

المشتقات العضوية للعناصر الانتقالية

أول محاولة لتحضير مركب عضوي فلزي للعناصر الانتقالية جرت عام ١٨٢٧ م حيث حضر ملح زايس من مفاعلة

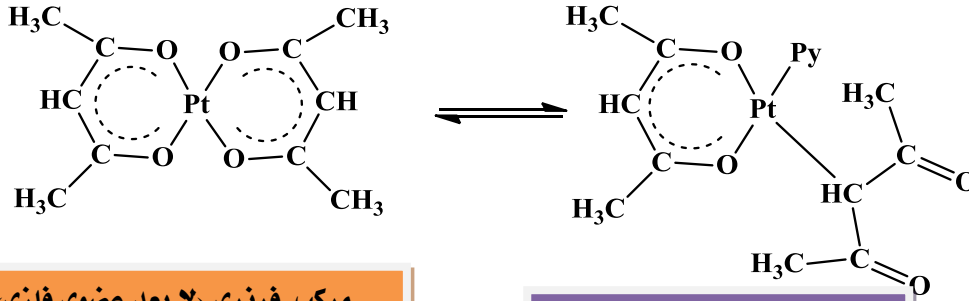


اكتشاف كاشف كرينيارد 1900

تحضير الفيروسين 1951

تحضير عوامل زكزر – ناتا 1953

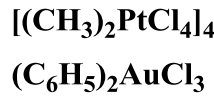
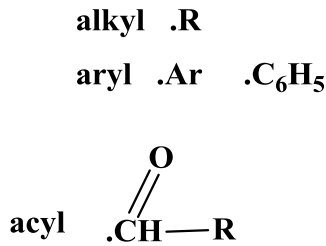
المركبات الالكوكسيدية كمعقدات الاسيتايل اسيتون ايضاً تصفي صفات عضوية للمعقد لكنها لاتعد عضوية فلزية لأن ارتباطها عن طريق الاوكسجين وليس الكربون



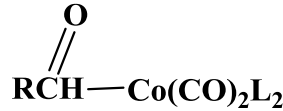
مركب فرنري (لا يعد عضوي فلزي)

مركب غير فرنري (عضوي فلزي)

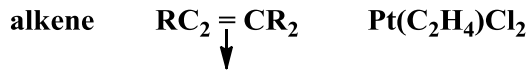
تقسم الليكاندات الكربونية في مركبات العناصر الانتقالية الى:



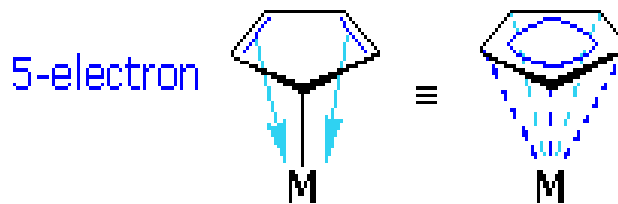
١- أحادية الالكترون

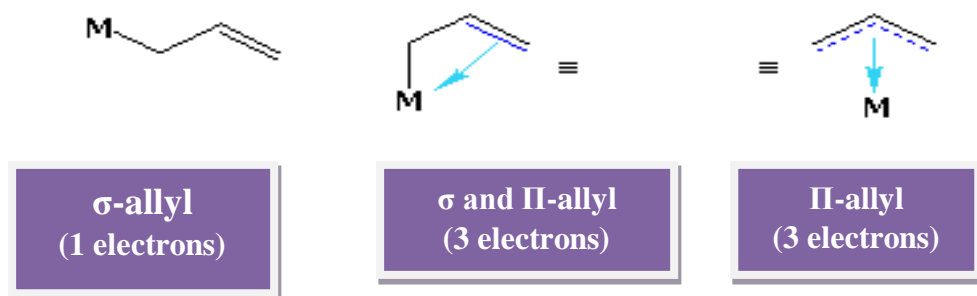


٢- ليكاندات تمنح عدد زوجي من الالكترونات



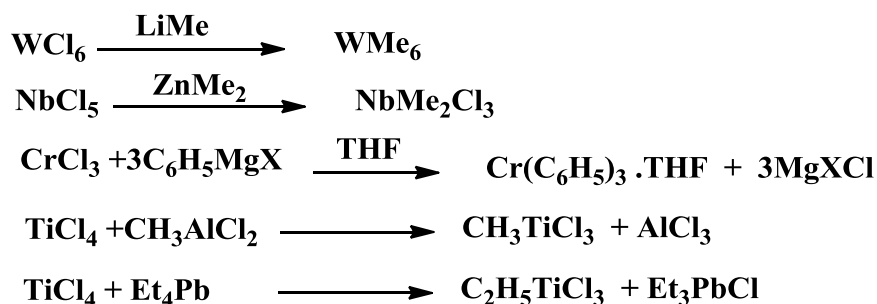
٣- ليكاندات متعددة الالكترونات ثلاثية ، رباعية ، خماسية وسداسية الخ.



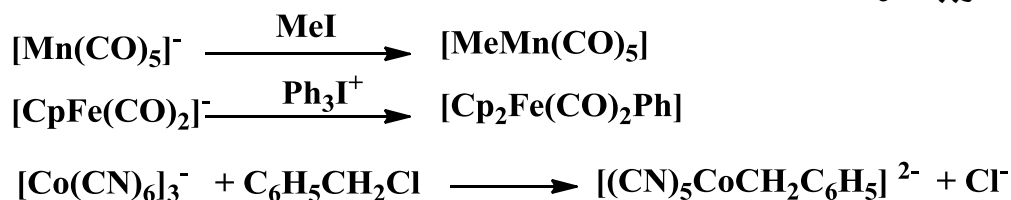


تحضير المشتقات العضوية للعناصر الإنتقالية

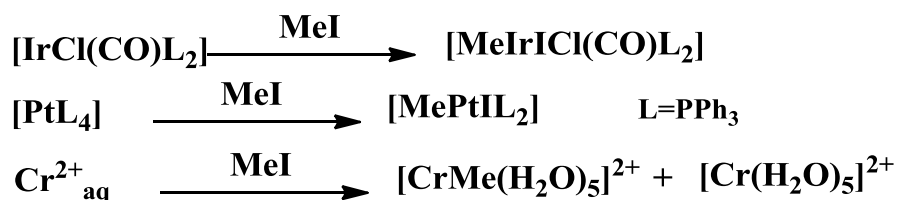
١- باستخدام كواشف R^- السالبة مثل $RMgX$, ZnR_2 , LiR



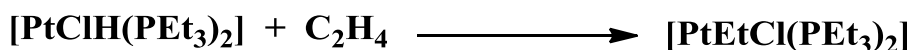
٢- باستخدام كواشف R^+ الموجبة مثل MeI



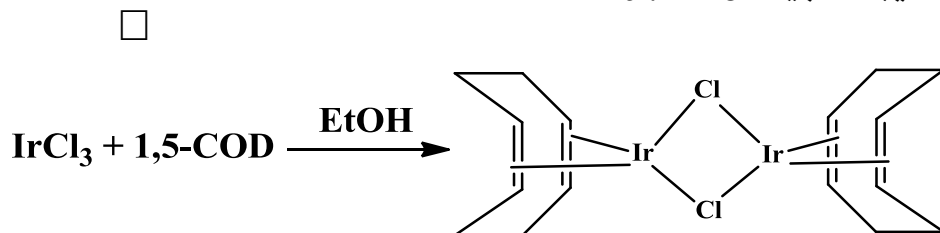
٣- الإضافة التأكسدية Oxidative addition reaction



٤- تفاعلات الإقحام Insertion reaction

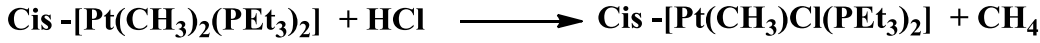
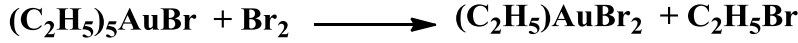
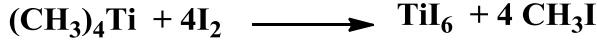


٥- الإختزال الأوليفيني (باستخدام مذيب له قابلية على الإختزال

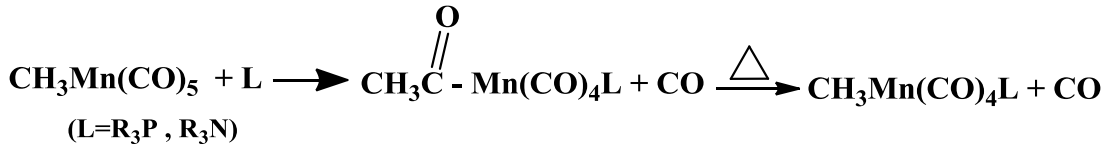
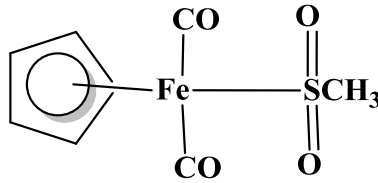
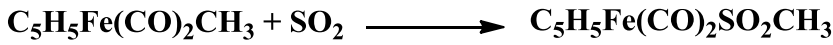
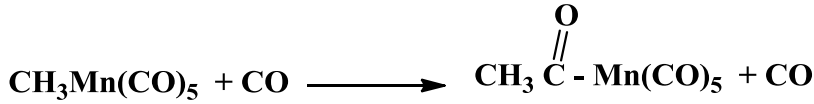
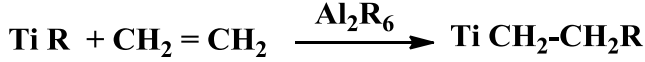


التفاعلات التي تشترك فيها المشتقات العضوية للعناصر الانتقالية

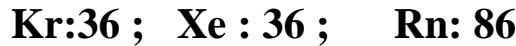
١- تكسر أواصر فلز كربون بواسطة كواشف التأكسد



٢- إضافة ليكاندات كربونية أحادية الإلكترونات

**قاعدة العدد الذري الفعال (EAN) Effective Atomic Number Rule**

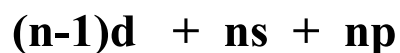
افترض سيدويك ان ان استقرار الايونات المعقدة يتوقف على تماثل ترتيبها الالكتروني مع الترتيب الالكتروني للغاز الخامل فيصبح المعقد مستقراً اذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز او الايون المركزي والالكترونات الممنوحة من الليكاند يساوي العدد الذري للغاز الخامل .



$[\text{PtCl}_6]^{-2}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3}$	$[(\text{CO})_5\text{-Mn--Mn}(\text{CO})_5]$
Pt= 78e	Ag= 47e	Co = 27e	Mn = 25e
Pt ⁺⁴ = 74e	Ag ⁺ = 46e	Co ⁺³ = 24e	2CO= 10e
6Cl= 6x2= 12e	4NH ₃ = 8e	6NO ₂ ⁻ = 12e	Mn—Mn= 1e
=86e(Rn)	= 54e(Xe)	= 36e(Kr)	=36e(Kr)

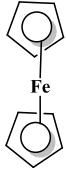
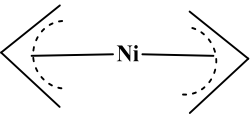
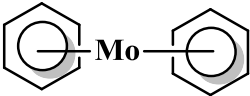
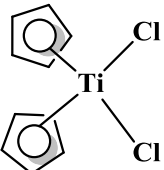
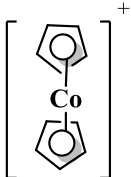
هناك معقدات مستقرة ولكنه لا تنطبق على قاعدة العدد الذري الفعال

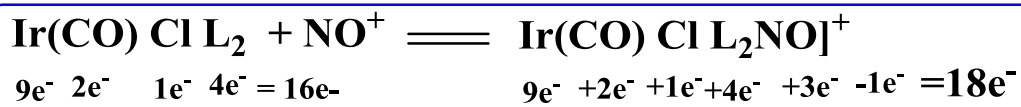
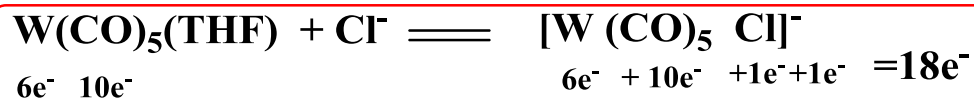
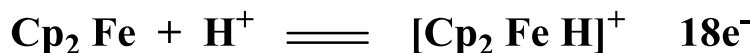
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{+2}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
Ni = 28e	Ag = 47e
$\text{Ni}^{+2} = 26e$	$\text{Ag}^+ = 46e$
$3\text{en} = 3 \times 4 = 12e$	$2\text{NH}_3 = 4e$
=38e	= 50e



$$10 e^- + 2 e^- + 6 e^- = 10 e^-$$

Ligand	Covalent model account
H ; alkyl ; aryl ; acyl ; μ^1 -allyl group ; Cl^-	1 e ⁻
Olefins ; CO ; NH_3 ; simple lewis bases ; PR_3 ; carbene, CR_2	2 e ⁻
μ^3 -allyl group ; μ^3 -acetate ; NO(linear) ; carbenes ; CR	3 e ⁻
Diene	4 e ⁻
μ^5 -Cyclopentadienyl	5 e ⁻
μ^6 -benzene ; triene	6 e ⁻
μ^7 -Cycloheptatrienyl	7 e ⁻

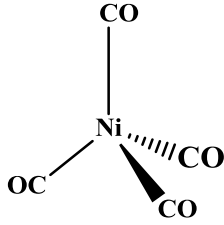
	$2C_5H_5$	Fe		Total
	10e	$8 e^-$		$18 e^-$
MoH₄(PR₃)₄	4H	4PR ₃	Mo	Total
	4e	$8 e^-$	$6 e^-$	$18 e^-$
	$3C_3H_5$	Ni		Total
	6e	$10 e^-$		$16 e^-$
	$2C_6H_6$	Mo		Total
	12e	$6e^-$		$18 e^-$
	2Cl	C_5H_5	Ti	Total
	2e	$10 e^-$	$4e^-$	$16 e^-$
	$2C_5H_5$	Co	Positive charge	Total
	10e	$9 e^-$	-1	$18 e^-$



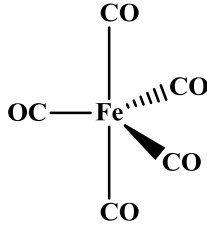
□ مركبات الكاربونيل

الميزات العامة:

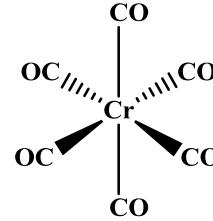
- ١- لا يعد أول أكسيد الكربون قاعدة لويس قوية جداً ومع ذلك فإنه يكون أواصر قوية مع الفلزات في المركبات المعقدة.
- ٢- تكون الذرات الفلزية دائماً في حالة أكسدة واطنة وفي الغالب في حالة الأكسدة صفر وكذلك في حالة الأكسدة الواطنة والسالبة وصفر.
- ٣- تتبع قاعدة العدد الذري الفعال EAN بدرجة كبيرة 99 %



$$28 + 8 = 36$$



$$26 + 10 = 36$$

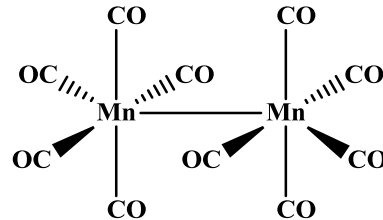
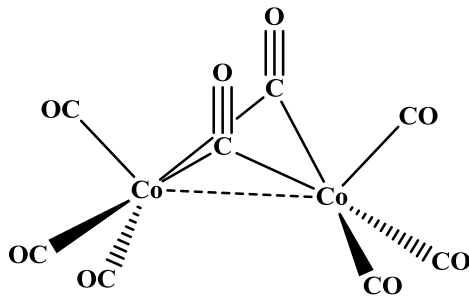


$$24 + 12 = 36$$

- ٤- لا يمكن للفلزات ذات الأعداد الذرية الفردية أن تخضع لقاعدة العدد الذري الفعال بإضافة عدد من ليكاندات أول أكسيد الكربون لوحدها لأن المجموع سيبقى فردياً .

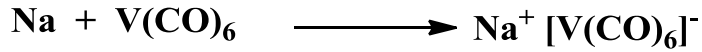
□ وهناك عدة طرق لجعل هذه الفلزات تخضع لقاعدة العدد الذري الفعال (الثمانية عشر إلكترون)

- ١- بإضافة عامل مختزل $[M(CO)_n]^-$
- ٢- الارتباط مع مع دة او مجموعة تمتلك تأصراً يمنح الكترونات مفرداً مثل الهيدروجين والكلور, $[M(CO)_nCl]$
- ٣- إذا لم تتوفر مجموعة من تلك أعلاه فيمكن لجزيئتين أن تتحدا لتكونا دايمر (dimer) وهذا سبب عدم تواجد الجزيئات الفردية لـ $[Co(CO)_4]$; $[Mn(CO)_5]$



□ **تعليل:**

□ الفناديوم يفضل ان يكون ايون سالب تحت ظروف مناسبة من ان يكون دايمر
ج/ صغر حجم الفناديوم يؤدي الى تقارب الليكاندات في الدايمر $[V_2(CO)_{12}]$ وان طاقة تنافر ليكاند- ليكاند المفقودة هي اكبر من
الطاقة المتحررة من تأصر فنadium – فنadium لذا فهو يتفكك بدرجة $70^\circ C$ وتحت ظروف مناسبة يكون أيون سالب



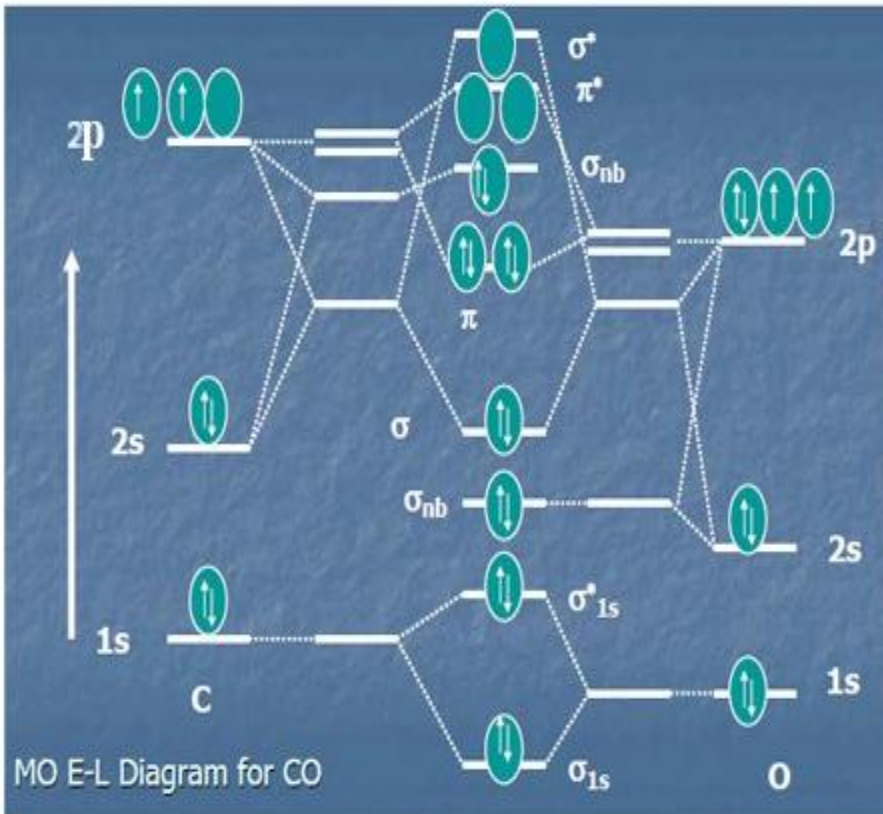
$$5 + 12 + e^- = 18 e^-$$

□

□ يتشابه $Cr(CO)_6$ مع $W(CO)_6$; $Mo(CO)_6$ □ ويتشابه $Mn(CO)_{10}$ مع $Re_2(CO)_{10}$; $Tc_2(CO)_{10}$ □ **مركبات الكاربونيل $M-C \equiv O$**

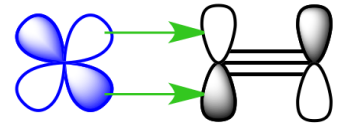
تمتلك جزيئة أول أكسيد الكربون مزدوجات الكترونية غير متأصرة قادرة على إعطائها للفلز في عملية تأصر امامي

□



Click below for Metal-CO
orbital interactions

Metal d orbital



Carbon Monoxide
empty π^* orbital

Vacant Metal
d orbital



Carbon lone
pair

□

□

-
-
-
-
-
-
-
-
-

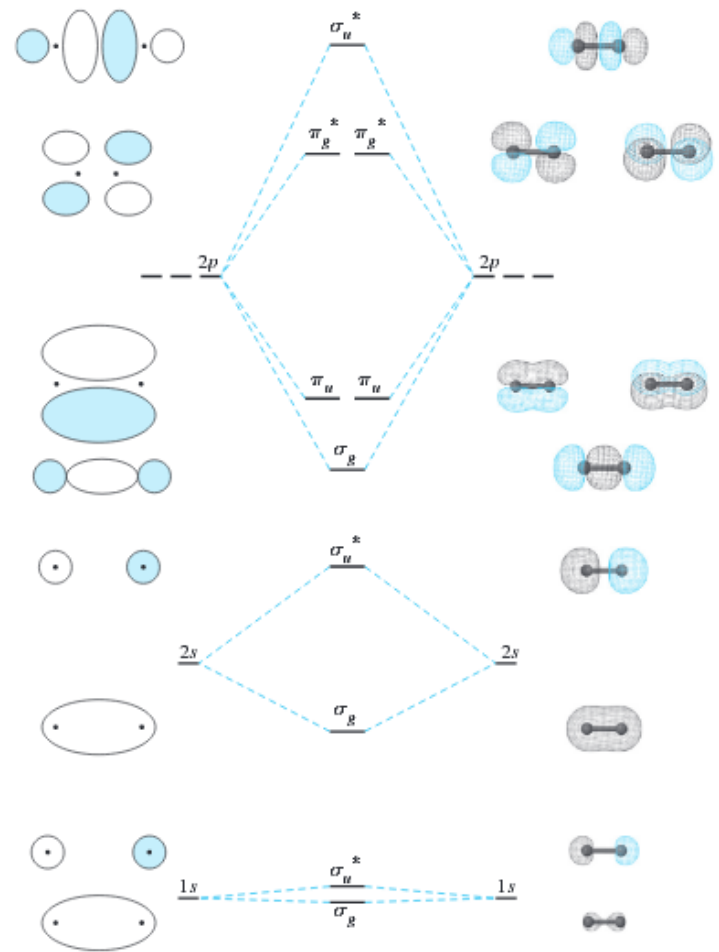
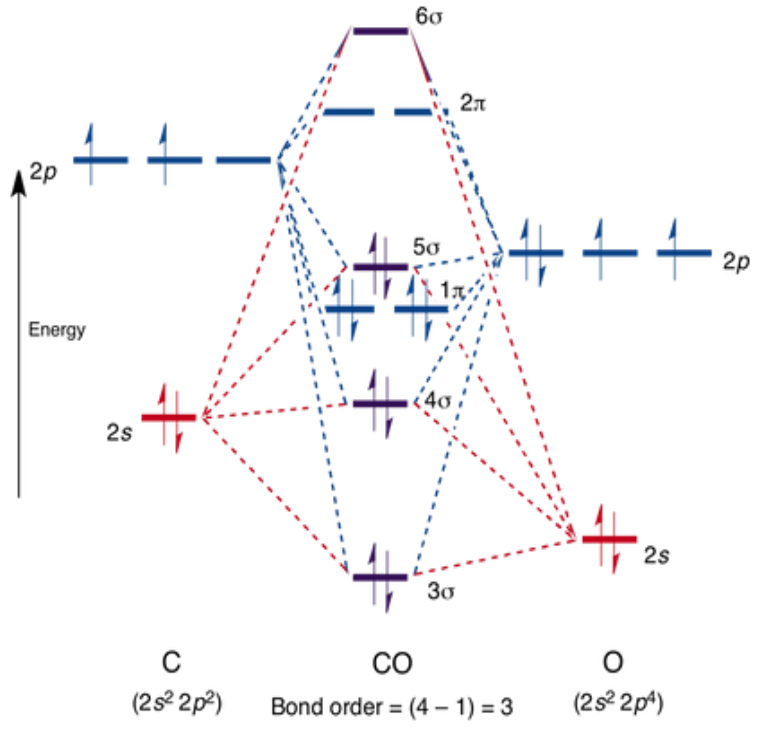


FIGURE 5.5 Molecular Orbitals for the First 10 Elements, Assuming Significant Interactions Only between the Valence Atomic Orbitals of Identical Energy.

Free CO

2143 cm^{-1}

$\text{V}(\text{CO})_6$

1976 cm^{-1}

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

2000 cm^{-1}

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

2013 cm^{-1}

$\text{Fe}(\text{CO})_5$

2023 cm^{-1}

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$

2044 cm^{-1}

$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{-2}$

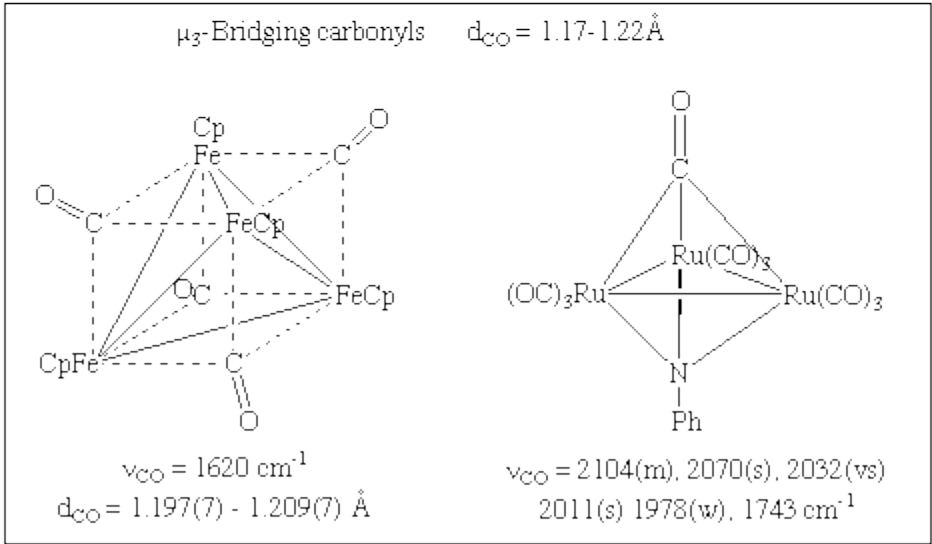
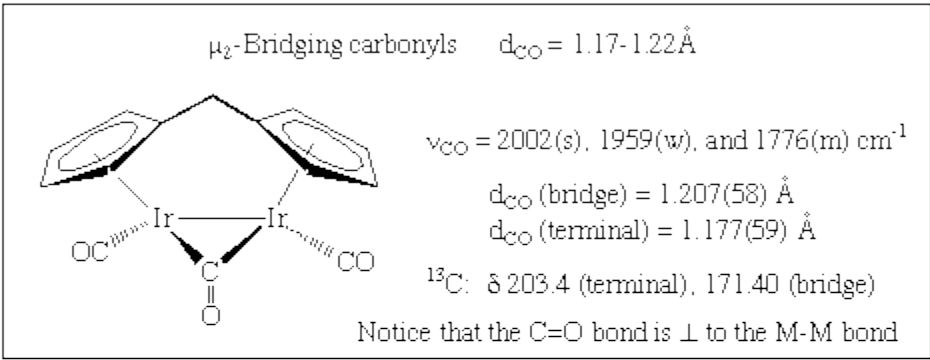
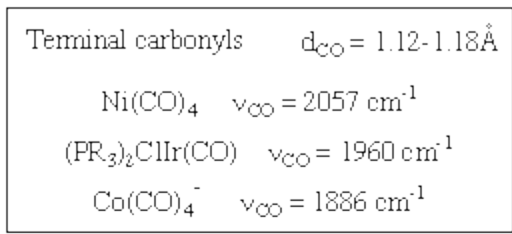
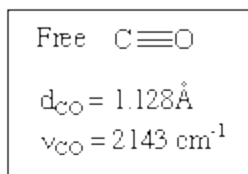
1747 cm^{-1}

□

□

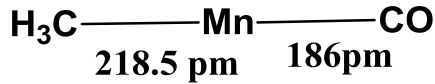
□

R



المد الارجاعي Back donation يزيد الكثافة الالكترونية على الكربون لذا تضعف الأصرة الثلاثية وتقترب من الشناية $C = O$ بينما تصبح الأصرة $M - C$ قوية وتقترب من صفات الشناية $M = C$.

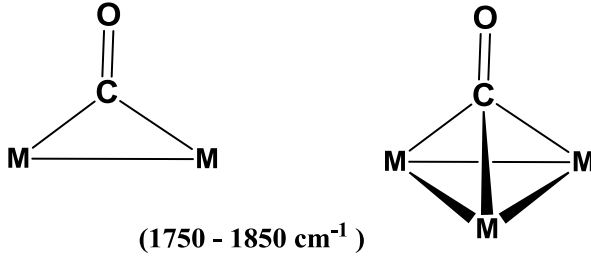
CO الحرة طولها (112.8 pm) بينما المتأصرة مع الفلز M – CO (115pm)



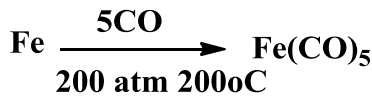
أطياف الأشعة تحت الحمراء

$C \equiv O$ الحرة لها تردد مطي 2143 cm^{-1} بينما المتأصرة مع الفلز ($2125\text{-}1850 \text{ cm}^{-1}$) اذن هي تقترب من الاصرة الشناية اذا اخذنا بنظر الاعتبار ان تردد الاصرة المزدوجة (1700 cm^{-1}).

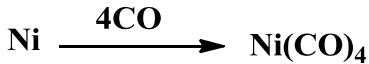
في الدايمرات والمتعددات تسلك الكاربونيل احياناً كجسرية اذن تذاخذ شكل الكيتون.



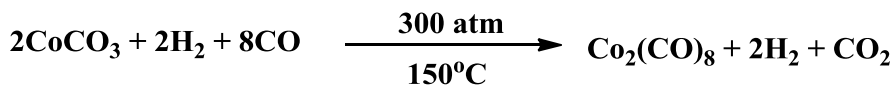
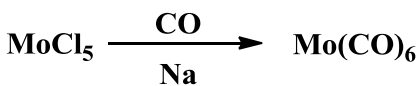
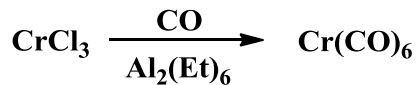
طرق تحضير مركبات الكربونيل:



١- الاتحاد المباشر

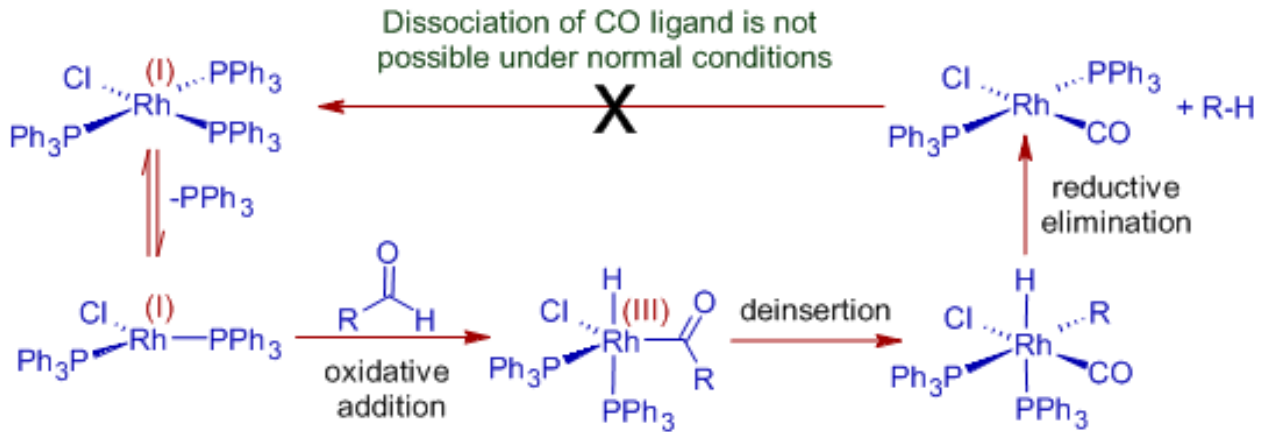


٢- اختزال مركبات العناصر الانتقالية في جو من اول أوكسيد الكربون



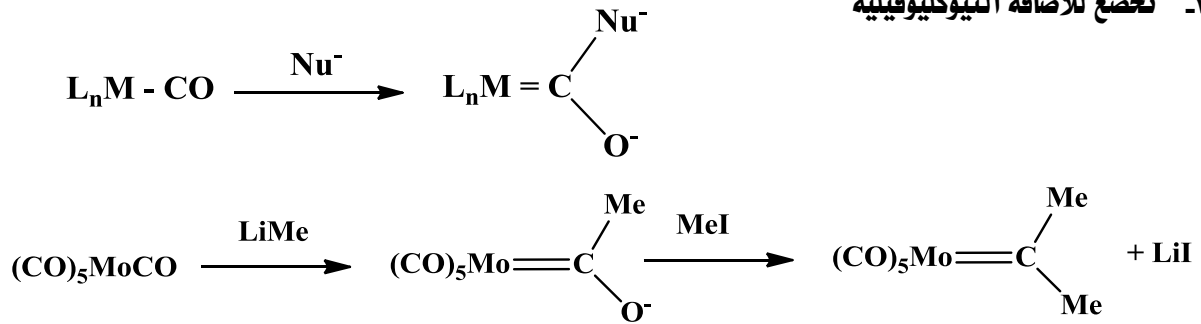
4CO

٣- استخدام مركبات الكربونيل العضوية حيث تستخدم الأليدهايد بسهولة كسر الاصرة C-H ; C-X

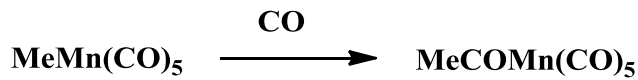


صفات مركبات الكربونيل:

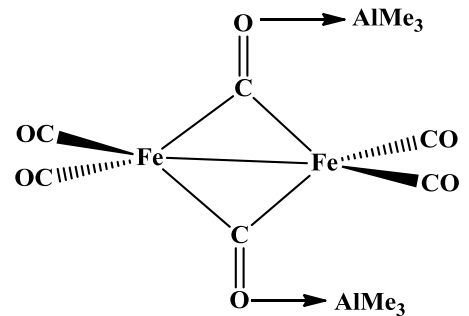
١- تخضع للاضافة النيوكليوفيلية



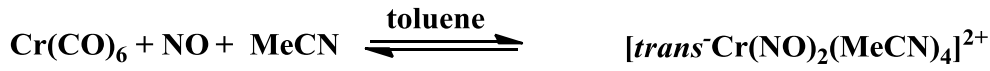
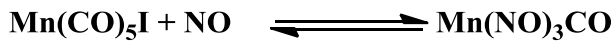
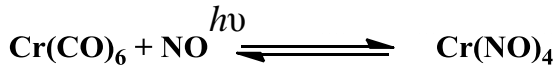
٢- تخضع لتفاعلات الادخال مع انتقال المجموعة



٣- تخضع لتفاعلات الكتروفيلية



٤- تخضع لتفاعلات استبدال الكربونيا بالنتروزيل



التأصر في النتروزيل:

