عضوي معدني $Cr(\eta^5\text{-Cp})(CO)_2(PPh_3)$ يحتوي 17 الكترونا" تكافؤيا" وعلى النحو التالي:

$Cr = 1\times6 = 6e^-$

$\eta^5\text{-Cp} = 1\times5 = 5e^-$

$2\ CO = 2\times2 = 4e^-$

$PPh_3 = 1\times2 = 2e^-$

$Total = 17e^-$

المركب اعلاه يعطي فكره واضحه لدورالازدحام الفضائي (اكتضاض الحيز) Steric crowding في تكوين مركبات ذات استقراريه ولكن لاتحتوي على 16 او 18 الكترونا" تكافؤيا". لو استبدلنا PPh_3 ذي الحيز الكبير بمجموعه صغيره كمجموعه CO سوف نحصل على مركب ثنائي الجزيئه Dimer والذي يتضمن اصره طويله نسبيا" بين المركزين المعدنيين Cr—Cr .لوحظت هذه الاصره في الحاله الصلبه والسائله للمعقد (اي عندما يكون المعقد مذابا" في مذيب مناسب). تكون الاصره Cr— Cr رفع عدد الالكترونات التكافؤيه الى 18 الكترونا" تكافؤيا" وكما هو مبين ادناه:

$$[\ Cr(\eta^5\text{-Cp})(CO)_3]_2$$

$2\ Cr = 2\times6 = 12e^-$

$2(\eta^5\text{-Cp}) = 2\times5 = 10e^-$

$6\ CO = 6\times2 = 12e^-$

$Cr\text{–}Cr = 1\times2 = 2e^-$

$Total = 36e^-$

اذن 36 الكترونا" تكافؤيا" تحيط ب ذرتي الكروم وهذا يعني ان عدد الالكترونات التي تحيط بذره كروم واحده هي 18 الكترون.

س/ يعتبر موضوع كيمياء المركبات العضوي معدني لعناصر المجمع d من الجدول الدوري من المواضيع المثيره للاهتمام والمتعه٠ لماذا؟ عزز اجابتك بمثال٠

س / المركب العضوي المعدني [$Cr(\eta^5\text{-}Cp)(CO)_2(PPh_3)$] يوجد على شكل جزيئي بسيط (اي متكون من جزيئه واحده) و 17 الكترونا" تكافؤيا"٠من الواضح ان المركب غيرمشبع فضائيا" ولاالكترونيا" ورغم ذلك ممكن الحصول عليه ودراسة بعض خواصه الكيميائيه عند درجة حرارة الغرفه٠هذا بدوره يشيرالى درجه من الاستقرايه الثرموديناميكيه٠عند تفاعله مع اول اوكسيد الكاربون CO تستبدل مجموعة اوالمعاضد الفوسفيني PPh_3 بجزيئه CO ونتيجه لذلك نحصل علي مركب ثنائي الجزيئه او dimer ذو صيغه تركبيه [$Cr(\eta^5\text{-}Cp)(CO)_3]_2$ يبلغ فيها المركب الناتج ترتيب ال 18 الكترون تكافؤي٠لماذا استبدال معاضد او جزيئة PPh_3 ب CO ادى الى تغير طبيعة المركب من جزيئي بسيط الى تركيب نسبيا اكثرتعقيدا" فضائيا" والكترونيا"؟

حساب عدد الالكترونات (عد الالكترونات) التكافؤيه والحالات التأكسديه

انتشار تراتيب ال 16 و 18 الكترون التكافؤيه ذوالاستقراريه الملحوظه في الكيمياء العضويه المعدنيه جعل من معرفه طرق حساب عدد الاكترونات التكافؤيه في المركبات العضويه المعدنيه امرا" اساسيا" او ملحا". السبب هوان معرفه عدد الاكترونات التكافؤيه المحيطه بذره اوايون المعدن تساعد على معرفه استقراريه ذلك المركب. اما معرفه العدد التأكسدي لذره اوايون المعدن تساعد على :

١- كتابه الترتيب الالكتروني لذره اوايون المعدن.
٢- ترتيب منهجي او وصف خطوات تفاعل مثل تفاعل الاضافه التأكسديه Oxidation addition.

هناك **طريقتين** شائعتين تستعملان بشكل مكرر او روتيني لعد الاكترونات التكافؤيه المحيطه بذره اوايون معدن في مركب عضوي معدني وهما:

١- طريقه المعاضد المتعادل كهربائيا" Neutral ligand method واحيانا" تسمى الطريقه التساهميه Covalent method .
٢- طريقه الزوج الالكتروني الممنوح Donor pair method واحيانا" تسمى الطريقه الايونيه Ionic method.

كلا الطريقتين تعطي نتائج متطابقه، الا ان الطريقه الثانيه قد تكون اسهل في تعيين العدد التأكسدي.

س/ هناك طريقتين لحساب عدد الالكترونات التكافؤيه المحيطه بذرة او ايون المعدن، ما اسمهما؟

 # طريقه المعاضد المتعادل كهربائيا" (الطريقه التساهميه):

1- In order to count electrons, each metal atom and ligand is treated as neutral.

من اجل حساب عدد الالكترونات نتعامل مع كل ذره معدن ومعاضد على انهما متعادلين كهربائيا" اي لا يحملون شحنه كهربائيه (عددهم التاكسدي صفر).

2- If the complex is charged, we simply add (negative complex) or subtract (positive complex) the appropriate number of electrons to the total.

اذا كان المعقد مشحون (ايون المعقد)، نضيف في حاله (المعقد السالب) ونحذف في حاله (المعقد الموجب) عدد مناسب من الالكترونات من والى المجموع الكلي للالكترونات.

3- We must include in the electron count all valence electrons of the metal atom and all the electrons donated by the ligands.
العدد الكلي للالكترونات يجب ان يتضمن :

- جميع الالكترونات التكافؤيه التي يساهم بها المعدن (عناصر المجمع d) والتي تساوي رقم المجموعه التي يقع فيها المعدن في الجدول الدوري، علما" ان مجاميع عناصر المجمع d ترقم من 3 (اقصى اليسار) الى 12 اقصى يمين (المجمع d).
- جميع الالكترونات الممنوحه من المعاضيدات.
- ماجاء في النقطه 2 اعلاه.

4- Ligands are classified as **L-type** if they are neutral two-electron donors (CO, $CH_2{=}CH_2$, $:PR_3$ where R is aryl or alkyl group), and **X-type** when they are considered to be neutral, they are one-electron radical donors (halogen atoms: $Cl^{\cdot}$, $^{\cdot}H$, $^{\cdot}CH_3$, η^1-allyl, bent NO).

المعاضيدات تصنف الى نوعين، احدهما يرمز له **L** وهذا يشمل المعاضيدات المتعادله كهربائيا" الواهبه لالكترونين (CO, $CH_2{=}CH_2$, $:PR_3$ where R is aryl or alkyl group),

اما النوع الاخر يرمز له **X** في حاله اعتبارها معاضيدات متعادله كهربائيا"، هذا النوع واهب لالكترون واحد فقط ($Cl^{\cdot}$, $^{\cdot}H$, $^{\cdot}CH_3$, η^1-allyl or η^1-C_3H_5 or $^{\cdot}C_3H_5$,bent NO),

@ bent NO واهب ل 1 الكترون فقط

linear NO واهب ل 3 الكترون

اما المعاضيدات المتعادله التي لها القابليه على ان تهب اكثر من الكترونيـــــــــــــــــــن (η^4-Butadiene, η^6-Benzene, η^5- C_5H_5) فيعبر عنها بـــ (L_2, L_3, L_2X) على التوالي.

علما" ان η^3-allyl or η^3-C_3H_5 or η^3-$^{\cdot}C_3H_5$ فيعبر عن عدد الالكترونات الممنوحه من قبلها بـــ LX (L=2, X= 1) اذن المجموع = 3 الكترونات ممنوحه.

يمكن ايجازطريقه عد اواحصاء الالكترونات وفقا" للطريقه التساهميه اوطريقه المعاضد االمتعادل بالعلاقه الاتيه:

نفترض لدينا معقد عضوي معدني صيغته الجزيئيه $[MX_aL_b]^c$

حيث ان : M = ذره المعدن

X = معاضد واهب لالكترون واحد فقط

a = عدد المعاضيدات الواهبه لالكترون واحد فقط

L = معاضد واهب لزوج من الالكترونات

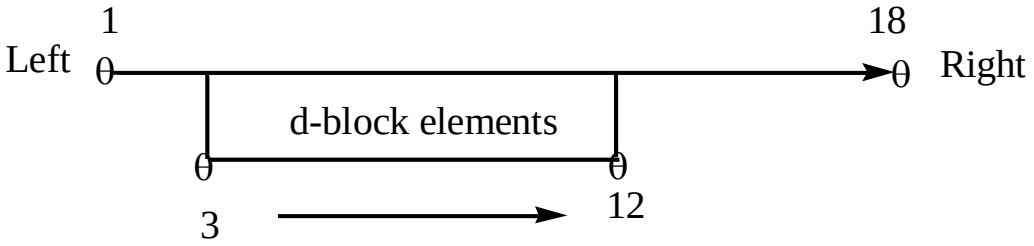
b = عدد المعاضيدات الواهبه لزوج من الالكترونات

c = العدد التأكسدي او عدد الشحنات الكهربائيه

Electron count = N + a + 2b - c

@ قيمه c تتكون من عدد واشاره (2+ ,3-)، يستثنى من ذلك اذا كان المعقد متعادل كهربائيا" حيث c = 0.

N تعني المجموعه او رقم المجموعه في الجدول الدوري التي يقع فيها المعدن وان يكون الجدول الدوري مرقم من 1 الى 18.



س/ ماهي الخطوات المتبعه في حساب عدد الالكترونات التكافؤيه المحيطه بذرة او ايون المعدن حسب طريق المعاضد المتعادل (الطريقه التساهميه)؟

فيما يلي بعض الامثله التي توضح استعمال الطريقه التساهميه في عد او حساب الالكترونات

* $Cr(CO)_6$

Cr (لانه ينتمي الى المجموعه 6) $= 6e^-$

6 CO $= L_6 = 6\times2 = 12e^-$

Total $= 18e^-$

* $V(CO)_5$

Electron count = N_v+L_5 (or 5L)

Total = $5+ 5\times2$

$=15e^-$

CO يسلك سلوك معاضد واهب لالكترونين.

$Co(\eta^5\text{-}Cp)_2$ *

Electron count = N_{Co}+ 2(L_2+X)

= 9 + 2(2×2+1)

= 9 + 10

Total = $19e^-$

η^5-Cp واهب لـــ $5e^-$ اي L_2X

$[\ Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$ *

Electron count = N_{Co}+ 2(L_2+X) - c

= N_{Co}+ 2(2×2+1) - (+1)

= 9 + 10 - 1

Total = $18e^-$

$Ir(Br)_2(CH_3)(CO)(PPh_3)_2$ *

Electron count = N_{Ir}+ a + 2b - c

= 9 + 1×3 + 3×2 – Zero

= 9 + 3 + 6

Total = $18e^-$

@ X-type ligand = Br, CH_3

L-type ligand = CO, PPh_3

c = Zero اي "المعقد متعادل كهربائيا"

$Pt(CO)_2Cl_2$ *

Electron count = N_{Pt} + a + 2b - c

= 10 + 1×2 + 2×2 – Zero

= 10 + 2 + 4

Total = $16e^-$

$[Fe(CO)_4]^{2+}$ *

Electron count = N_{Fe} + a + 2b - c

= 8 + Zero + 2×4 – (+2)

= 8 + 8 – 2

Total = $14e^-$

$[Fe(\eta^4\text{-}C_4H_6)(CO)_3]^{2+}$ *

L-type ligand = η^4-C_4H_6, CO, X-type ligand = 0

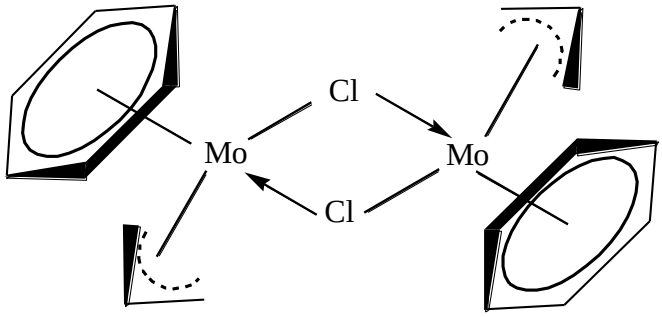
Electron count = N_{Fe} + a + 2b - c

= 8 + Zero + 2×5 – (+2)

= 8 + 10 – 2

Total = $16e^-$

*



نحاول ان نتعرف على مكونات هذا المعقد وهي:

ذرتي معدن Mo ولا يوجد بينهما اصره

معاضد Cl^- يسلك سلوك معاضد جسري Bridging ligand, وعليه فانه واهب ل 3 الكترونات اي يتكون من L, X ويرمز له ب LX ويشار الى المعاضد الجسري بالرمز μ

مجموعه allyl تسلك سلوك معاضد واهب لـــ 3 الكترونات اي LX

جزيئه بنزين تسلك سلوك η^6 اي L_3 او 3L

Electron count = $2N_{Mo} + a + 2b - c$

$= 2N_{Mo} + 3\times4 + 2\times6 - Zero$

$= 2\times6 + 3\times4 + 12 - Zero$

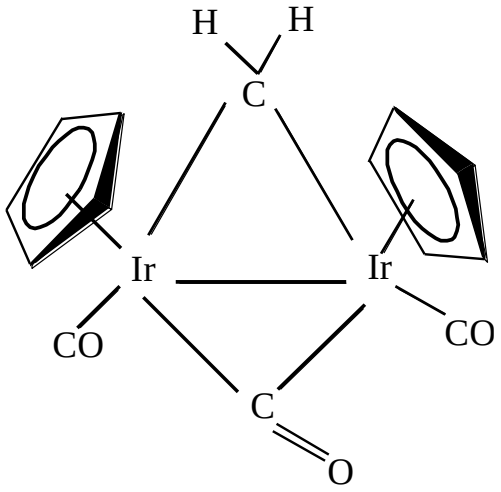
$= 12 + 12 + 12$

Total = $36e^-$

$36e^-$ تحيط بذرتي Mo

لذا $36/2 = 18\ e^-$ تحيط بذره Mo واحده

*



ذرتي معدن Ir ويوجد بينهما اصره

CO يسلك سلوك معاضد واهب لالكترونين اي L-type

مجاميع السايكلوبنتادايانال تسلك سلوك η^5 اي L_2X

Electron count = $2N_{Ir} + a + 2b - c$

$= 2\times9 + 2\times1 + 2\times3 + 2\times5 –$ Zero

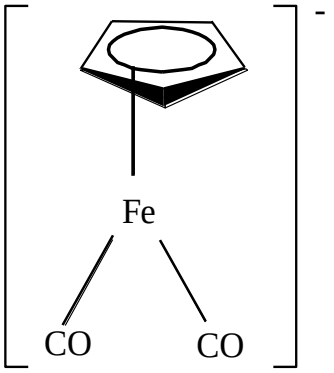
$= 18 + 2 + 6 + 10$

Total = $36e^-$

$36e^-$ تحيط بذرتي Ir

لذا $36/2 = e^-$ 18 تحيط بذره Ir واحده

*



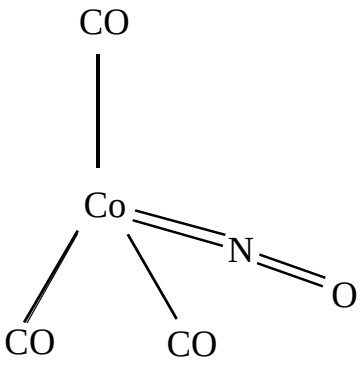
Electron count $= N_{Fe} + a + 2b - c$

$= 8 + 2\times2 + 1\times5 - (-1)$

$= 8 + 4 + 5 + 1$

Total = $18e^-$

*



$Co(CO)_3NO$(linear)

Electron count $= N_{Co} + a + 2b - c$

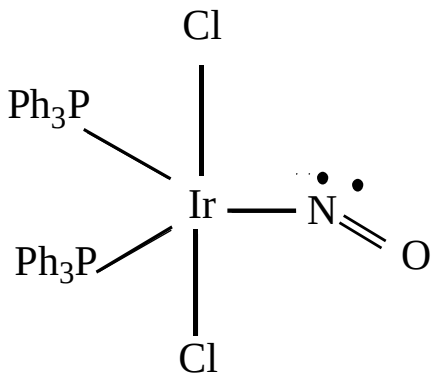
$= 9 + 2\times3 + 1\times3 - Zero$

$= 9 + 6 + 3$

Total = $18e^-$

Linear NO = LX او تسلك سلوك معاضد مانح ل 3 الكترونات

*



bent NO = X تسلك سلوك معاضد مانح لالكترون واحد فقط اي من نوع

Electron count $= N_{Ir} + a + 2b - c$

$= N_{Ir} + 3X + 2L - c$

$= 9 + 1\times3 + 2\times2 - \text{Zero}$

$= 9 + 3 + 4$

Total = $16e^-$ or 16 VE

X	**L**	**LX**	**L_2**	**L_2X**	**L_3**
$Cl^{\cdot}$	CO	linear NO	η^4-Butadiene	η^5- C_5H_5	η^6-Benzene
$^{\cdot}H$	$CH_2=CH_2$	η^3-allyl η^3-C_3H_5 η^3-$^{\cdot}C_3H_5$			
$^{\cdot}CH_3$	PR_3	$\mu\ Cl^-$			
η^1-allyl η^1-C_3H_5 $^{\cdot}C_3H_5$		Allyl			
bent NO					

حساب العدد التأكسدي OX.NO Oxidation Number

لحساب العدد التأكسدي لذره او ايون المعدن في مركب عضوي معدني نستعمل العلاقه

$$OX.NO\ (M) = c - a$$

a = عدد المعاضيدات السالبه احاديه الشحنه وعندما تعوض تعوض مع الشحنه السالبه.

س/ جد العدد التأكسدي لذره الفناديوم في المركب $V(CO)_6$

$$OX.NO = c - a$$

$$0 - 0 = 0$$

- $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]^-$

$$OX.NO\ (Fe) = c - a$$

$$-1 - (-1) = -1 + 1 = 0$$

-

-

-

- $[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^4\text{-}C_5H_6)]^+$

$$OX.NO\ (Ni) = c - a$$

$$+1 - (-1) = +1 + 1 = +2$$

-

-

- $RhH(CO)(PR_3)_2$

H^- = ايون الهيدريد السالب

$$OX.NO\ (Rh) = c - a$$

$$Zero - (-1) = +1$$

يتضح مما تقدم ان حساب عدد الالكترونات التكافؤيه حسب الطريقه التساهميه لايشترط حساب العدد التأكسدي في الذره او ايون المعدن قبل حساب الالكترونات، لذا ايجاد العدد التأكسدي يمكن ان يكون بعد الانتهاء من عد الالكترونات التكافؤيه في المركب قيد الدراسه.

 # طريقه الزوج الالكتروني الممنوح او الموهوب (الطريقه الايونيه) :

1- The donor –pair method requires a calculation of the oxidation number of an element in an organometallic compound.

طريقه الزوج الالكتروني الممنوح (الطريقه الايونيه) يتطلب حساب العدد التأكسدي لعنصرفي مركب عضوي معدني.

2- The values for calculating the oxidation number of an element in an organometallic compound are the same as for conventional coordination compound.

قواعد حساب العدد التأكسدي لذره او ايون عنصر في مركب عضوي معدني هي نفس القواعد المستعمله في حساب العدد التأكسدي لذره او ايون عنصر في مركب تناسقي تقليدي.

3- Neutral ligand, such as CO, $CH_2=CH_2$, $:PR_3$ are considered to be two-electron donors and are formally assigned an oxidation number of zero.
المعاضيدات المتعادله مثل CO, $CH_2=CH_2$, $:PR_3$ اعتبرت واهبه لزوج الكتروني او الكترونين وخصص لها شكليا" العدد التاكسدي صفر.

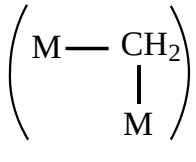
4- Ligands such as halides (X^-: Cl^-, Br^-, I^-) H^-, CH_3^- are formally considered to be two-electron donors and are considered an oxidation number of ($^-1$).

المعاضيدات مثل ايونات الهاليدات (X^-: Cl^-, Br^-, I^-) وكذلك ايون الهايدريد H^-, CH_3^- تعتبر معاضيدات واهبه لالكترونين وخصصت لهم العدد التاكسدي ($^-1$).

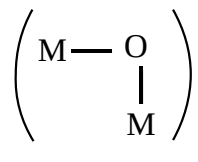
5- Ligands such as η^3-$C_3H_5^-$ (allyl group) and η^5- $C_5H_5^-$ are considered to be four- six- electron donors respectively.

معاضيدات مثل η^3-$C_3H_5^-$ (allyl group) and η^5- $C_5H_5^-$ تعتبرمعاضيدات واهبه لاربع وست اللكترونات على التوالي.

6- Bridging ligands are very common and are prefixed by the symbol μ. Bridging ligands are usually counted as shown in the table below. A bridging Cl^- donates a pair of electrons to each metal, a bridging CO group donates 1 e^- to each metal (this is true for both ionic and covalent models). Other ligands of the same type are bridging methylene

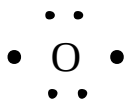


and bridging OXO,



which are 2 e^- ligands to each metal.

المعاضيدات الجسريه جدا" شائعه وتسبق عند كتابه اسم المركب بالرمز μ. المعاضيدات الجسريه مساهمتها الالكترونيه كما موضحه في الجدول ادناه. أيون الكلوريد الجسري $\mu\ Cl^-$ يهب زوج من الالكترونات الى كل ذره او ايون معدن، ونفس الشي بالنسبه لمجموعه المثيلين CH_2: الجسريه وكذلك مجموعه الاوكسو الجسريه



اي انهما معاضيدات تمنح 4 e^- الكترونات اذا كانت مرتبطه بذرتي معدن.

مجموعه الكاربونيل الجسريه CO - μ تمنح الكترون واحد فقط الى كل ذره او ايون معدن ترتبط به اي انها تمنح 2 e^- فقط وهذا يصح في حاله النموذج الايوني والنموذج التساهمي المستعملان في حساب الكترونات التكافؤ.

Ligand	Covalent method	Ionic method
Cl^-, H^-, CH_3^-, Ph^-, η^1-allyl, NO (bent mode)	1 e^-	2 e^-
CO, $CH_2=CH_2$, $:PR_3$, H_2, $HC\equiv CH$	2 e^-	2 e^-
μ Cl^- e.g M-Cl-M	3 e^-	4 e^-
η^3-allyl	3 e^-	4 e^-
NO (Linear mode)	3 e^-	2 e^-
η^4-Butadiene	4 e^-	4 e^-
μ - O , μ –CH_2	4 e^-	4 e^-
η^5- $C_5H_5^-$ (η^5- Cp)	5 e^-	6 e^-
η^6-Benzene (η^6- C_6H_6)	6 e^-	6 e^-
μ –CO	2 e^-	2 e^-

7-The oxidation number of the metal atom or ion =

The total charge of the complex - The total charge of all the charged ligand

c a

OX.NO (M) = c – a

العدد التأكسدي لذره او أيون معدن في مركب = الشحنه الكليه على المعقد - مجموع شحن جميع المعاضيدات المشحونه

8-The number of electrons the metal provides =

Group number – oxidation state

عدد الالكترونات التي يساهم بها المعدن = رقم المجموعه التي ينتمي اليها المعدن في الجدول الدوري (حسب نظام 18-1) – العدد التأكسدي المحسوب وفقا" للنقطه 7

9-The total electron count = The number of electrons of the metal atom (step 8 above) + the number of electrons provided by all ligand

العدد الكلي لالكترونات = عدد الكترونات ذره او ايون المعدن (حسب ما جاء في الخطوه 8 اعلاه) + عدد الالكترونات الكلي الذي يأتي من جميع المعاضيدات

يمكن توضيح ما جاء بالنقاط اعلاه من خلال الاستعانه بالمعقد الافتراضي الذي صيغته الجزيئيه $[MX_aL_b]$

a/b عدد المعاضيدات المشحونه والمتعادله على التوالي

$$OX.NO \text{ (or OS)} = M^{c-a}$$

الحاله التأكسديه (او العدد التأكسدي)

عدد الالكترونات التي يساهم بها المعدن = رقم المجموعه في الجدول الدوري – العدد التأكسدي

$$(\acute{N}) = N - (c - a)$$

ملاحظه مهمه : الطريقه الايونيه لايمكن استعمالها لحساب عدد الالكترونات التكافؤيه المحيطه بايون معدن في ايون معقد موجب الشحنه٠

س/ ماهي الخطوات المتبعه في حساب عدد الالكترونات التكافؤيه المحيطه بذرة او ايون المعدن حسب طريق الزوج الالكتروني الموهوب (الطريقه الايونيه)؟

فيما يلي بعض الامثله التي توضح استعمال الطريقه الايونيه في حساب العدد التأكسدي وعدد الالكترونات التكافؤيه في معقد عضوي معدني

*

$Ir(Br)_2(CH_3)(CO)(PPh_3)_2$

المعقد متعادل كهربائيا" اي c = Zero

Br^-, CH_3^- = معاضيدات مشحونه بشحنه سالبه واحده

مساهمه كل منها الكترونين اي $2Br + CH_3$ تساهم ب 6 الكترونات

CO, PPh_3 = معاضيدات متعادله كهربائيا"

مساهمه كل منها الكترونين اي المجموع الكلي للمساهمه 6 الكترونات

لحساب العدد التأكسدي لل Ir حسب النقطه 7

OX.NO (Ir) $= c - a$

$= zero - (-3)$

$= +3$

لحساب عدد الالكترونات التي يساهم بها المعدن Ir حسب النقطه 8

$\acute{N} = N - (c - a)$

$= 9 - (+3)$

$= 6e^-$

لحساب عدد الالكترونات التي يساهم بها المعدن Ir حسب النقطه 9

The total electron count $= N_{Ir} + [a + 2b - c]$

$= 6 + [2\times3 + 2\times3 - Zero]$

$= 6 + [6 + 6]$

$= 9 + 12$

Total $= 18e^-$

*

$[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]^-$

OX.NO (Pt) = c – a

= –1 – (–3)

= +2 → Pt^{+2}

No of e^- provided by metal atom or ion = Group No. – OX.NO (Pt)

Ń = N – (c – a)

= 10 – (+2)

= $8e^-$

Electron count = N_{Pt} + [a + 2b – c]

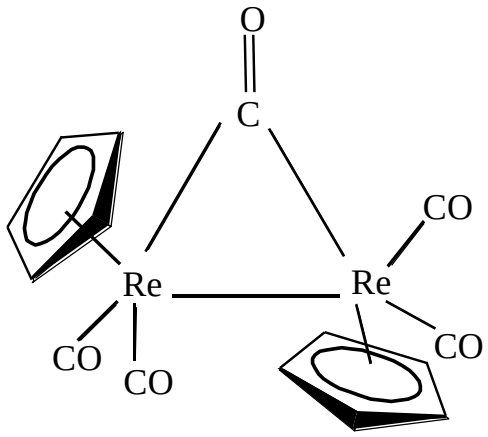
= 8 + [3×2 + 2×1 – (–1)]

= 8 + [6 + 2 + 1]

= 8 + 9

Total = $17e^-$ or VE

*



OX.NO (Re) = c – a

= Zero – (–2)

= +2 → $2Re^{+2}$ → Re^{+1}

No of e^{-} provided by metal atom or ion = Group No. – OX.NO (Re)

Ń = N – (c – a)

= 7 – 1

= $6e^{-}$ → $6e^{-}$ تساهم ب Re كل وحده

Electron count = N_{Re}+ [a + 2b – c]

= 6 + [6×1 + 2×2 + 1×1+ 1×1– Zero]

↑ ↑

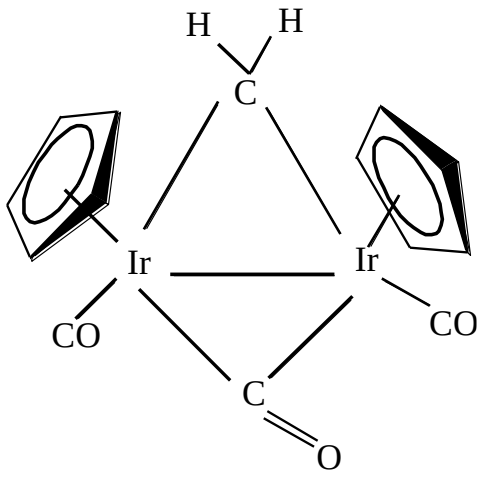
الاصره COالجسريه

= 6 + [6 + 4 + 1 + 1]

= 6 + 12

Total = $18e^{-}$

*



كل Cp^- (أيون سايكلوبنتادايل) يساهم بـ $6e^-$

كل CO طرفيه يساهم بـ $2e^-$

كل CO جسريه يساهم بـ $1e^-$

لو أخذنا 1/2 المعقد اعلاه

OX.NO (Ir) = c – a

= Zero – (–1)

= +1 → Ir^{+1}

No of e^- provided by metal atom or ion = Group No. – OX.NO (Ir)

Ń = N – (c – a)

= 9 – (+1)

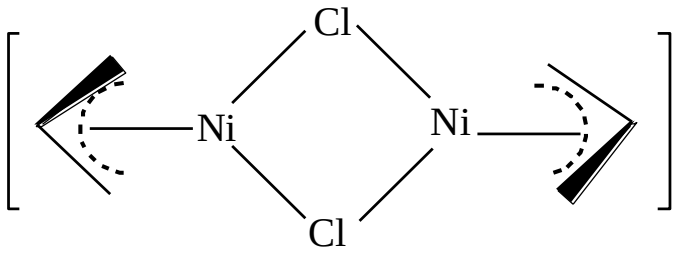
= $8e^-$ → $8e^-$ كل وحده Ir تساهم ب

Electron count = N_{Ir} + [a + 2b – c]

= 8 + [2 + 1 + 1 + 6]

= 8 + 10

Total = $18e^-$



$Ni_2Cl_2(\eta^3\text{-allyl})_2$ مركب ثنائي المعدن Dimer يمكن دراسته كوحده واحده او اخذ نصفه

OX.NO (Ni) = c – a

= Zero – (–2)

= +2 $\rightarrow$ Ni^{+2}

No of e^- provided by metal atom or ion = Group No. – OX.NO (Ni)

Ń = N – (c – a)

= 10 – (+2)

= $8e^-$ $\rightarrow$ $8e^-$ تساهم ب Ni كل وحده

Electron count = N_{Ni} + [a + 2b – c]

= 8 + [2 + 4 – Zero]

= 8 + 6

Total = $14e^-$

CO أول اوكسيد الكاربون (مجموعه الكاربونيل عندما تكون جزء من معقد)، وهومعاضد جيدجدا" لاستقرارالحالات التأكسديه الواطئه لعناصر المجمع d لذلك يكون عدد كبير من المعقدات التي تتضمن ذره معدن في الحاله التأكسديه الصفر. لماذا؟ مثال $Fe(CO)_5$

تأصر جزيئه CO مع ذرات او ايونات عناصر او معادن المجمع d

Bonding of CO molecule to a d-block metal atom

تمتلك ذره كاربون جزيئه ال CO مزدوج الكتروني Lone pair ذو طاقه وتناظرمناسبين لقيام الجزيئه بسلوك قاعده لويس (واهب زوج الكتروني)، كما وانها تمتلك اوربيتال باي مضاد للتأصر فارغ من الالكترونات ذو طاقه وتناظرمناسبين يمكن الجزيئه من سلوك حامض لويس (مستقبل زوج الكتروني) اي قادرعلى استقبال كثافه الكترونيه من نوع π من اوربيتال المعدن nd الحاوي على الكترونات وعندها يكون التأصربنوعين:

١- أصره σ-bond
٢- أصره π-bond

التأصرπ-bond ناتجه عن هبه شحنه الكترونيه من المعدن الى CO، يسمـــــــــــى احيانا" π-back bonding تأصرباي الرجعي.

س/ تسلك جزيئة اول اوكسيد الكاربون سلوك حامض لويس وقاعدة لويس٠ وضح اسباب هذا السلوك المزدوج٠

س/ تكون جزيئة اول اوكسيد الكاربون نوعين من الاواصرعند ارتباطها بذرة اوايون معدن من معادن المجمع d٠ ما نوع هذه الاواصر؟ ولماذا؟

س/ لماذا تساعد جزيئة اول اوكسيد الكاربون على استقرارالحالات التاكسديه الواطئه لعناصر وايونات المجمع d عند ارتباطها وتكوين مركبات عضوي معدني تسمى الكاربونيلات؟

جزيئه ال CO لاتمتلك خواص نيوكلوفيليه ملحوظه (ضعف الرابط او الاصره من نوع σ بين CO وذره معدن من معادن المجمع d). هذا يقود الى تفسيرالاستقراريه العاليه لعدد كبيرمن المركبات الكاربونيليه لعناصرالمجمع d والذي يعزى الى قوه الرابط اوالاصره الرجعيه من نوع π بيـــن CO $\rightarrow$ M. اوبتعبيراخرقابليه اوصفه CO على سلوك π-acid او حامض لويس.

الدليل على ما جاء في اعلاه هو تكون مركبات كاربونيليه مستقره للمعادن يقتصرعلى عناصر المجمع d حصرا" (عناصر المجمع p وs لا تكون مركبات كاربونيليه مستقره)، لماذا؟

قوه التأصربين CO وذره المعدن هي محصله **لتعزيز متبادل** للاصره σ وللاصره π.

التعزيز المتبادل (التأزر) هو: التأصرالرجعي من المعدن الى جزيئه ال CO تزيد من الكثافه الالكترونيه Electronic density على جزيئه ال CO وهذا بدوره يزيد من قابليه CO على تقويه أصره σ بين ال CO والمعدن.

يمكن التعرف على اسلوب اونمط التأصربين CO وذره المعدن من خلال الاستعانه بمخطط مستويات الطاقه لجزيئه ال CO، حيث يلاحظ ان الاوربيتال المعروف ب HOMO يمتلك تناظر من نوع σ وبأتجاه فضائي بعيدا" عن مركز ذره الكربون. لهذا السبب يكون هذا الاوربيتال (3σ كما ظاهرفي مخطط مستويات الطاقه) أصره σ ضعيفه عندما تتأصر جزيئه ال CO مع ذره معدن من معادن المجمع d.

اما الاوربيتالات المعروفه ب LOMO لجزيئه ال CO والتي تتكون من اوربتالين مضادين للتأصر فيلعبان دورا" مهما "، وذلك كما في الشكل ثماني السطوح فأنهما يتداخلان مع اوربتالات d (t_2g) المعدنيه غير التأصريه ذو التناظر الموقعي من نوع π. هذا النوع من التداخل يؤدي الى عدم تموضع الكثافه الالكترونيه لاوربيتالات d على ذره المعدن (انتشار هذه الكثافه الالكترونيه بين اوربيتالات ال d لذره المعدن والاوربيتالات π المضاده للتأصر على المعاضد CO). من الواضح ان المعاضد يسلك سوك π-acceptor او π-acid.

س/ تقتصرالمركبات الكاربونيليه (المشتقات المعدنيه لمعاضد اول اوكسيد الكاربون على معادن المجمع d، اي ان معادن المجمع s ومعادن المجمع p لا يكونان مركبات كاربونيليه٠ لماذا؟

س/ جزيئة اول اوكسيد الكاربون تعتبرعامل نيكلوفيلي ضعيف وعليه فان الاصره سكما بين الكاربون والمعدن ضعيفه٠ اذن كيف نفسر وجود العدد الكبير نسبيا" من الكاربونيلات؟

من النتائج او العواقب Consequence المهمه لهذا التأصر الرجعي هو تأثيره على قوه اورتبه الاصره الثلاثيه بين C و O في جزيئه ال CO. وهذا التأثير هو:

كلما ازداد دفع الالكترونات من المعدن الى اوربيتال المعاضد المضاد للتأصراو π^* كلما ازدادت قوه التأصر بين ذره المعدن وجزيئه CO. من جهه اخرى دخول هذه الشحنه الالكترونيه المرجعه من المعدن الى اوربيتال المعاضد المضاد للتأصر سوف يضعف الاصره الثلاثيه.

لنفترض ان ذره المعدن ارجعت بالتمام شحنه الكترونين الى المعاضد وعيه تكونت اصره مزدوجه بين المعدن و CO (M= CO)، منح مزدوج الكتروني الى المعاضد يضعف رتبه الاصره الثلاثيه [:O ≡≡ C:] الى ثنائيه M=C=O.

رتبه الاصره = عدد الالكترونات التأصريه - عدد الالكترونات المضاده للتأصر/2

رتبه الاصره = 6 - 2 /2 = 4 /2 = 2 في المعقد

*علما ان ارجاع الكترونين يمثل اقصى الحالات المحتمله. لماذا؟

*يمكن القول ان رتبه الاصره بين المعدن و CO تتراوح مابين

اصره مفرده (M—C≡≡O ، بغياب الارجاع الالكتروني من المعدن الى المعاضد)

اصره مزدوجه (M=C=O ، بوجود اقصى حالات الارجاع الالكتروني من المعدن الى المعاضد)

س/ لماذا رتبة الاصره بين كاربون واوكسجين مجموعة الكاربونيل اقل من رتبة الاصره نفسها في اول اوكسيد الكاربون؟

س / هل رتبة الاصره بين كاربون واوكسجين مجموعة الكاربونيل في جميع المركبات المعدنيه متساويه؟ ولماذا؟

تعتبرتقنيه طيف الاشعه تحت الحمراء Infrared Spectroscopy من التقنيات الفيزيائيه الطيفيه المناسبه جدا" في تحديد مدى (حجم) التأصر باي الرجعي بين المعدن وجزيئه CO.

مواقع حزم bands امتصاص سلوك التمدد لجزيئه CO سهله التعيين اوالتحديد وذلك لقوه الامتصاص اوالحزمه الناتجه عنه وكذلك لغياب حزم امتصاص اغلب المركبات العضويه من الظهورفي المنطقه المحتمله لظهور حزم امتصاص مجموعه الكاربونيل CO.

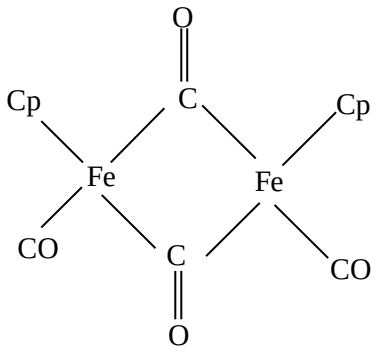
في الحاله الحره (غير المرتبطه بذره معدن) الغازيه Gaseous phase تظهر حزمه امتصاص التمدد للاصره الثلاثيه في $[:O \equiv C:]$ عند $2143\ cm^{-1}$ بينما ترددات حزم امتصاص التمدد لمجموعه الكاربونيل في معقدات معادن المجمع d فتظهرما بين $2100\ cm^{-1}$ و$1700\ cm^{-1}$

Compound		التردد ύ cm^{-1}	
$CO_{(g)}$ (free)		2143	
$[Mn(CO)_6]^+$	معقدات كاربونيليه (عضويه معدنيه)	2090	تضائل بالكثافه الالكترونيه المرجعه مع زياده الشحنه الموجبه على المعدن
$[Cr(CO)_6]$		2000	
$[V(CO)_6]^-$		1860	
$[Ti(CO)_6]^{2-}$		1750	زياده بالكثافه الالكترونيه المرجعه مع زياده الشحنه السالبه على المعدن

س/ لماذا تعتبر تقنية الطيف تحت الحمراء من اكثر واسهل التقنيات الفيزيائيه لدراسة تاثر الاصره او رتبة الاصره بين كاربون واوكسجين مجموعة الكاربونيل ؟

س/ عند استخدام تقنية مطياف الاشعه تحت الحمراء IR لدراسة تاثيرارتباط مجموعة CO بمعدن على موقع امتصاص سلوك التمدد لمجموعة CO, فان موقع الامتصاص المذكور يتغير. هل موقع امتصاص التمدد اعلى اواوطئ من موقع نفس الامتصاص لنفس المجموعه ولكن غيرالمرتبطه بمعدن والذي يظهر عند تقريبا $2100\ cm^{-1}$. كيف يتناسب مدى التغيربالموقع مع ازدياد الشحنه الالكترونيه المرجعه من المعدن الى مجموعة CO.

عدد حزم الامتصاصات في طيف IR تتنوع بتنوع الشكل الهندسي للمعقد، وفيما اذا كانت مجموعه CO طرفيه [مرتبطه من جهه واحده] اوجسريه [مرتبطه بأكثر من ذره معدن واحده] مثلا": للتمييز بين الطرفيه والجسريه، يظهر طيف الاشعه IR للمعقد ذي الصيغه البنائيه او التركيبيه:



3 حزم امتصاص تمدد عند حوالي cm^{-1} 2020, 1970, 1800. تنسب حزم التردد العالي عند cm^{-1} 2020, 1970 الى جزيئات CO الطرفيه المرتبطه بذره معدن واحده، بينما تنسب الحزمه الظاهره عند تردد cm^{-1} 1800 الى مجموعتي CO الجسريه.

غالبا" تستعمل ترددات (مواقع) حزم امتصاص التمدد في طيف IR لمجموعه الكاربونيل في تحديد درجه او مدى (قوه) المنح المرجع من المعدن الى المعاضيدات باي الاخرى (غير ال CO) موجوده في المعقد الكاربونيلي (مثل مجموعه ال Cp في معقد الحديد اعلاه).

القاعده او المبدأ الذي يستند اليه عند تشخيص قوه تأصر مع معاضيدات اخرى موجوده الى جنب مجموعه او مجاميع الكاربونيل هو تردد حزمه او حزم امتصاص التمدد لمجموعه CO في طيف ال IR. يتضائل او يتناقص تردد حزم CO عندما تسلك مجموعه CO كحامض لويس او مستقبل π (π-acceptor) وهذا ما لاحظناه في شكل الجدول اعلاه.

عند وجود معاضيدات مستقبله π-acceptor الى جوارمجموعه الكاربونيل اوفي نفس المعقد الحاوي على معاضد CO فأن هذه المعاضيدات سوف تتنافس مع CO على استقبال الشحنه المرجعه من ذره المعدن. هذا التنافس يؤدي الى تضائل كميه الشحنه الالكترونيه المرجعه الى CO وهذا بدوره يؤدي الى زياده تردد حزمه اوحزم مجموعه CO المرتبطه.

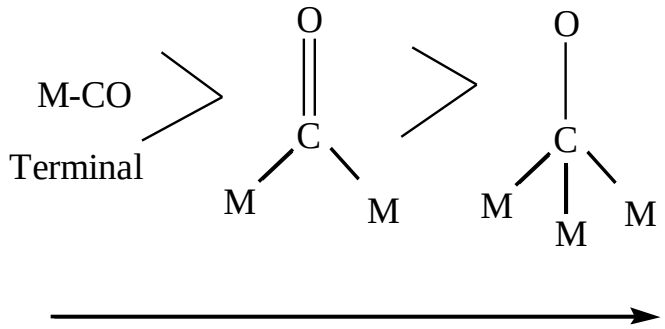
س/ لمجموعة ال CO سلوكين تناسقيين٠احدهما يوصف بالسلوك الطرفي Terminal mode والاخر بالسلوك الجسري Bridging mode. كيف نتعرف عليهما من خلال طيف الاشعه تحت الحمراء٠وضح ذلك٠

س/هل يمكن اخذ فكره عن قوة وطول الاصره في المركبات الكاربونيليه وكذلك الاصره بين C-O في مجموعة الكاربونيل من خلال طيف الاشعه تحت الحمراء للمركبات الكاربونيليه؟ اشرح ذلك بالتفصيل.

التأثيراعلاه (زياده التردد) يعاكس ما تم ملاحظته عندما تكون هناك معاضيدات واهبه من نوع σ- donor الى جانب الكاربونيل في نفس المعقد. حيث وجود المعاضيدات التي ليس لها القابليه على استبدال كثافه الكترونيه مرجعه من المعدن يزيد من كميه الشحنه الالكترونيه المرجعه من ذره المعدن الى CO. وهذا يتسبب في تضائل تردد حزمه او حزم التمدد لل CO المرتبطه. فضلا"على ما تقدم من تنوع الاواصربين ذره المعدن وCO، فان مجموعه اوجزيئه CO يمكن ان ترتبط بذره معدن واحده وهذا ما يعبرعنه بالطرفيه Terminal او ان ترتبط بذرتي معدن اواكثروهذا ما يعبرعنه بالسلوك الجسري Bridging.

مره اخرى فأن تقنيه طيفIR مفيده في تحديد فيما اذا كانت مجموعه CO طرفيه اوجسريه، واذا كانت جسريه فهل هي ترتبط بذرتي معدن أو اكثر.

بشكل عام ترددات حزم التمدد تتبع الترتيب التالي:



تضائل التردد مع ازدياد عدد الارتباطات

هذا التضائل في ترددات حزم امتصاص التمدد يعزى الى زياده الكثافه الالكترونيه المرجعه الى اوربيتالات CO المضاده للتأصرمع ازدياد عدد ذرات المعدن المرتبطه بجزيئه CO، وبالتالي تضائل رتبه الاصره C-O. على كل حال تظهر ترددات حزم التمدد لجزيئه CO المرتبطه بذرتي معدن عندما بين $1900\ cm^{-1}$ و$1750\ cm^{-1}$، اما حزم امتصاص تمدد جزيئه CO مرتبطه ب 3 ذرات معدنيه عندما بين $1800\ cm^{-1}$ و$1600\ cm^{-1}$.

س/ اشرح بالتفصيل كيف يتاثرموقع امتصاص سلوك التمدد stretching mode لمجموعة الكاربونيل في حالة المركب الكاربونيلي (ا) يحتوي على مجموعه (معاضد) اواكثرلها القابليه على استقبال شحنه الكترونيه مرجعه، (ب) يحتوي على مجموعه (معاضد) اواكثرلها القابليه على تكوين اصره اواواصرسكما فقط .

س/ جزيئة اومعاضد اول اوكسيد الكاربون يمكن ان يسلك سلوك معاضد جسري٠اشرح مع ذكرالسبب كيف يتاثرموقع امتصاص التمدد لمجموعة الكاربونيل كلما ازداد عدد ذرات او ايونات المعادن التي ترتبط او تجسر بينهما٠

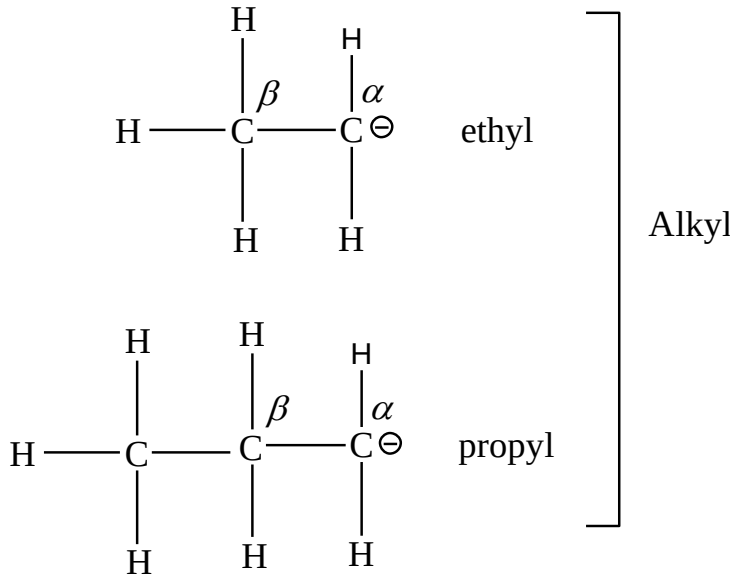
η^1-alkyl, -alkenyl,- alkynyl, and –aryl ligands

هذا النوع من المعاضيدات ينتشراو يوجد بشكل ملحوظ في مركبات اومعقدات عضوي معدني لعناصرالمجمع d. تأصرها مع ذره المعدن يتم عن طريق اصره σ. ونظرا" لارتباط ذره كاربون واحده من الجزيئه العضويه بذره المعدن فيوصف هذا النوع بأحادي التلامس Monohapto ويرمز له η^1.

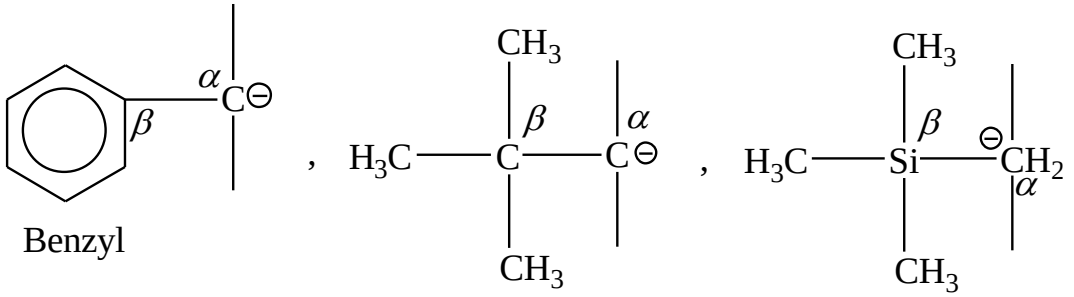
المجاميع alkenyl, alkynyl, and aryl تمتلك القابليه على استبدال شحنه الكترونيه مرجعه من المعدن، الاانه لاتوجد ادله قاطعه على هذا(سلوك هذه المعاضيدات كحوامض لويس π-acceptor) و واحد من الادله على عدم سلوكها كمستقبل π يأتي من طيف الاشعه الحمراء IR، حيث لوحظ عدم تأثر حزمه امتصاص مجموعه alkynyl -η^1 عند ارتباطها بالمعدن او ذره المعدن.

مركبات العضوي معدني المشتقه من مجاميع الكل او alkyl والتي فيها ذره الكاربون المجاوره لذره الكاربون المرتبطه بذره المعدن تحمل ذره H اواكثر فأنها تمتاز بعدم الاستقرارالحركي حيث يتفكك المعقد بواسطه عمليه اوتفاعل كيميائي يعرف ب ß-Hydrogen elimination. لذلك تكون مركبات او معقدات مجاميع الكل التي لا تحتوي على ß-Hydrogen اكثر استقرارا" حركيا" من تلك التي تحتوي على ß-Hydrogen.

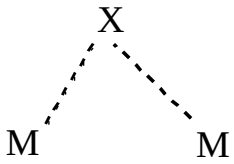
من المجاميع الكل التي تحتوي على ß-Hydrogen



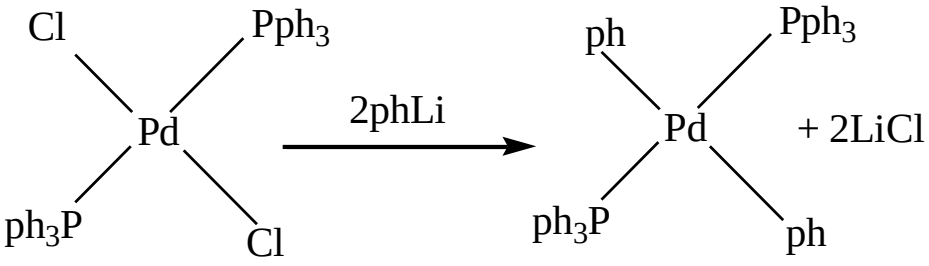
من المجاميع الكل التي لاتحتوي على ß-Hydrogen



توجد معقدات عضوي معدني تتضمن مجاميع alkyl وAryl جسريه. توصف الاصره الجسريه بـ 3C, 2e اي ثلاث مراكز بالكترونين، حيث يمكن تمثيل ذلك بالمخطط:



من الطرق الشائعه لتحضيرمعقدات alkyl, alkenyl, alkynyl, and aryl هو ازاحه ايون الاليهايد ($X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) من محيط ذره المعدن بواسطه مشتقات عضوي معدني لعناصرالمجمع s وعلى وجه التحديد مركبات الليثيوم والمغنسيـــــوم (كاشف كرينيارد Grignard reagent) مثلا":



علما" ان ph هي مجموعه Aryl بينما $H_2C=C^{\ominus}$ ، $HC\equiv C^{\ominus}$ فهما alkenyl و alkynyl على التوالي.

تعتبر المجاميع alkyl, alkenyl, alkynyl, and aryl معاضيدات من نوع X (واهبه لالكترون واحد) وفقا" لطريقه Ligand neutral method (الطريقه التساهميه)، بينما تعتبرمعاضيدات واهبه لالكترونين عند استعمال طريقه Donor pair method (الطريقه الايونيه) لاحصاء عدد الالكترونات التكافؤيه المحيطه بذره معدن معقد عضوي معدني.

س/ من المعاضيدات الشائعه في المركبات العضوي معدني لعناصر المجمع هي تلك التي تنتسب الى المجاميع العضويه المسمات٠

(ا) مانوع الاصره بين هذه العناصروكاربون هذه المجاميع العضويه٠

(ب) مانوع التلامس بين جزيئه من جزيئات هذه المجاميع وذرة او ايون هذه العناصر٠

(ج) هل تسلك هذه المجاميع سلوك حوامض لويس؟ وهل هناك ادله من التقنيات الطيفيه تؤيد ذلك٠

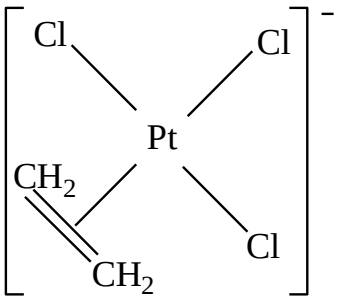
(د) لماذا من الصعوبه تحضير مركبات لجزيئات هذه المجاميع العضويه (مثل مجموعة اثيل CH_3CH_2) التي تحتوي على ذرة كاربون حامله لذرة هيدوجن او اكثرومجاوره لذرة الكاربون المرتبطه بالمعدن؟

(ه) ما المقصود بالاصره 3C, 2e؟ ارسم مخطط توضيحي لها٠ اي من المجامع العضويه المذكوره في ص62 + ص63 يمكن ان تكون مثل هذه الاصره؟

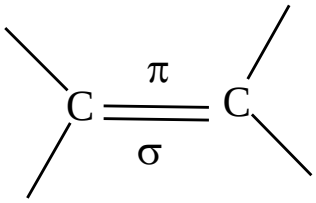
(و) اكتب معادله كيميائيه موزونه توضح طريقة التحضير الشائعه لمركبات عناصرالمجمع التي تحتوي على واحده او اكثر من هذه المجاميع االعضويه٠

η^2-alkene and η^2-alkyne ligands
معاضيدات الالكين (ثنائيه التلامس) والالكاين (ثنائي التلامس)

تدخل الالكينات alkenes (مركبات عضويه هايدروكاربونيه تحتوي على اصره مزدوجه اواكثر) في تكوين عدد كبير من المركبات اومعقدات عضوي معدني لعناصرالمجمع d. أول معقد عضوي معدني حضر هو معقد للالكين المعروف بـ ethene الذي عرف بأسم ملح زايز Zeises salt.



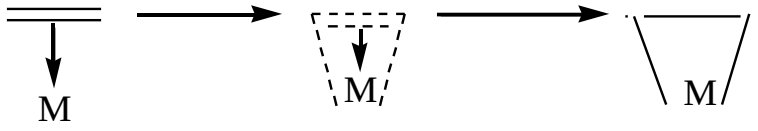
الالكينات تتأصرعادة" تاصرجانبي Side-on (اي الاصره المزدوجه اومنتصفها تدفع بنفس المستوى الذي يتضمن ذره المعدن)، ذرتي كاربون الاصره المزدوجه يقعان على مسافه متساويه من ذره المعدن. في هذا الترتيب او التنظيم تكون الكثافه الالكترونيه المكونه للأصره باي من الاصره المزدوجه



في وضع يمكنها من التداخل مع اوربتالات ذره المعدن الفارغه ومن ثم تكوين اصره σ بين الالكين وذره المعدن. بالتوازي مع التداخل σ اوربيتال d المعدني الممتلئ بالالكترونات (غيرالفارغ الذي يحتوي على عدد من الالكترونات) يتمكن من ان يهب شحنه الكترونيه مرجعه من المعدن الى اوربيتال اوالاوربيتالات المضاده للتأصر باي *π الفارغه الموجوده في جزيئه الالكين وبالتالي تكوين رابط او اصره π بين ذره المعدن والجزيئه العضويه (الالكين).

تعتبر جزيئات الالكين η^2-alkenes المتعادله كهربائيا" (غيرالمشحونه) معاضيدات واهبه لالكترونين Two electron neutral ligands.

خاصيه الوهب والاستقبال الالكتروني تبدو وكأنها موزعه بالانصاف اوالتساوي في اغلب معقدات الايثين لمعادن المجمع d, لكن هذا التوزيع المتساوي بين درجه الهبه الالكترونيه المكونه للاصره σ والهبه المرجعه المكون للاصره π يمكن ان يغير(يبدل) اويعدل بواسطه نوع الجزيئات او الايونات المرتبطه بالمعدن وكذلك المجاميع الجزيئيه اوالذريه المرتبطه بذرات كاربون الاصره المزدوجه للايثين $CH_2=CH_2$. وجود جاميع ساحبه بدلا" من ذرة الهيدروجين في جزيئة الايثين يؤدي الى اضعاف اصره σ بين الايثين والفلز، وكذلك الى خفض طاقة الاوربتالات المضاده للتاصرفي الايثين المستبدل مما يسمح لزيادة الكثافه الالكترونيه المرجعه من الفلزاوالمعدن الى جزيئة الايثين المستبدل. وهذا بدوره يقوي الاصره بين المعدن وجزيئة الايثين المستبدل بشكل اقوى من الاصره بين المعدن وجزيئة الايثين غيرالمستبدله unsubstituted ethane. وكما ذكرنا كلما ازداد دفع الالكترونات من المعدن الى اوربيتال المعاضد المضاد للتأصر*π كلما ازدادت قوه التأصر بين ذره المعدن وجزيئه CO. من جهه اخرى دخول هذه الشحنه الالكترونيه المرجعه من المعدن الى اوربيتال المعاضد المضاد للتأصر سوف يضعف الاصره الثلاثيه. ونفس الحاله بالنسبه لل C=C فان قوه الاصره سوف تتناقص لدخول الكثافه الالكترونيه المرجعه من المعدن الى الاوربيتال المضاد للتأصر*π الموجود في جزيئه الالكين. ومن نتائج هذا قد تتغيرطبيعه ارتباط جزيئه اومعاضد الالكين بالمعدن من اصره مزدوجه الى مفرده وتكوين تركيب يعرف بـ Metallocyclopropane كما مبين ادناه:



Metallocyclopropane

من التأثيرات الاخرى للهبه الالكترونيه المرجعه على Dihaptoalkene او η^2-Alkene هي انه:

في حاله كون الهبه الالكترونيه المرجعه صغيره، فأن المجاميع المرتبطه بذرتي كاربون الاصره المزدوجه سوف يكون اتجاهها الفضائي بعيد قليلا من ذره المعدن، واما طول الاصره C=C فسيكون اطول قليلا" من طول الاصره في الالكين الحر(غيرالمتأصر مع المعدن)، وكلما ازدادت الهبه المرجعه يزداد انحناء المجاميع المرتبطه بـ C=C بعيدا" عن ذره المعدن وكذلك اقتراب الاصره C=C من طول الاصره المفرده.

س/ من المعاضيدات الواسعة الانتشارفي المركبات العضوي معدني هي تلك التي تحتوي على اصره مزدوجه واحده اواكثر والمسمات بـ alkene. اشرح طبيعة التاصر بين جزيئة alkene و ذرات او ايونات عناصرالمجمع d.

س/ اي الجزيئتين: 1,2-dichloro-1-propene or 1-propene تكون الاصره بينها وبين المعدن اقوى؟ ولماذا؟

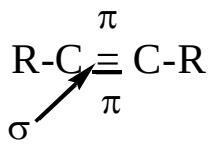
س/ ماالمقصود بـ Metallocyclopropane؟ ارسم شكل يوضح هذا التركيب.

س/ طول الاصره المزدوجه في جزيئة الكين حر(free alkene)غيرمرتبط بمعدن اقصرمن طول نفس الاصره لنفس الجزيئه عندما تكون مرتبطه مع معدن مناسب من عناصرالمجمع d. لماذا؟

ايضا" فأن حجم المعاضيدات الاخرى المرتبطه بذره المعدن وحجم المجاميع المرتبطه بذرتي كاربون الاصره المزدوجه قد يكونا سببا" في ان تتجه المجاميع المرتبطه بذرتي كاربون الاصره المزدوجه بعيدا"عن ذره المعدن. وهذا يسمى بتاثير الحيز او التاثير الفضائي Steric effect.
يتضح مما تقدم هناك نوعين من التاثيرات اولهما التاثيرالالكتروني electronic effect والاخريسمى بتاثيرالحيز.

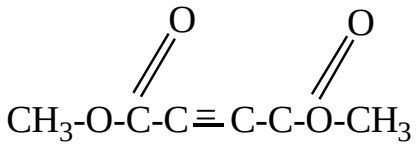
س/ ما تأثير ازدياد الشحنه الالكترونيه المرجعه على قرب الذرات او المجاميع الذريه المرتبطه بذرتي كاربون الاصره المزدوجه من ذرة او ايون المعدن. وماذا يسمى هذا النوع من التاثير؟

الـ alkynes او الالكاينات (مركبات عضويه تحتوي على اصره ثلاثيه واحده اواكثر).



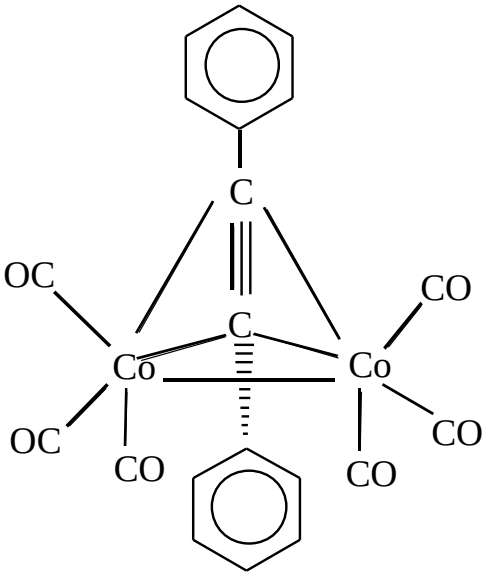
قد تكون ال R = ذره هيدروجين او مجموعه ذريه اخرى.
من المخطط اعلاه يتضح ان هذا النوع من المعاضيدات العضويه يمتلك اصرتين π (هذا يعني انها تمتلك القابليه على ان تكون واهبه لاربع الكترونات).

عندما تتخذ جزيئه الالكاين موقعا" جانبيا" الى ذره معدن واحده فان افضل وصف لـ η^2 C≡C هو انها معاضد واهب لالكترونين مع اوربيتالاتها المضاده للتأصر*π مستقبله للكثافه الالكترونيه مرجعه من ذره المعدن وبنفس الطريقه التي تسلكها الـ η^2-Alkenes في حاله ارتباط مجاميع ساحبه للالكترونات قويه بذرتي كاربون الاصره الثلاثيه فأن المعاضد اوالالكاين يصبح مستقبلا" للشحنه الالكترونيه المرجعه بشكل ممتاز وله القدره على ازاحه معاضيدات مثل الفوسفينات من كره تناسق المعدن والاحلال محلها. مثل هذه المعاضيدات:



Dimethylacetylenedicarboxylate

الالكاينات المستبدله Substituted alkynes (R-C≡C-R، R≠H) كأن تكن الـ ph = R تستطيع ان تكون معقدات متعدده ذره المعدن مستقره والتي فيها الالكينات تعتبر واهبه لاربع الكترونات مثل:



$[Co_2(PhC{\equiv}CPh)(CO)_6]$

η^2-diphenylethylene(hexacarbonyl)dicobalt(0)

في الشكل اعلاه واحده من اواصر π مجموعه الالكاين ترتبط بواحده من ذرتي معدن الكوبلت واصره π الثانيه تتداخل Overlapping مع ذره الكوبلت الثانيه. مجاميع الـ Ph المرتبطه بذرتي كاربون الاصره الثلاثيه تمنح استقراريه وذلك بمنع حدوث تفاعل ثانوي لمجموعه Ethyne المتناسقه، حيث في حاله الالكاينات غيرالمستبدله H-C=C-H فأن هناك احتمال قد ينتقل بروتون H الحامضي الضعيف من ethyne الى ذره المعدن.

فضلا عن ذلك، وكما ذكرنا بخصوص الـ alkene فان وجود مجاميع ساحبه (مثل ذرات الهالوجين او مجموعة phenyl اومجموعة مرتبطه عن طريق ذره ذوسالبيه كهربائيه اعلى من سالبية ذرة الكاربون مثل ذرة اوكسجين) مرتبطه بذرة كاربون الاصره الثلاثيه تساعد على خفض طاقة الاوربتالات المضاده للتاصرفي جزيئة الـ alkyne وهذا يسمح لزيادة الشحنه الالكترونيه المرجعه back-donation من المعدن الى جزيئة الــ alkyne وبالتالي الى تقوية الاصره بين المعدن وجزيئة الــ alkyne مقارنة" بالاصره بين نفس المعدن والــ alkyne غيرالمستبدل unsubstituted alkyne.

س/ من العوامل التي تؤثرعلى بعد او قرب الذرات اوالمجاميع الذريه من ذرة او ايون المعدن هي وجود ذرات او مجاميع ذريه كبيرة الحجم. ماذا يسمى هذا التاثير؟

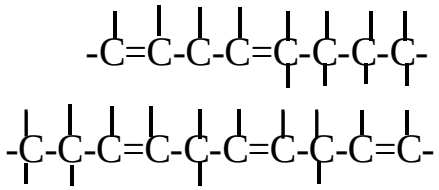
س/ اذا كانت جزيئة ال alkene تمتلك زوج من الكترونات قادره على ان تهبهما، لذلك فعليا تسلك سلوك معاضد واهب لالكترونين. كم زوج من الالكترونات تمتلك جزيئة ال alkyne قادره على ان تهبهما ؟ وكم زوج من الالكترونات فعليا تهب عندما ترتبط بالمعدن؟

س/ من المعاضيدات الواسعة الانتشار في المركبات العضوي معدني هي تلك التي تحتوي على اصره ثلاثيه واحده اواكثر والمسمات بـ alkyne. اشرح طبيعة التاصر بين جزيئة alkyne و ذرات او ايونات عناصرالمجمع d.

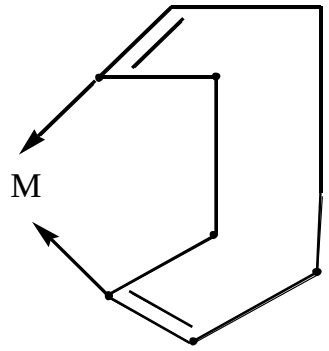
س/ اي الجزيئتين: 1-chloro-1-propyne or 1-propyne تكون الاصره بينها وبين المعدن اقوى؟ ولماذا؟

Nonconjugated Diene and Polyene Ligands
المعاضيدات ثنائيه ومتعدده الاصره المزدوجه غير المتبادله

هي مركبات عضويه هايدروكاربونيه تحتوي على اصرتين مزدوجتين اواكثر ولا تترتب هذه الاواصرمع الاواصرالمفرده ترتيبا" متبادلا" (اصره مفرده واحده تفصل بين اصرتين ثنائيه او مزدوجتين متعاقبتين) مثل:



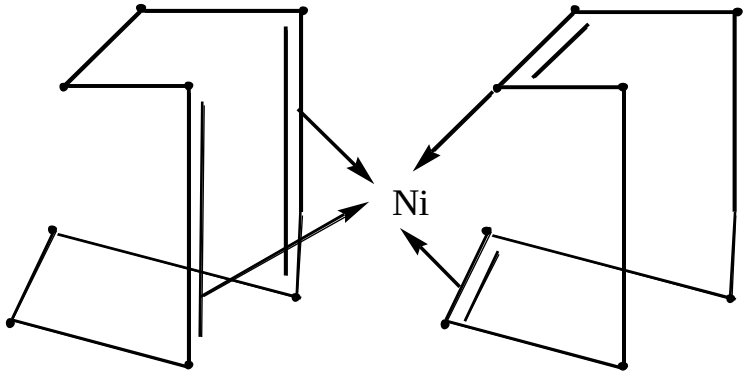
هذه المركبات العضويه تستطيع ان ترتبط بذره معدن من خلال واحده اواكثرمن هذه الاواصر المزدوجه. في حاله الارتباط من خلال اكثرمن اصره مزدوجه فأن هذه الاواصرلاعلاقه لها ببعضها البعض اي كل منها مستقل عن الاخر.



اذن تأصرهذا النوع من المعاضيدات يناظرتعاضد الـ Alkene, وبالتالي لايضيف اي مفهوم تأصري جديد اومختلف عن ما لاحظناه في معاضيدات الـ Alkene.

معقدات معادن المجمع d للمعاضيدات متعدده الاصره المزدوجه polyene complexes والتي فيها يرتبط المعاضد بالمعدن من خلال اكثر من اصره مزدوجه ومكونا" تركيبا" حلقيا" حول ذره المعدن (كما في الشكل اعلاه) فأنها تمتاز بأستقراريه ثرموديناميكيه وحركيه اعلى من المعقدات المعدنيه التي فيها يرتبط المعاضد بالمعدن من خلال اصره مزدوجه واحده (المعاضيدات احاديه السن او المخلب). يعبرعن هذا التأثير بالتأثير المخلبي Chelate effect.

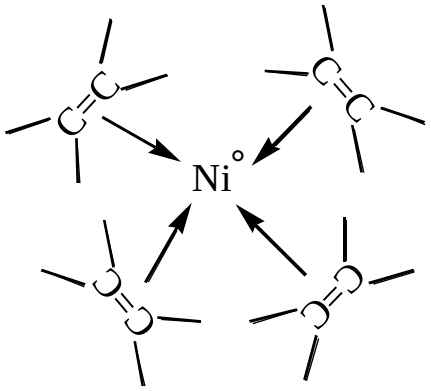
تعزى الاستقراريه الملحوظه للمعقدات المخلبيه او الحلقيه مقارنة" باستقراريه المعقدات غيرالحلقيه الى ان عشوائيه تفكك Entropy of dissociation المعقد المخلبي او الحلقي هي اصغر بكثير من عامل عشوائيه تفكك معقد غير مخلبي او غير حلقي. مثل :



$Ni^{\circ}(cod)_2$

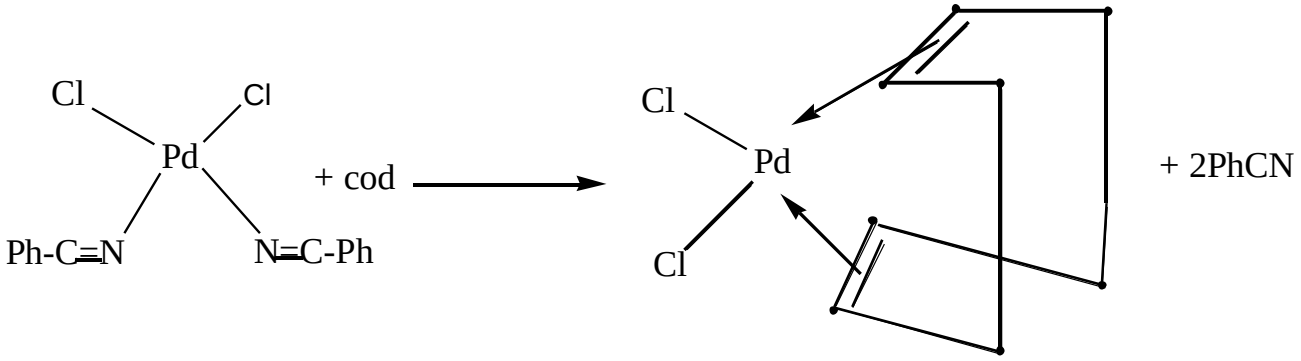
*cod = cycloocta-1,5-diene

معقد النيكل في الشكل اعلاه اكثراستقرارا" من معقد النيكل الذي يحتوي على اربع مجاميع (معاضيدات) ايثين ethane.



$Ni(ethene)_4$

المعاضد cyclooctа-1,5-diene = cod واسع الانتشار في الكيمياء العضويه المعدنيه لعناصر المجمع d. يتم اضافه اوتحضيرهذه المعقدات لهذا المعاضد بتفاعل الاستبدال اوازاحه معاضد من مركب تناسقي وكما موضح في المعادله:



المعقدات المعدنيه للمعاضد cod تستعمل بشكل واسع كمواد اوليه، وذلك لانها تمتلك استقراريه حركيه ليست عاليه. عدد كبير من معقدات معاضد cod تمتلك استقراريه كافيه لفصلها وحفظها واستعمالها مستقبلا" كمواد اوليه. نظرا" للاستقراريه الحركيه غيرالعاليه لمعقدات الـ cod فان مجاميع الـ cod يمكن ازاحتها من كره تناسق معدن بواسطه معاضيدات اخرى.

مثال: قد نحتاج الى المعقد الكاربونيلي عالي السميه $Ni(CO)_4$ في تفاعل ما، ونظرا" لسميته العاليه يفضل تحضيره عند الحاجه اليه من تفاعل $Ni(cod)_2$ مع غاز اول اوكسيد الكاربون وحسب المعادله:

$$Ni(cod)_2 \ (Solvent) + 4CO_{gas} \longrightarrow Ni(CO)_4 \ (Solvent) + 2(cod)$$

س/ ما المقصود بـ nonconjugated diene and polyene ligands ؟

س/ على الرغم من ان سلوك تأصرهذا النوع من الجزيئات يناظرسلوك تأصر الـ alkene, الا ان المعقدات المعدنيه للـ nonconjugated diene and polyene ligands تمتاز باستقراريه ثرموديناميكيه ملحوظه او اعلى من استقرارية معقدات Alkene. لماذا؟

س/ معقدات cyclooctа-1,5-dien (cod) شائعه. اشرح بشكل مختصر طريقة تحضيرها معززا" اجابتك بمعادله كيميائيه.

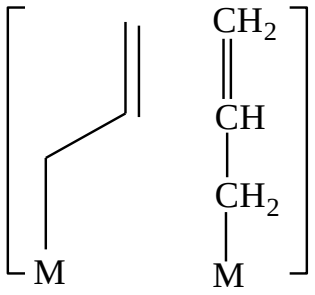
س/ اكتب معادله كيميائيه توضح استخدام معقد معدني للـ cod في تحضير معقد عضوي معدني اخر لنفس المعدن.

س/ تستخدم معقدات الـ cod المعدنيه كمواد وسطيه او اوليه في تحضير معقدات عضوي معدني اخرى. لماذا؟

معاضد الـ Allyl
(CH_2=CH-CH_2^-)

مجموعه اومعاضد Allyl تستطيع ان ترتبط بذره معدن بواحد من ارتباطين او ترتيبين:

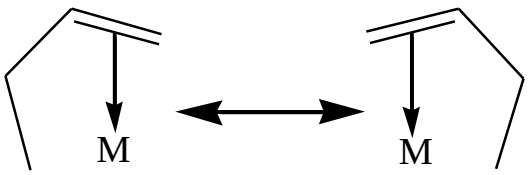
١- معاضد احادي التلامس η^1-Ligand كما موضح في الشكل التالي:



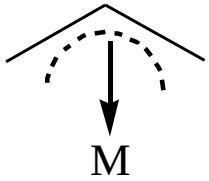
عند ارتباطها بهذه الصوره فانها تعتبر مثل η^1- alkyl group

٢- معاضد ثلاثي التلامس η^3-Ligand

مجموعه allyl تستطيع ان تستعمل اصرتها المزدوجه كواهب اومانح مزدوج الكتروني اضافي وكما مبين ادناه:

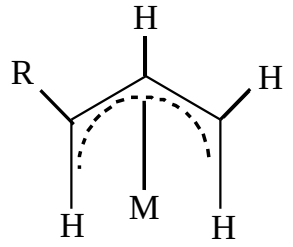


جميع الادله التركيبيه الخاصه بمجموعه Allyl في معقداتها المعدنيه تشيرالى ان ذرتي الكاربون الطرفيتيين يقعان على بعد متساوي من ذره المعدن وطول الاواصر بين ذرات الكاربون الثلاث متساويه. وعلى هذا الاساس يمكن الاستعاضه بالشكل التالي والذي تبدو فيه مجموعه allyl ثلاثيه التلامسη^3 بدلا" من الشكلين الرنينيين اعلاه



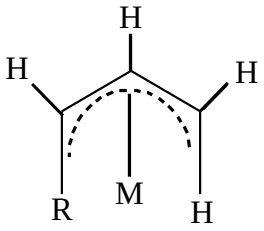
η^3-CH_2=CH-CH_2^-

في حاله مجموعه Allyl المعوضه طرفيا" (احد هيدروجينات ذرتي الكاربون الطرفيتيين مستبدل بمجموعه عضويه او لاعضويه اخرى مثل R) فقد تقع المجموعه المعوضه R بنفس اتجاه ذره الهيدروجين المحموله على ذره الكاربون الوسطيه وعندها يشار الى المعقد ب Syn



Syn

اما اذا وقعت المجموعه المعوضه R في جهه مقابله لذره الهيدروجين المحموله على ذره الكاربون الوسطيه فيشار عندها الى المعقد ب Anti

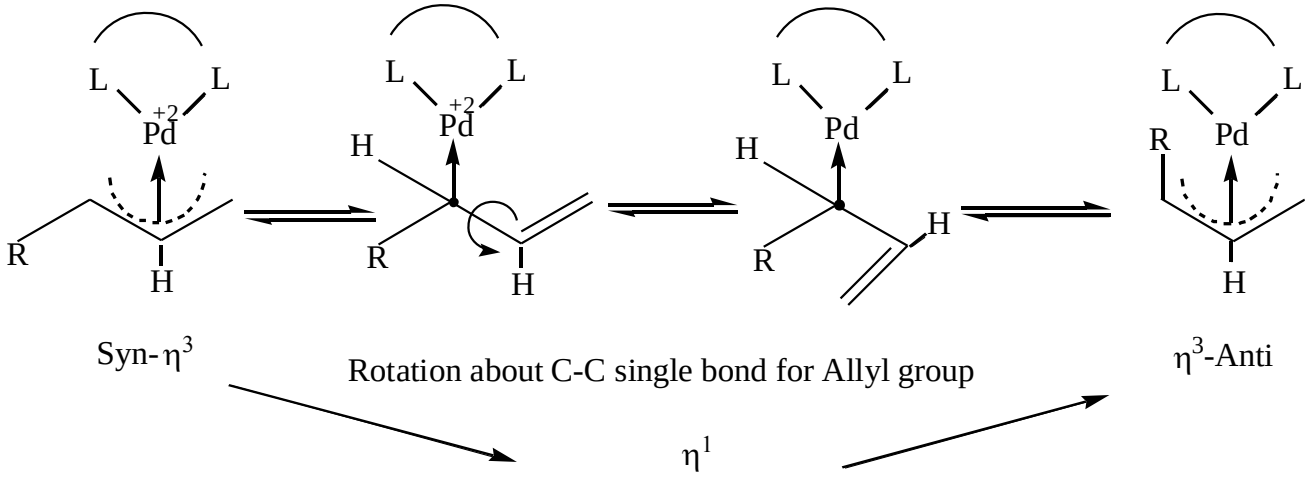


Anti

من الشائع جدا" ملاحظه التحول بين الترتيبين Syn و Anti في معقدات المجمع d، في بعض الاحيان تكون سرعه هذا التحول اسرع من وقت القياس بجهاز الـ NMR (الرنين النووي المغناطيسي) وبالتالي لايمكن رؤيه او ملاحظه هذا التحول بين Anti $\longleftrightarrow$ Syn.

غالبا"ما تستحضر الميكانيكيه التي تتضمن عمليه التحول Transformation من $\eta^3 \rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$ لشرح التحول من Anti $\longleftrightarrow$ Syn.

المخطط التالي يوضح التحول بين Anti $\longleftrightarrow$ Syn وكذلك عمليه الانتقال بين η^3Anti $\rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$Syn:



بسبب هذه المرونه Flexibility في طريقه التأصر، معقدات η^3-allyl المعدنيه غاليا" ما تكون فعاله كيميائيا" وتستطيع هذه المعقدات ان تتأصربوجود معاضيدات اخرى بأسلوب η^1.

هناك عدد من الطرق لتحضير معقدات allyl لعناصر المجمع d:

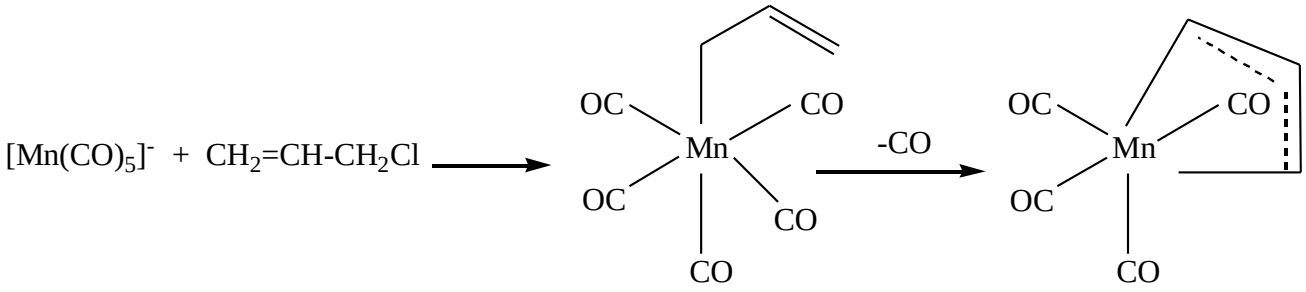
- هجوم نيوكلوفيلي لكاشف كرينيارد يتضمن allyl على هاليدات معدن

Nuclophilic attack of an allyl Grignard reagent on a metal halide

$$2C_3H_5MgBr + NiCl_2 \xrightarrow{\text{Ether}} [Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2] + 2MgBrCl$$

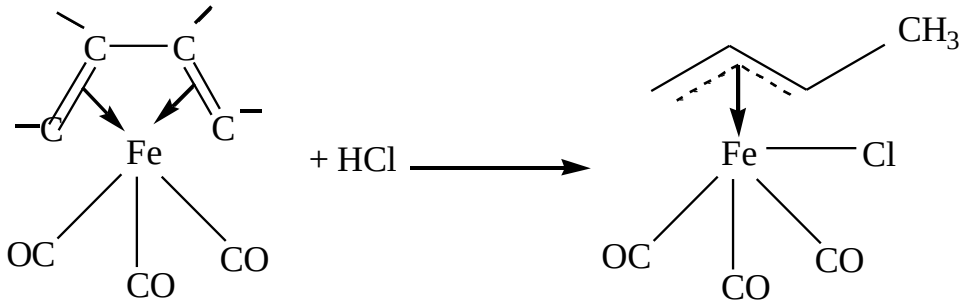
- هجوم نيوكلوفيلي على هالوالكين (مثل CH_2=CH-CH_2Cl) بواسطه ذره معدن في حاله تأكسديه واطئه يؤدي كذلك الى تكوين معقدات لمعاضد الـــ Allyl.

Nuclophilic attack on a haloalkene by a metal atom in a low oxidation state also yields allyl complexes (oxidation addition of an allylic substrate to a low valent metal centre).



- أضافه بروتون H^+ (اقحام) الى مجموعه butadiene لمعقد اوفي معقد لهذه المجموعه

The protonation (insertion) of a butadiene (1,3-diene) complexes



س/ ماهي الصيغه التركيبيه لايون allyl السالب؟ ايون allyl يمكن ان يسلك كمعاضد احادي التلامس (η^1) واخرثلاثي التلامس (η^3). ارسم شكليين توضح هذين السلوكين.

س/ بالنسبه للايون ثلاثي التلامس المعوض طرفيا terminally substituted η^3-allyl اى احد ذرتي الكاربون الطرفيتان (بتعبيراخرذرة كاربون رقم واحد وذرة كاربون رقم ثلاثه) تحمل ذره اومجموعه ذريه غيرذرة الهيدروجين. عند تاصرهذا النوع من الايونات مع معدن فان هناك احتمال ان تترتب المجموعه المعوضه طرفيا بطريقتين مختلفتين. ماهذين الترتيبين؟ وماهي المختصرات التي تستخدم لوصف وتميزكل ترتيب عن الاخر؟ ارسم شكلا يوضح كل واحدا منهما.

س/ اظهرت تقنية H^1-NMR عند اذابة المعقد اوالمركب في مذيب عضوي مناسب فان ترتيب ايون terminally substituted يتحول من الترتيب المعروف ب η^3-Syn الى الترتيب المعروف بـ η^3-Anti وبالعكس. لوصف هذا التحول الديناميكي اقترحت ميكانيكيه توصف على النحـــــو $\eta^3 \rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$. ارسم مخطط يوضح ميكانيكية التحول من η^3-Syn الى η^3-Anti.

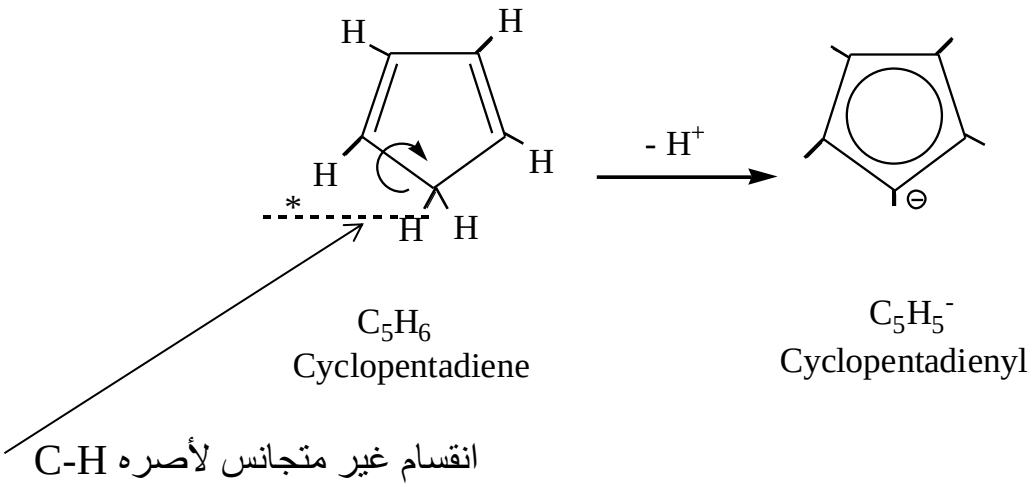
س/ هل تتوقع ان يكون الفرق كبيرفي الطاقه الكامنه (مجموع طاقات الاواصر) بين الترتيبين الفضائيين المشار اليهم بـ η^3-Anti وη^3-Syn ؟ اعطي دليل يؤيد اجابتك او رأيك.

س/ ايون Allyl يسلك سلوكين مختلفين، احدهما احادي التلامسη^1 والاخرثلاثي التلامس η^3. كيمياء اي السلوكين هي الاكثر اعتقادا". اشرح اجابتك.

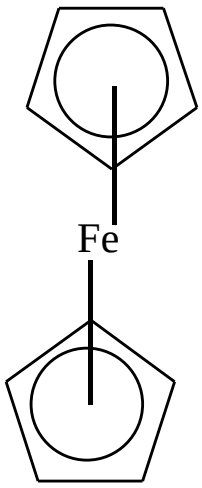
س/ اكتب ثلاث طرق مختلفه تستعمل لتحضيرالمعقدات العضويه معدنيه لايون η^3-allyl عززاجبتك بمعادلات كيمائيه موزنه.

سايكلوبنتاداايين Cyclopentadiene (C_5H_6)

هيدروكاربون حلقي متوسط الحامضيه، من الممكن ازاله احد بروتونات ذره الكاربون الرباعيه الارتباط او ذات التهجين sp^3 ومن ثم تكوين ايون السايكلوبنتاداينال احادي الشحنه السالبه $C_5H_5^-$

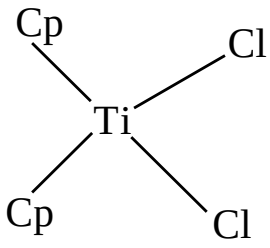


استقراريه ايون $C_5H_5^-$ يمكن تفسيرها على ان الكترونات نظام π الـ 6 جعلت من الايون $C_5H_5^-$ ايونا" اروماتيا". حاله عدم التموضع الالكتروني Electron delocalization انتجت ترتيبا" حلقيا" بـ 5 اواصر C-C متساويه الاطوال Five equal C-C bonds lengths. $C_5H_5^-$ كمعاضد (عندما يكون جزءا" من معقد) يرمز له بـ Cp. ان اول معقد لهذا المعاضد تم تشخيصه كان Ferrocene Cp_2Fe. يتركب هذا المعقد من ذره حديد تتوسط حلقتين من Cp مستويتين كما موضح ادناه:



يعبرعن تركيب المعقدات المعدنيه ثنائيه الـ Cp بالتركيب الساندويج والمعقدات اوالمركبات الحاويه على هذا الترتيب Sandwich compounds او Metallocene.

بعض مشتقاته مثل Cp_2TiCl_2 تميل اوتنحني هذه الحلقات نحو بعضها البعض. لهذا السبب تسمى هذه المعقدات المعدنيه بـ Bent Metallocenes. اما المعقدات التي تحتوي على مجموعه Cp واحده فيوصف تركيبها بأنها نصف ساندويج Half-sandwich compounds.



Bent Titanocene

اغلب المعقدات الساندويجيه Cp_2M لعناصرالدوره الاولى من مجمع d تم تحضيرها والتعرف على معظم خواصها الفيزيائيه والكيميائيه، يستثنى منها الـ Titanocene Cp_2TiCl_2.
من تحضير اغلب Cp_2M (عندما M = ذرات او ايونات عناصر الدوره الاولى/ المجمع d) يمكن ان نستنتج ان حلقه Cp تساعد على زياده استقراريه مشتقاتها المعدنيه وفي اعداد الكترونيه تكافؤيه (EAN) متنوعه وكذلك في اعداد تأكسديه غيرالعدد التاكسدي 2+ الشائع بين ايونات عناصر الدوره الانتقاليه الاولى.
فيما يلي بعض خواص مشتقات Metallocenes لعناصرالدوره الاولى/ المجمع d:

صيغه المركب	Cp_2V	Cp_2Cr	Cp_2Mn	Cp_2Fe	Cp_2Co	Cp_2Ni
لون المركب	purple	Red	Amber	Orange	purple	Green
d e^- count	15	16	17	18	19	20
عدد ال e^- غيرالمزدوجه	3	2	5 and 1*	0	1	2

* تعني وجود المعقد في حالتي البرم العالي High spin والبرم الواطئ low spin وفي توازن حراري Thermal equilibrium.

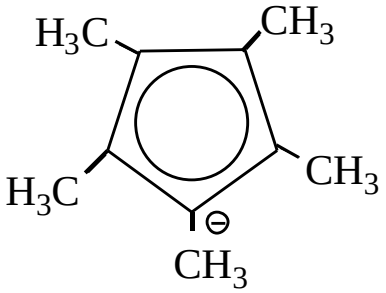
التأصرفي معقدات السايكلوبنتاداايين Bonding in Cp complexes

السلوك Mode التأصري الشائع لمجموعه Cp^- في معقدات عناصرالمجمع d هوما يسمى خماسي التلامس pentahapto η^5. احيانا" تأخذ مجموعه Cp^- طورا" يوصف بأحادي التلامس monohapto η^1، او تتخذ طورثلاثي التلامس trihapto η^3 مشابه لمجموعه الـ allyl $C_3H_5^-$. تعتبر η^5-Cp مانحه ل 6 الكترونات (حسب الطريقه الايونيه) اومانحه ل 5 الكترونات (حسب الطريقه التساهميه).

تظهر نظريه الاوربيتال الجزيئي Molecular orbital theory ان معاضد η^5-Cp^- بعد ارتباطها بذره اوايون المعقد فأنها تحافظ على التركيب الاروماتي السداسي الالكترون (اوحاله عدم تموضع الالكترونات) مع تساوي اطوال الاواصرC-C ال 5 للحلقه Cp^- المتناسقه اوالمتأصره مع ذره او ايون معدن. تساوي اطوال الاواصرC-C ال5 للايون Cp^- دلاله على التركيب الاروماتي للايون. في المركب المعروف ب Ferrocene Cp_2Fe فأن طول الاصره C-C تساوي 1043 A° بينما طول نفس الاصره في η^1-Cp Na(TEDA) حوال 1038 A° و 1035 A° في جزيئه البنزين. تعزى الاستطاله النسبيه لاصره C-C لحلقه Cp في معقدات عناصرالمجمع d الـــــــــــى π-backdonation من اوربيتالات d المعدنيه الى الاوربيتالات الجزيئيه المضاده للتأصرفي حلقه Cp^-.

يمكن تعديل اوالتحكم بالصفات الالكترونيه وكذلك حجم المجال الفضائي الذي تشغله مجموعـــه ال Cp^- من خلال تحضير حلقه Cp^- معوضه تحتوي على مجموعه اواكثرمن المجاميع الساحبه للالكترونات اومجاميع مانحه اودافعه للالكترونات، اما الحجم اوالمتطلبات الفضائيه فيمكن تعديله او التحكم به من خلال حجم وعدد المجاميع المعوضه في حلقه Cp^-.

سايكلوبنتاداايين خماسي مجموعه الميثايل $C_5Me_5^-$ يرمز لها ب Cp^-* تستعمل بشكل واسع لتجهيز ذره المعدن بكثافه الكترونيه عاليه ومجال فضائي مناسب لحمايه ذره المعدن.



سؤال: لماذا تمتلك $C_5Me_5^-$ قابليه على تجهيز ذره معدن بالكترونات اعلى من $C_5H_5^-$؟

شيوع معقدات معاضيدات السايكلوبنتاداينال والسايكلوبنتاداينال المعوضه في الكيمياء العضويه المعدنيه المعاصره لعناصر المجمع d يعزى الى مايلي:

1-The M-Cp bond dissociation energy is large, (e.g. Ferrocene is stable to 400 °C). This means high thermal and kinetic stability.
2-The ligand blocks several coordination sites.
3- The ligand tends not to get involved chemically.
4- The ligand has excellent NMR properties; this means the ligand coordination mode can be followed easily by NMR spectroscopy.