كلية العلوم

القسم :**الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : عضوية معدنية

المحاضرة : مقرر/نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

٢٤

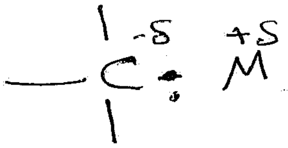
كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

المركبات العضوية المعدنية

أولاً - تعريفها:

هي المركبات التي تحتوي على رابطة بين الكربون والمعدن (C-M) ويكون الارتباط مباشر أي ترتبط فيها ذرة المعدن مع الكربون مباشرة وتكون هذه الرابطة من نوع σ أو π



$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\delta-} : \overset{\delta+}{M}$$

وتكون الرابطة بينهما في العادة رابطة قطبية ويمكن للقسم العضوي في المركب العضوي المعدني أن يرتبط برابطة أحادية، ثنائية أو ثلاثية مع ذرة المعدن

+ لا يعتبر ميثوكسيد الصوديوم ($NaOCH_3$) مركب عضوي معدني وذلك لكون الرابطة فيه بين المعدن والأكسجين وليس بين المعدن والكربون

من أمثلة العناصر التي يمكن أن ترتبط بالكربون لتشكيل مركب عضوي معدني:

أ- عناصر المجموعة الأولى في الجدول الدوري مثل الليثيوم / الصوديوم / البوتاسيوم والتي تسمى العناصر القلوية

ب- عناصر المجموعة الثانية مثل المغنيسيوم والكالسيوم والتي تسمى بالعناصر القلوية الترابية (الأرضية)

ت- عناصر المجموعة الثالثة مثل الألمنيوم

ث- عناصر المجموعة الرابعة مثل الرصاص

ج- العناصر الانتقالية مثل الحديد - النيكل - النحاس وغيرها

ثانياً - تسميتها :

تعتمد تسمية المركبات العضوية المعدنية على تحديد نوع المعدن والجزء العضوي المرتبط به حيث تتم التسمية وفق ما يلي :

اسم المركب العضوي المعدني = اسم الألكيل + اسم المعدن

أمثلة :

BH_3 : هيدريد البورون

SiH_4 : هيدريد السيليكون

$(CH_3)_3Al$: ثلاثي ميثيل الألمنيوم

$(CH_3)_2Hg$: ثنائي ميثيل الزئبق

أما المركبات العضوية المعدنية التي يرتبط فيها المعدن ببعض الذرات غير العضوية كالهالوجينات فتسمى بأسماء المركبات الهالوجينية المشتقة منها :

اسم المركب العضوي المعدني المرتبط بهالوجين = اسم الهالوجين + اسم الألكيل + اسم المعدن

CH_3CH_2MgBr : بروميد ايثيل المغنزيوم

CH_3HgCl : كلوريد ميثيل الزئبق

تسمى المركبات التي لها الصيغة العامة $R-MgX$ بكواشف غرينيارد حيث :

R : شق عضوي

Mg : مغنزيوم

X : ذرة هالوجين

ثالثاً: الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات العضوية المعدنية:

معظم المركبات العضوية المعدنية درجات انصهارها وغليانها منخفض بالمقارنة مع بلورات المعدن ذاته لهيث توجد في الدرجة العادية من الحرارة على شكل سائل أو غاز (Me_3B)، وعموماً تحل المركبات العضوية المعدنية في المحلات العضوية المنخفضة القطبية مثل التولوين والايثرات والأغوال، تختلف الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات العضوية المعدنية على أساس مدى قطبية الرابطة بين الكربون والمعدن:

حيث أنه قد تكون رابطة عالية القطبية (قريبة من الأيونية) كما هو الحال في (CH_3CH_2Na) وقد تكون ضعيفة القطبية (مشتركة) كما هو في رباعي اثيل الرصاص Pb $(CH_3CH_2)_4$

- كلما زاد فرق الكهرسلبية بين الكربون والمعدن كلما زادت قطبية الرابطة (أصبحت أكثر أيونية) وبالتالي يكون المركب العضوي المعدني أكثر فعالية (أقل استقراراً).

رابعاً - طرق تصنيف المركبات العضوية المعدنية:

يمكن تقسيم المركبات العضوية المعدنية على أساس:

التركيب - موقع المعدن في الجدول الدوري - طبيعة الرابطة بين C-M:

أولاً - التقسيم على أساس التركيب :

يمكن تقسيم هذه المركبات إلى نوعين :

أ- المركبات العضوية المعدنية البسيطة :

هي المركبات التي تحتوي على شقوق الهيدروكربونات أو ذرة الهيدروجين فقط :

أمثلة :

$(CH_3)_4Pb$: رباعي ميثيل الرصاص

$(CH_3)_3SnH$: ثلاثي ميثيل القصدير

ويمكن أن نقسم المركبات العضوية المعدنية البسيطة بدورها أيضاً إلى نوعين :

1- متماثلة : $CH_3-Cd-CH_3$ ثنائي ميثيل الكادميوم

2- غير متماثلة : $CH_3-Zn-CH_2CH_3$ ميثيل إيثيل الزنك

ب- المركبات العضوية المعدنية المختلطة :

حيث ترتبط ذرة المعدن بالشق العضوي وشق ~~عضوي~~ غير عضوي أيضاً.

أمثلة :

CH_3MgBr : بروميد ميثيل المغنزيوم

$(CH_3)_2SnCl_2$: ثنائي كلورو ميثيل القصدير

ثانياً: التقسيم على أساس موقع العنصر في الجدول الدوري:

تقسم إلى نوعين:

1- عناصر المجموعة الرئيسية: وهي المركبات العضوية المعدنية المتكونة من عناصر المجموعة الرئيسية (S و P)

أمثلة:

CH_3Li مثيل الليثيوم

$(CH_3)_4Pb$ رباعي مثيل الرصاص

2- عناصر المجموعة الانتقالية: (d و F)

وهي المركبات العضوية المعدنية المتكونة من عناصر المجموعات الانتقالية.

أمثلة:

$Fe(C_5H_2)_2$ Ferrocene فيروسين

ثالثاً: التقسيم على أساس طبيعة الرابطة بين الكربون والمعدن:

تصنف المركبات على أساس نوع الرابطة بين ذرة الكربون والمعدن وهي ما يلي:

1- الرابطة الشاردية:

تتشكل الرابطة بين ذرة الكربون في المركب العضوي وذرة المعدن للعناصر القلوية والقلوية الترابية ويزداد احتمال تشكل هذه الرابطة كلما ازداد الفرق في الكهرسلبية بينهما وتعتبر مركبات الصوديوم من أفضل الأمثلة للمركبات الشاردية مثل: CH_3CH_2Na

ج - الرابطة المشتركة :

تنشأ الرابطة بين ذرة الكربون في المركب العضوي وذرة العنصر للعناصر الانتقالية مثل : $Ti(CH_3)_4$ ، R_2Hg ، R_2Cd

والعناصر غير الانتقالية مثل : $(CH_3)_4Si$ ، PR_3 ، R_4Pb

د - الرابطة التناسقية (رابطة ناقصة الكترونات):

تنشأ هذه الرابطة بين ذرة الكربون في المركب العضوي وبين ذرة العنصر لعناصر المجموعات الثلاثة الأولى في الجدول الدوري

(Li ، Be ، Mg ، B ، Al)

تتميز هذه الرابطة بوجود أكثر من مركز (ذرة مركزية) ترتبط بعدة مجموعات عضوية وتميل هذه الذرات (العناصر) إلى تعويض النقص الموجود في المدارات الجزيئية والوصول إلى حالة أكثر استقرارًا.

يكون هذا الارتباط على هيئة جسر يربط بين ذرتي العنصر بذرة الكربون ويكون الارتباط بالشكل :

$(M \cdots\cdots CH_3 ---- M)$

المعقدات العضوية المعدنية

_تعريفها : هي شوارد أو ذرات معدنية محاطة بعدد من الشوارد والجزيئات المسماة مرتبطات كي يصل عدد الالكترونات حول المعدن إلى 18e وبالتالي يحصل على تركيب الغاز الخامل

* تم الاتفاق على إعطاء الرمز (Etta or Hepto) لعدد ذرات المرتبطات المتصلة بالمعدن :

مثال : η^5 : Etta five أو PentaHepto

η^3 Etta Three أو TriHepto

_ أنواع المرتبطات :

أ_ المرتبطات X : تقدم الكترون واحد للمعدن الانتقالي

$$X \bullet\!\!-\!\!\!-\!\!\bullet M_T$$

ب_ المرتبطات L : تقدم زوج أو أكثر من الالكترونات (مرتبطة مانحة) وتعتبر أساس لويس

$$L: \longrightarrow M_T$$

ج_ المرتبطات Z : (مرتبطة مستقبلة) حيث تستقبل زوج من الالكترونات وتعتبر من حمض لويس

$$Z \longleftarrow : M_T$$

الصيغة العامة للمعقدات هي :

$$[M L_l X_x Z_z]^q_p$$

حيث M : المعدن الانتقالي

l : عدد المرتبطات L

x : عدد المرتبطات X

q : الشحنة الجبرية للمعقد والتي قد تكون سالبة أو موجبة

p : درجة البلمرة

ومن أجل معقد يجب معرفة العوامل الثلاثة : V و C و E

* : يعطى عدد الالكترونات حول المعدن بالعلاقة :

$$E = m + 2l + x - q$$

حيث m : عدد الالكترونات التكافؤية في المعدن

l، x : عدد المرتبطات L، X على الترتيب

q : شحنة المعقد

* : يعطى درجة أكسدة المعدن بالعلاقة :

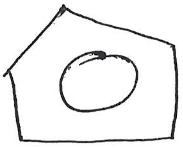
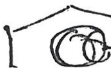
$$V = x + q$$

* : يعطى عدد المرتبطات حول المعدن بالعلاقة :

$$C = l + x + z$$

يبين الجدول التالي نوع المرتبطات وعدد الالكترونات التي تمنحها

مع العدد :

المرتبطة	عدد الالكترونات التي تمنحها
-R، -OR، -OH، $R\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$، -H، -CN، -SCN، Ar -X	الكترون واحد مرتبطات (X)
PR_3، $:CR_2$، CO، -C=C-، -C≡C-، Lewis bases	الكترونين مرتبطات (L)
NO، η^3-Allyl	ثلاث الكترونات
-C=C-C=C- Dienes	اربع الكترونات
	خمس الكترونات
(Triene) -C=C-C=C-C=C-  — M η^6(	ست الكترونات ([illegible])

أنواع المعقدات العضوية المعدنية :

آ- المعقدات الايزوالكترونية :

هي معقدات لها نفس قيمة E أي نفس عدد الالكترونات :

أمثلة :

$\overset{3}{[Ni(CO)_4]}$ ، $\overset{2}{Fe(CO)_5}$ ، $\overset{1}{[Ni(CO)_3Cl_2]}$

$$[Ni(CO)_4] \downarrow ML_4 \qquad Fe(CO)_5 \downarrow ML_5 \qquad [Ni(CO)_3Cl_2] \downarrow ML_3X_2$$

نقوم ب عدد الالكترونات E وفق العلاقة :

$$E = m + 2\ell + x - q$$

المعقد (1) $[Ni(CO)_3Cl_2]$

حيث $m_{Ni} : 10\bar{e}$

$$E = 10 + 2(3) + 2$$
$$E = 18\bar{e}$$

المعقد (2) $Fe(CO)_5$

$m_{Fe} : 8\bar{e}$

$$E = 8 + 2(5)$$
$$E = 8 + 10 = 18\bar{e}$$

المعقد (3)

$[Ni(CO)_4]$

m_{Ni} : $10\bar{e}$

$$E = 10 + 2(4)$$
$$E = 18\ \bar{e}$$

2- المعقدات الايزوستيرية :

هي معقدات لها نفس قيمة (عدد المرتبطات حول المعدن)

أمثلة :

$Co(CO)_3(NO)$ $Ni(CO)_4$

ML_4 $C=4$ ML_4 $C=4$

3- المعقدات الايزولبتيكية :

هي معقدات لها نفس النوع من المرتبطات بغض النظر عن عدد الالكترونات

أمثلة :

$Co_2(CO)_8$ $Ni(CO)_4$

مرتبطة CO في كلا المعقدين

تمارين :

* : ما هي العلاقة بين المعقدين $Ni(CO)_4$ و $Co(CO)_3NO$ ؟

الحل :

هذا المعقدان من المعقدات الايزوستيرية لأن عدد المرتبطات في كليهما يساوي أربع مرتبطات $(C = 4)$

كما أنهما ينتميان الى المعقدات الايزوالكترونية لتساوي قيمة E :

$m_{Ni} : 10\bar{e}$ $\quad$ $m_{Co} : 9\bar{e}$

$$(Ni) \quad E = 10 + 8 = 18\bar{e}$$

$$(Co) \quad E = 9 + \underset{CO}{(3\times 2)} + \underset{NO}{3}$$

$$E = 9 + 6 + 3 = 18\bar{e}$$

* : ما هي العلاقة بين المعقدات :

$Cr(CO)_6$ ، $Fe(CO)_5$ ، $Ni(CO)_4$ ؟

الحل :

هي معقدات ايزوليبتيكية لأنه لها نفس نوع المرتبطات

و ـ ايزوالكترونية لتساوي قيمة E :

$m_{Cr} : 6\bar{e}$ $\quad$ $m_{Fe} : 8\bar{e}$ $\quad$ $m_{Ni} : 10\bar{e}$

$$(Cr) \quad E = 6 + (2\times\overset{CO}{6}) = 18\bar{e}$$

$$(Fe) \quad E = 8 + (2\underset{CO}{\times} 5) = 18\bar{e}$$

$$(Ni) \quad E = 10 + \underset{CO}{(2\times 4)} = 18\bar{e}$$

*: ماهي العلاقة بين المعقدات :

$Mn(CO)(NO)_3$ و $Cr(NO)_4$ و $Fe(CO)_2(NO)_2$

الحل:

هي معقدات ايزوستيرية لتساوي قيمة $C = 4$

وهي = ايزوالكترونية ايضاً لتساوي قيمة E :

$^{m}Cr: 6\bar{e}$ $m_{Mn}: 7\bar{e}$ $m_{Fe}: 8\bar{e}$

$$(Cr)\ E = 6 + (3\times4) = 18\bar{e}$$

$$(Mn)\ E = 7 + \overset{CO}{2} + (3\times\overset{NO}{3}) = 18\bar{e}$$

$$(Fe)\ E = 8 + (2\times\overset{CO}{2}) + (3\times\overset{NO}{2}) = 18\bar{e}$$

---

*: أكتب المعقد $[CoBr_2Co(PPh_3)_2]$ وفق الصيغة العامة

$$[M_T L_l X_x Z_z]_p^q$$

2_ حدد قيمة q بحيث أن عدد الالكترونات حول المعدن مساوية إلى 18e

3_ احسب درجة الأكسدة للمعدن.

الحل: أ-

المرتبطة (CO ، PPh_3) تقدم زوجاً من الالكترونات فهما

من النوع L

المرتبطة (Br) تقدم الكترون واحد فهي من

النوع X

⟸ تكون الصيغة ML_3X_2

ب- نقوم بحساب شحنة المعقد q:

$$E = 9 + \overset{X}{2} + \overset{L}{6} - q$$

نعوض $E = 18\bar{e}$

$$18 = 17 - q \Longrightarrow q = -1$$

نعوض شحنة المعقد في الصيغة العامة للمعقد:

$$[ML_3X_2]^{-1}$$

ثم نحسب درجة الأكسدة:

$$V = X + q$$

$$V = 2 - 1 = +1$$

أ- ارتباط الهالوجينات: يستطيع الهالوجين الارتباط بصورة

طرق نتذكرها:

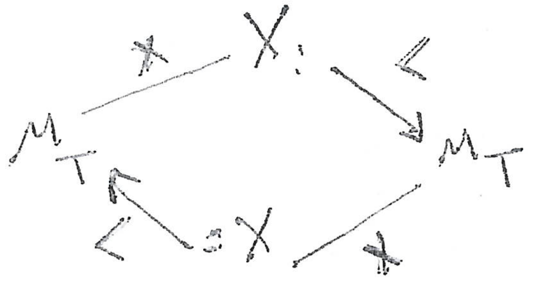
الطريقة الأولى:

$:X$ $\qquad$ M_T-X

الطريقة الثانية:

L ع XL: تشكيل رابطة جسرية مع ذرتي معدن

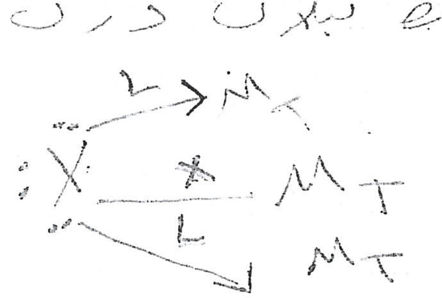
μ^2



الطريقة الثالثة:

L_2X: ترتبط بثلاث ذرات معدن

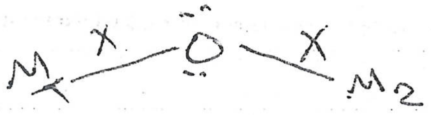
μ^3



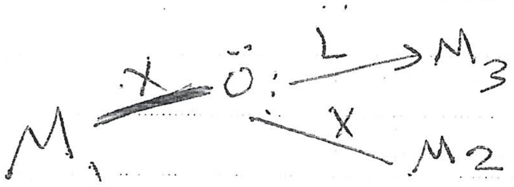
ج- ارتباط الأوكسجين أو الكبريت:

تم الارتباط وفق ثلاث مراحل:

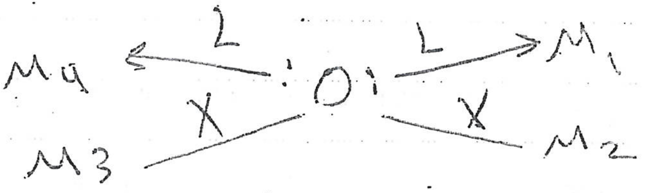
الارتباط الأول: $(\mu^2)X_2$



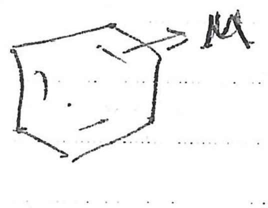
الارتباط الثاني $(\mu^3)\ LX_2$


X
O
L
M3
X
M1
M2

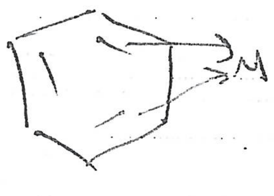
الارتباط الثالث L_2X_2 (μ^4) ذرة الأوكسجين مرتبطة بأربع ذرات فلزية


M4
L
O
L
M1
M3
X
X
M2

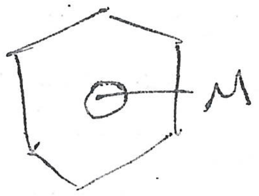
د- ارتباط البنزين:



L
لتصرفه زوج الكتروني

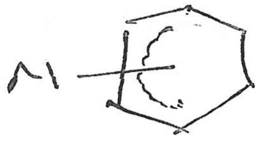


L_2
لتصرفه زوجين

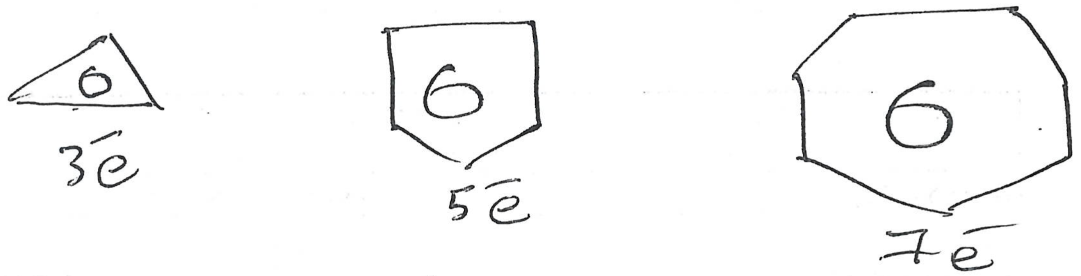


L_3
لتصرفه ثلاث أزواج

أو

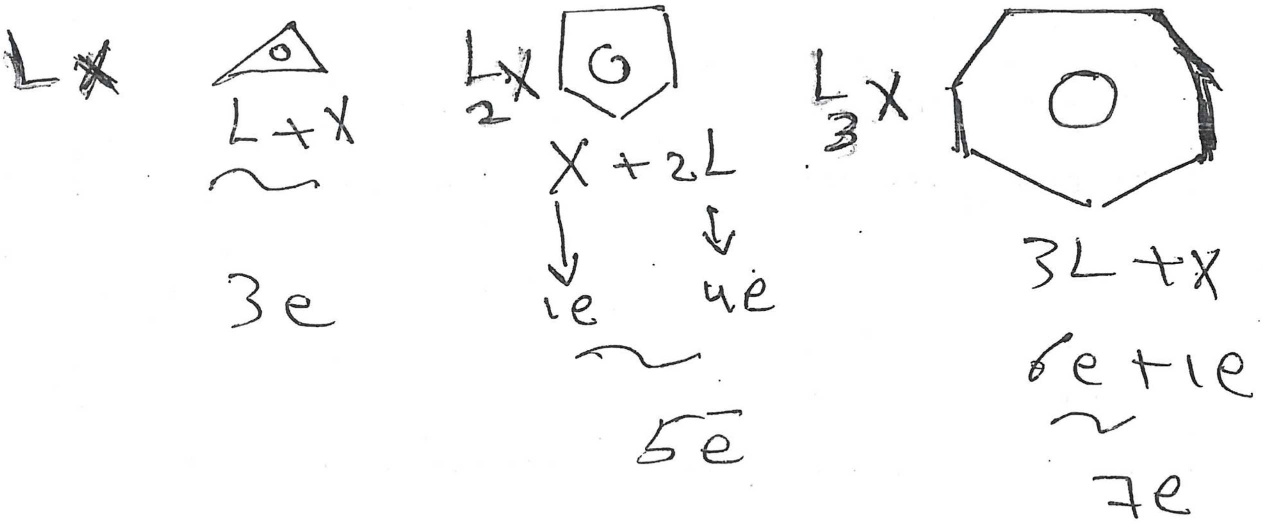


الحلقات الفردية :



هذا النوع من الحلقات تكون هناك مرتبطة واحدة

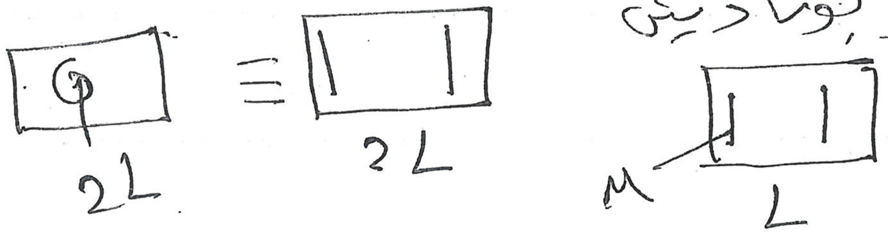
من نوع X والباقي مرتبطات من النوع L

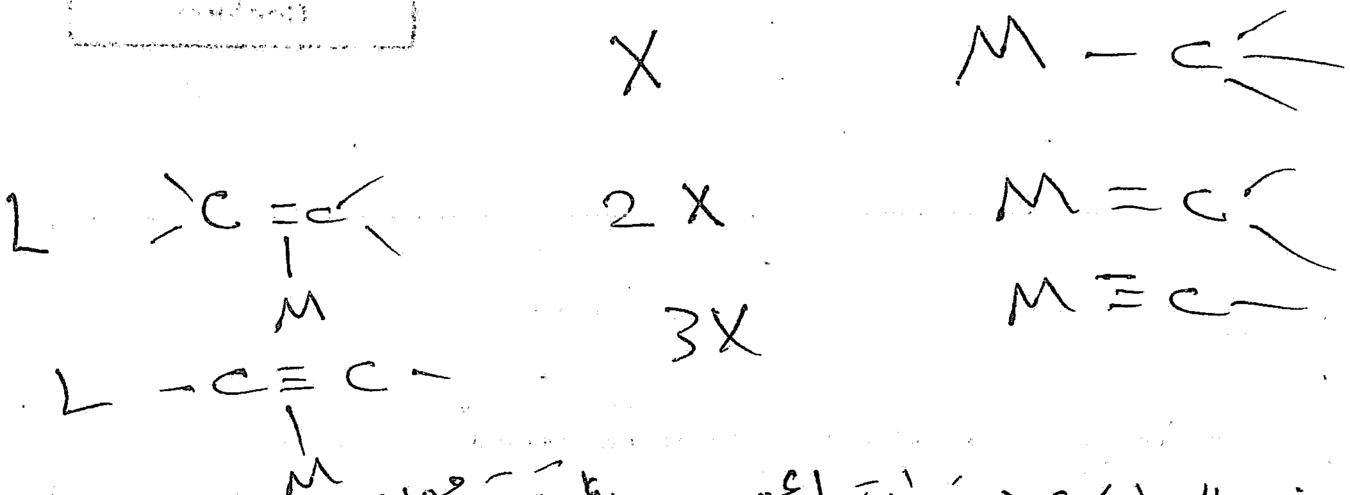

LX
L+X
3e
L_2X
X + 2L
1e
4e
5e
L_3X
3L + X
6e + 1e
7e

الحلقات الزوجية :

تمثيل أي حلقة بنوع واحد أو نوعين

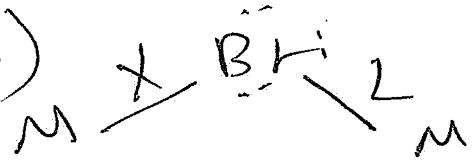
مثال ; ١ السيكلو بوتاديين



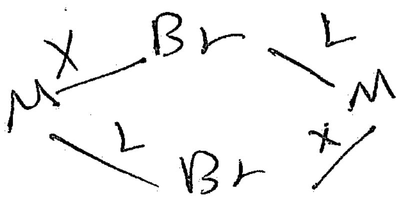

X
M – C
L
C = C
M
2 X
M = C
3X
M ≡ C
L – C ≡ C
M

حيث الرمز M ذى عدد ذرات العنصر المتصلة ١٢م مرتبطة:

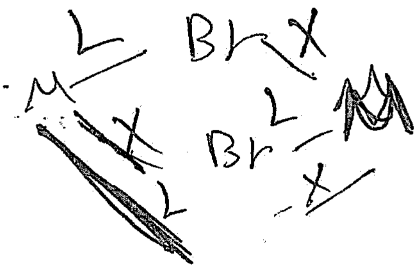
$(\mu^2\text{-Br})$



$(\mu^2\text{-Br})_2$


M
X
Br
L
M
L
Br
X

$(\mu^2\text{-Br})_3$


L
Br
X
M
X
Br
L
M
L
X

أمثلة وتمارين

اكتب المعقدات التالية على الشكل $[ML_\ell X_x]^q$ ثم احسب درجة الأكسدة ν والشحنة q بحيث يحتوي كل معقد على 18 الكترون :

① $Ir(\underbrace{CH_2=CH_2}_{L})_4 \underset{X}{Br}$ $Ir = 9\bar{e}$

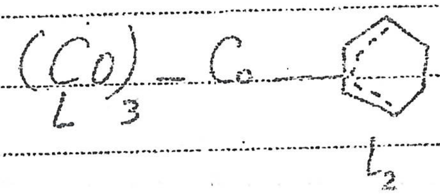
ML_4X $\nu = x + q$

$E = 9 + 2\times4 + 1 = 18\bar{e}$ و $q = 0$ و $\nu = +1$

(٢) $Ir(\underset{L}{CO})_2\underset{X}{Br_4}$ $Ir = 9\bar{e}$

$[ML_2X_4]^{-1}$

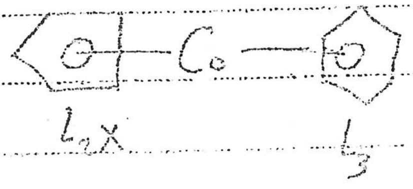
$E = [9 + 2\times2 + 1\times4]^{-1} = 17 + 1 = 18\bar{e}$ و $q = -1$ و $\nu = +3$

(٣) 

$Co = 9\bar{e}$

$[ML_5]^{+1}$

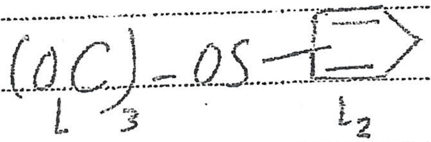
$E = [9 + 10]^{+1} = 19 - 1 = 18$ و $q = +1$ و $\nu = +1$

(٤) 

$Co = 9\bar{e}$

$[ML_5X]^{+2} \Rightarrow E = [9 + 2\times5 + 1]^{+2} = 20 - 2 = 18\bar{e}$

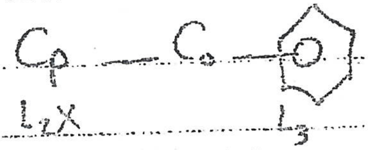
$q = +2$, $\nu = +3$



$OS = 8\bar{e}$ (٥)

ML_5

$E = 8 + 2\times5 = 18\bar{e}$, $q = 0$, $\nu = 0$

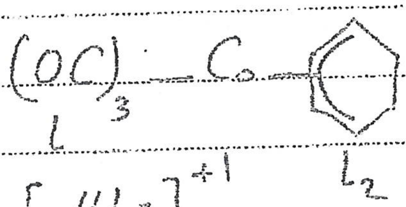


$Co = 9\bar{e}$ (٦)

$[ML_5X]^{++}$

$E = 9 + 2\times5 + 1 = 20 - 2 = 18\bar{e}$, $q = +2$, $\nu = x + q$

$\nu = 1 + 2 = +3$

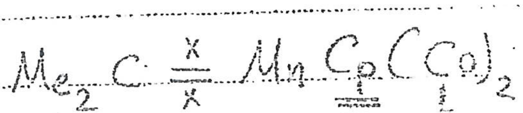


$Co = 9\bar{e}$ (٧)

$[ML_5]^{+1}$

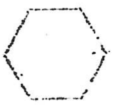
$E = 9 + 2\times5 = 19 - 1 = 18\bar{e}$, $q = +1$, $\nu = x + q$

$\nu = 0 + 1 = +1$



$Me_2C \underset{X}{\overset{X}{=}} Mn \underset{L_2X}{Cp} (\underset{L}{CO})_2$

$Mn = 7\bar{e}$ (٨)



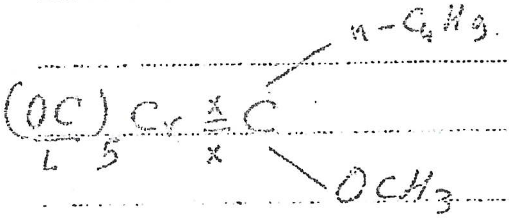
$ML_4X_3 \Rightarrow E = 7 + 2\times4 + 1\times3 = 18\bar{e}$, $q = 0$, $\nu = +3$

$Cu = 11\bar{e}$ $\qquad \underset{X}{Me}\,Cu\,(\underset{L}{\underline{P\,Ph_3}})_3$ ⑨

ML_3X

$E = 11 + 2\times3 + 1 = 18\bar{e}$, $q = 0$, $\nu = +1$

⑩

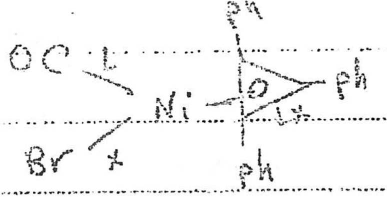

n-C4H9
(OC)5
L
Cr
C
x
OCH3

$Cr = 6\bar{e}$

ML_5X_2

$E = 6 + 2\times5 + 1\times2 = 18\bar{e}$, $q = 0$, $\nu = x + q$

$\nu = +2$


ph
OC
L
Ni
ph
LX
Br
x
ph

$Ni = 10\bar{e}$ ⑪

ML_2X_2

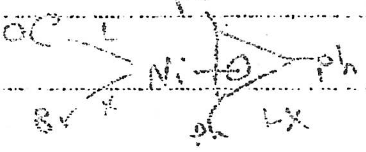
$E = 10 + 2\times2 + 1\times2 = 16 + 2 = 18\bar{e}$, $q = -2$, $\nu = x + q$

$\nu = +2 + (-2) = 0$

⑫ المركب المعقد بشكل $[ML_2X_2]^q$ يحتوي على 16 الالكترون :

ML_2X_2

$E = 10 + 2\times2 + 2 = 16\bar{e}$, $q = 0$, $\nu = +2$


ph
OC
L
Ni
ph
Br
x
ph
LX

* احسب عدد الروابط معدن - معدن في المعقدات التالية بحيث يحتوي كل معقد 18 الكترون

① $Co_2(CO)_8$ $\qquad Co = 9\bar{e}$

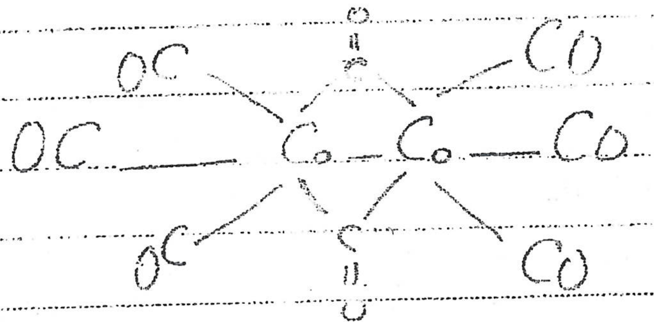
عدد الالكترونات الكلية $2 \times 18 = 36\bar{e}$ (معقد مشبع 18ē)

عدد الالكترونات حسب الصيغة M_2L_8

$34\bar{e} = 2 \times 9 + 2 \times 8$

$36 - 34 = 2 \Rightarrow \frac{2}{②} = \boxed{1}$ اذاً يوجد رابطة واحدة معدن - معدن

تحتاج 2 لربط الرابطة فارغة الكترونين



② $Co_4(CO)_{12}$

هرم رباعي ④ قاعدية و ④ ذرات كوبالت.

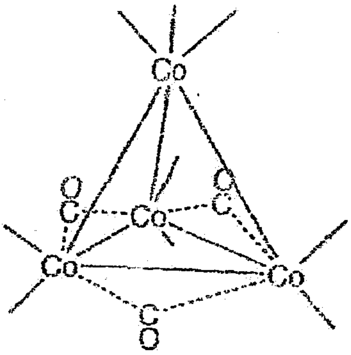
عدد الالكترونات الكلية $18 \times 4 = 72\bar{e}$ (معقد مشبع 18ē)

عدد الالكترونات حسب الصيغة M_4L_{12}

$60\bar{e} = 9 \times 4 + 2 \times 12$

$72 - 60 = 12 \Rightarrow \frac{12}{2} = \boxed{6}$

اذاً يوجد ⑥ روابط معدن - معدن


Co
O
C
Co
O
C
Co
Co
C
O

② $Mn_2(CO)_{10}$ ، $Mn = 7\bar{e}$

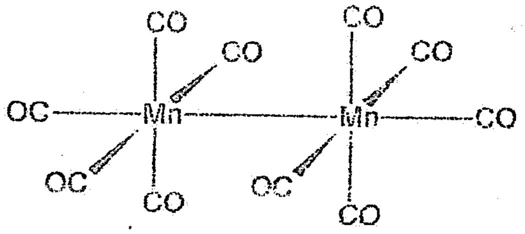
عدد الالكترونات الكلية $2 \times 18 = 36\bar{e}$ (مشبع لأن $18\bar{e}$)

عدد الالكترونات حسب الصيغة M_2L_{10}

$34\bar{e} = 7 \times 2 + 2 \times 10$

$36 - 34 = 2 \Rightarrow \frac{2}{2} = \boxed{1}$

إذاً يوجد رابطة [illegible]


CO
CO
OC
Mn
OC
CO
CO
CO
Mn
CO
OC
CO

④ $Os_5(CO)_{19}$ ، $Os = 8\bar{e}$

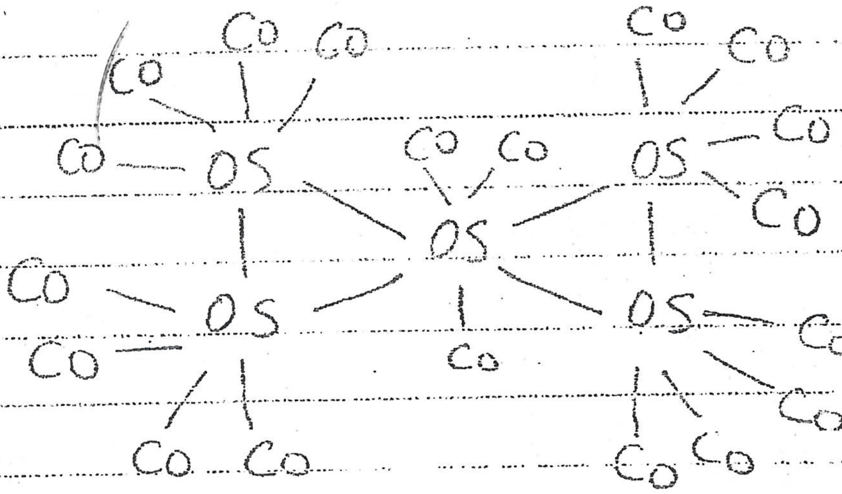
عدد الالكترونات الكلية $18\times5 = 90\bar{e}$ (المعقد يتبع نظام 18 $\bar{e}$)

عدد الالكترونات حسب الصيغة M_5L_{19}

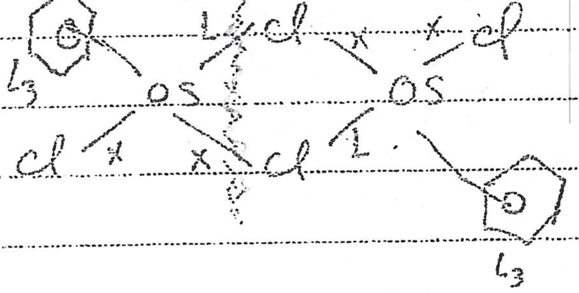
$78\bar{e} = 8\times5 + 2\times19$

$90 - 78 = 12 \Rightarrow \frac{12}{2} = \boxed{6}$

إذاً يوجد ⑥ روابط معدن معدن.



[redacted]



لاختصار المركب قمنا بأخذ جزء ونضربه ب ② ٥

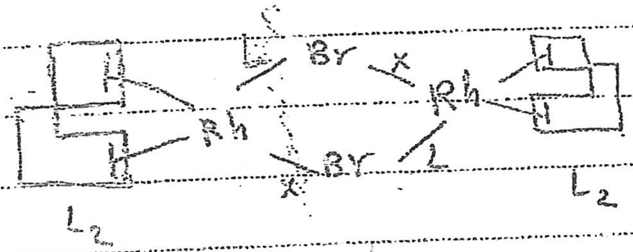
عدد الالكترونات الكلية $18\times2 = 36\bar{e}$ (المعقد يتبع قاعدة 18)

عدد الالكترونات حسب الصيغة $[ML_4X_2]_2$

$2\times(8+2\times4+1\times2) = 36\bar{e}$

إذاً لا يوجد رابطة معدن معدن $36 - 36 = 0$

ح


Br
x
Rh
Rh
Br
x
L
L_2
L_2

المركب متناظر

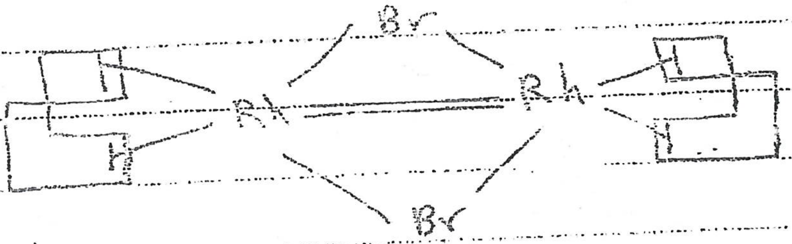
عدد الالكترونات الكلية $36\bar{e} = 18 \times 2$ (غير مشبع لأن $18\bar{e}$)

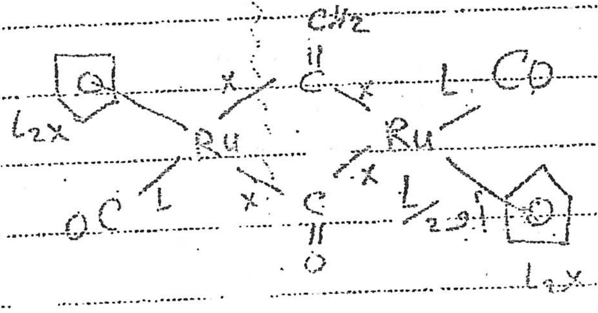
عدد الالكترونات حسب الصيغة $\underline{[ML_3X]}_2$

$2 \times (9 + 2\times 3 + 1) = 32\bar{e}$

$36 - 32 = 4 \Rightarrow \frac{4}{2} = \boxed{2}$

إذاً يوجد ارتباطين معدن معدن




CH2
C
x
x
L
CO
L2X
Ru
Ru
OC
L
x
C
O
x
L
أو
L2X

المركب متناظر

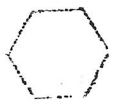
$Ru = 8\bar{e}$

عدد الالكترونات الكلية $36\bar{e} = 18 \times 2$ (المتشبع لأن $18\bar{e}$)

عدد الالكترونات حسب الصيغة $[ML_3X_3]_2$

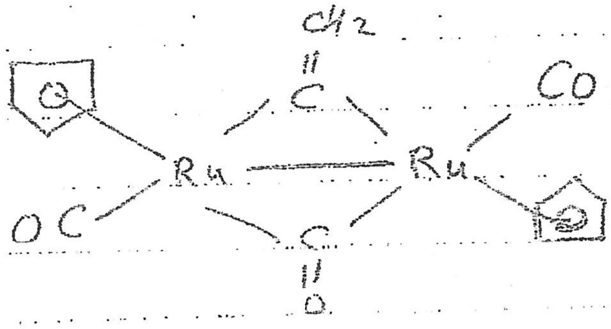
$2 \times (8 + 2\times 3 + 3)$

$= 34\bar{e}$



$36 - 34 = 2 \Rightarrow \frac{2}{2} = \boxed{1}$

إذاً يوجد رابطة فقط معدن ـ معدن.


CH2
C
CO
Ru
Ru
OC
C
O

$[\mu^2 Br)_3 [CoCp]_2^+$ ⑧

$Br \equiv X$ $(M - Br)$

$\mu^2 Br \equiv LX$ $M \overset{L}{-} \ddot{Br} \overset{X}{-} M$

عدد الالكترونات الكلي $18 \times 2 = 36e$ (حقق جميع الأ 18e)

عدد الالكترونات حسب الصيغة

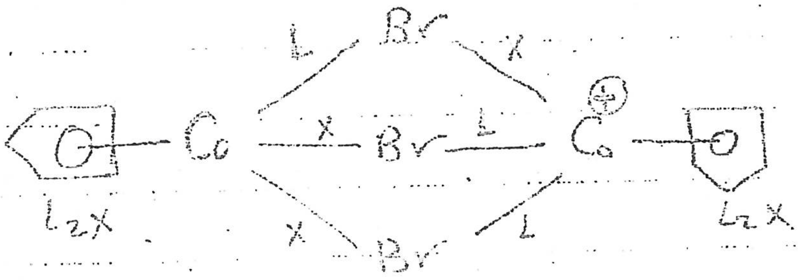
$[M_2 L_7 X_5]^+$

$[9 \times 2 + 2 \times 7 + 1 \times 5]^+$

$[37]^+ \Rightarrow 37 - 1 = 36e^-$

إذاً لا يوجد رابطة معدن ـ معدن

$36 - 36 = 0$


L
Br
X
Co
X
Br
L
Co
+
L2X
X
Br
L
L2X

تفاعلات المعقدات العضوية المعدنية -1-

- تفاعلات خارجية :

· وجود عامل خارجي مثل اضافة مرتبطة من النوع L أو مرتبطين من النوع X .

- تفاعلات داخلية :

· ضمن المعقد وتتضمن انفصال أحد المرتبطات من النوع L مرتبطين من النوع X أو التفاعل بين مرتبطين من النوع L و X

$$ML_4 \xrightarrow[\text{تفاعل داخلي}]{-L} ML_3 \xrightarrow[\text{تفاعل خارجي}]{L'} ML_3L'$$

معقد مشبع الكترونياً

18e 16e 18e V=0

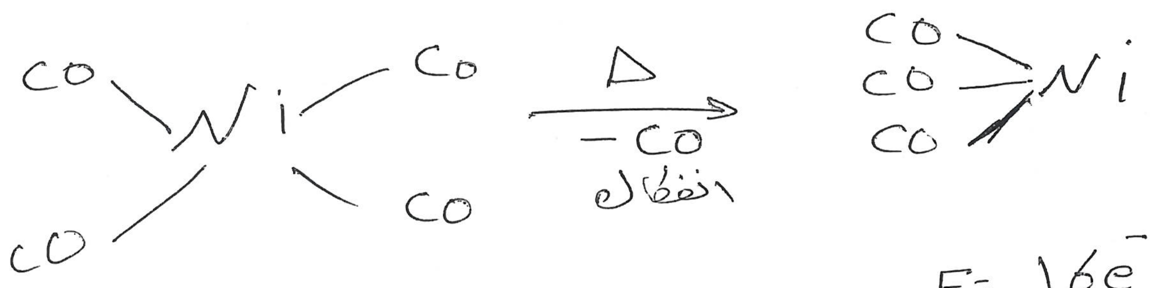
نزع مرتبطة (انفصال) اضافة مرتبطة (ارتباط)

استبدال المرتبطة بمرتبطة أخرى

أسلوب عام في تفاعلات المعقدات يتم الانتقال بين 16e / 18e دوماً.

$$18e \xrightarrow{\text{انفصال}} 16e \xrightarrow{\text{ارتباط}} 18e$$

مثال :

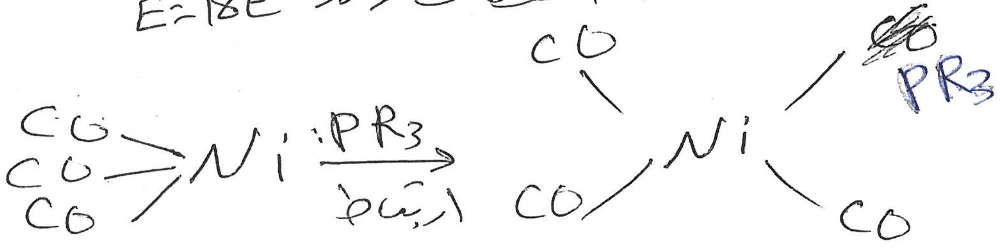


*: المرحلة الأولى بطيئة t_1

$E = 18\bar{e}$
$C = 4$
$V = 0$

$E = 16\bar{e}$
$C = 3$
$V = 0$

يتبين أنه تم الارتباط قبل أن يحصل الانفصال لأن $E = 18\bar{e}$



* : المرحلة الثانية سريعة t_2

$E = 18\bar{e}$
$C = 4$
$V = 0$

زمن التفاعل $t = t_1 + t_2$

المرحلة الأولى بطيئة بسبب الانتقال من الوضع المستقر (18e) إلى الوضع غير المستقر (16e)

- المرحلة الثانية سريعة بسبب الرغبة بالعودة إلى الوضع المستقر (18e)

عندئذ نعطي سرعة التفاعل :

$$V = K[Ni(CO)_4]$$

* تتعلق قوة الرابطة بين المعدن والمرتبطات بعدة عوامل :

حيث أن قوة الرابطة تتبع L و M والمحل المستخدم أيضاً :

* تتغير قوة الرابطة M-L حسب قابلية المعدن وفقاً الترتيب التالي :

الدور الأول > الدور الثاني > الدور الثالث

* تتغير قوة الرابطة M-L حسب قابلية المرتبطات وفقاً الترتيب التالي :

$$C_6H_6 > CO > \underset{\text{ثلاثي ميثيل فوسفين}}{PMe_3} \approx Alkene > \underset{\text{ثلاثي فنيل فوسفين}}{PPh_3} > Py$$

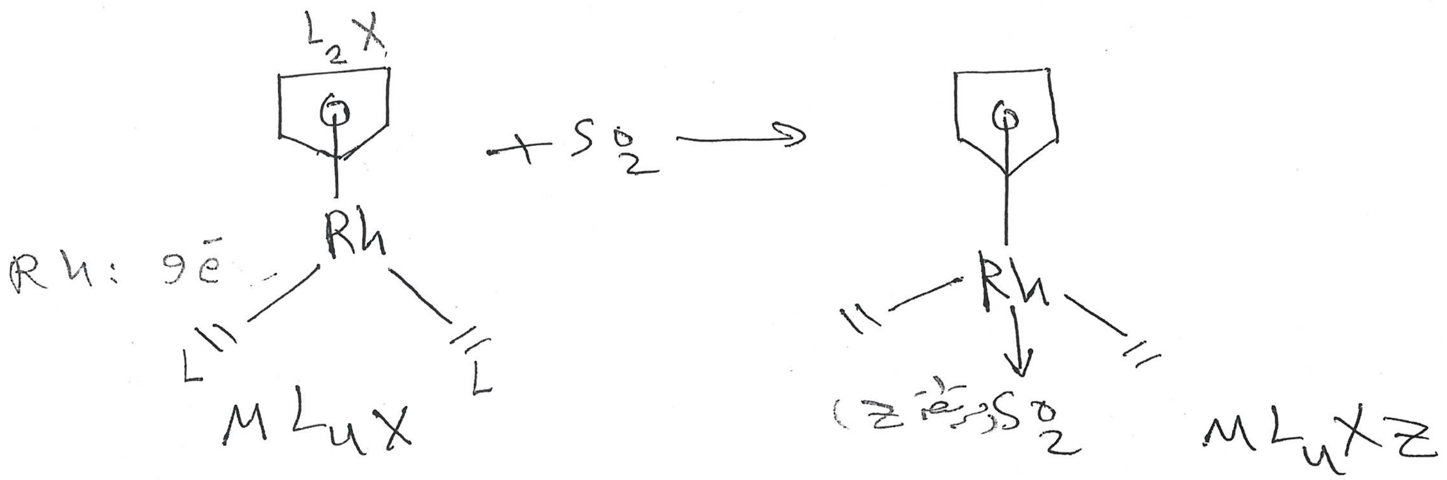
* تتغير قوة الرابطة M-L حسب المحل المستخدم وفقاً الترتيب التالي :

$$CH_3CN > THF > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 > EtOH$$

* يؤدي ارتباط حمض لويس إلى تغير في عدد الالكترونات (ومرتبطات Z)

كما بينما يؤدي ارتباط حمض لويس إلى زيادة عدد المرتبطات بمقدار (1) .

مثال :



ML_4X ML_4XZ

$E = 18e$, $V = 1$ $E = 18e$, $V = 1$

لم تتغير درجة الأكسدة في المثال بعد لأن O_2 جزيئة متعادلة

مثال 2 :

$$Ni[P(OEt)_3]_4 + H^+ \longrightarrow [H-Ni(P(OEt)_3)_4]^{+1}$$

ML_4

$E = 18e^-$

$V = 0$

ML_4X

$E = 18e^-$

$V = X + q$

$V = 0 + 1$

$V = 1$

تغيرت درجة الأكسدة بمقدار (1) لأنها مرتبطة مع (H^+) المشحونة

تفاعلات المعقدات العضوية المعدنية -2-

٣-١ الإضافة التأكسدية :

تؤدي هذه الإضافة إلى زيادة درجة أكسدة المعدن بـ (+2)

وهي تتم بوجود آليتين رئيسيتين :

الآلية الأولى : آلية ($2\bar{e}$) حيث يزود المعدن بالكترونين :

$$\underset{V=0}{M_T} + X\text{—}Y \longrightarrow M_T \begin{smallmatrix} X \\ Y \end{smallmatrix}$$

حيث :
$\Delta C: +2$
$\Delta V: +2$
$\Delta E: +2$

أي أنه يوجد مركز معدني واحد.

الآلية الثانية : آلية ($2\times 1\bar{e}$) حيث يزود كل معدن بـ الكترون واحد. أي أنه يوجد مراكز معدنية متعددة.

$$2M_T + X\text{–}Y \longrightarrow \underset{\Delta V=+1}{M_T\text{–}X} + \underset{\Delta V=+1}{M_T\text{–}Y}$$

- التفاعلات لمركز معدني واحد يمكن أن نميز حالتين :

* المعقدات التي تحوي $14\bar{e}$ أو $16\bar{e}$:

$$\underset{(16\bar{e}\ \text{أو}\ 14\bar{e})}{L_m M^n} + H_2 \xrightarrow[\Delta V=+2]{\Delta E+2} \underset{(16\bar{e}\ \text{أو}\ 18\bar{e})}{L_m \overset{n+2}{M} \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}}$$

التفاعل في الحالة السابقة يكون مباشر لأن المعقد غير مشبع

* : المعقدات التي تحتوي على ($18\bar{e}$) أي أن المعقد مشبع ؛

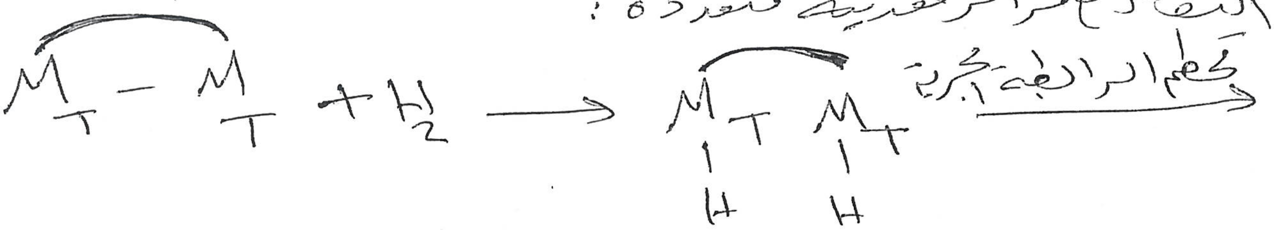
لا تتم الإضافة مباشرة ويجب أولاً أن يحصل انفكاك مرتبطة :

$$\underset{18\bar{e}}{L_mM} \xrightarrow{-L} \underset{16\bar{e}}{L_{m-1}M} \xrightarrow{H_2} \underset{18\bar{e}}{L_{m-1}M{-}H} \; H$$

$PE=+2$

$PV=+2$

- التفاعل مع مراكز معدنية متعددة :



$2M_TH$

3) الإضافة التأكسدية يمكن أن يكون من النوع سيس أو ترانس

(cis أو tranc)

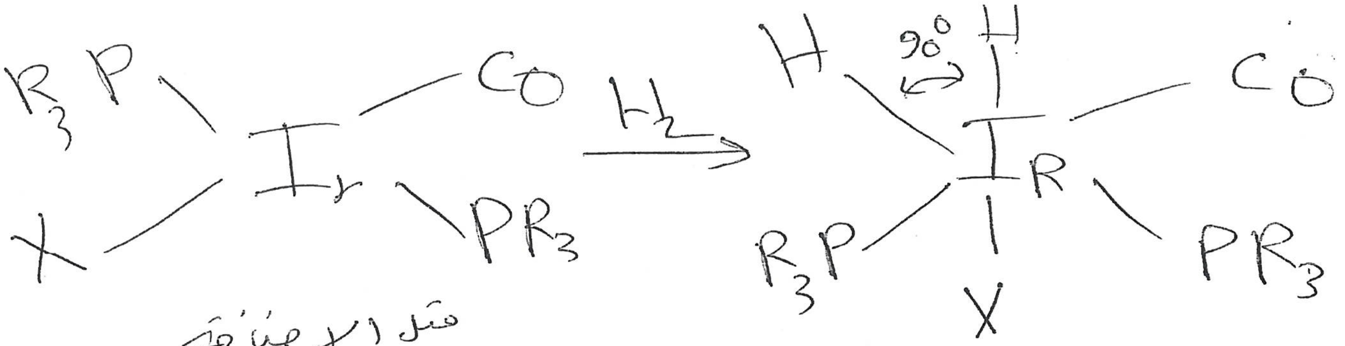
* : الإضافة من نوع cis :

$$Ir(\overset{L}{CO})(\overset{L}{PR_3})_2X + H_2 \rightarrow Ir(\overset{X_2}{H_2})(\overset{L}{CO})(\overset{L}{PR_3})_2X$$

ML_3X $\qquad$ ML_3X_3

$E=9+6+1=16\bar{e}$ $\qquad$ $E= 9+3(3)+3(1)=1$

$m_{Ir}: 9\bar{e}$


R_3P
CO
X
Ir
PR_3
H_2
H
90°
H
CO
IR
R_3P
PR_3
X

قبل الاضافة

ML_3X

$E = 16\bar{e}$

بعد الاضافة

ML_3X_3

$E = 18\bar{e}$

مثال 2:

$$Pt(PR_3)_2 + H_2 \rightarrow Pt(PR_3)_2H_2$$

قبل الاضافة

ML_2

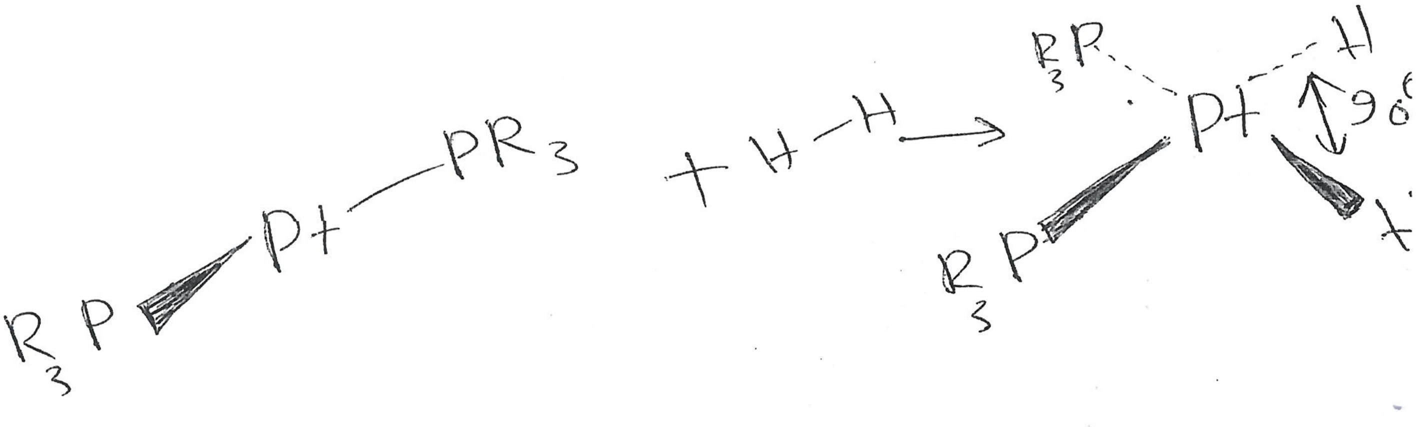
$E = 14\bar{e}$

بعد الاضافة

ML_2X_2

$E = 18$

$m_{pt} = 10\bar{e}$

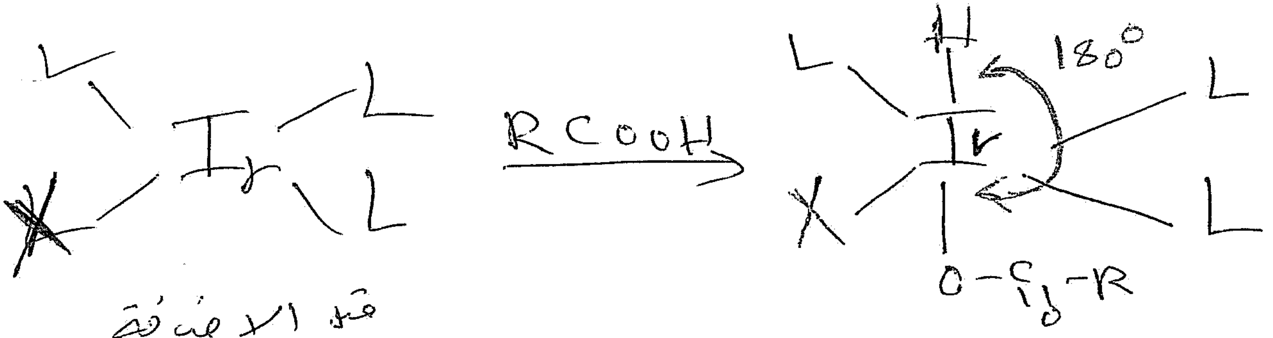

R_3P
Pt
PR_3
+ H—H
R_3P
Pt
H
90°
R_3P

طاقة الرابطة H-H تساوي أي (104Kcal/mol) أيضاً تساوي
طاقة الرابطة Pt-H أي (60Kcal/mol) أي أنه يتحرر
ـشر للحرارة:

$$\Delta H = 120 - 104 = -16 \text{ Kcal/mol}$$

الاضافة من نوع tranc (ترانس):

ال1: اضافة مجموعة كربوكسيلي إلى المعقد:


L
L
L
X
Ir
RCOOH
H
180°
L
X
Ir
L
L
O-C(=O)-R

قبل الاضافة

ML_3X

$E = 16\bar{e}$

$V = +1$

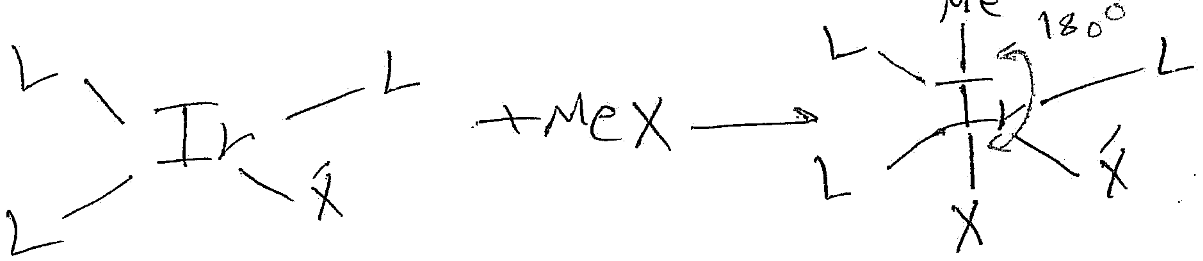
بعد الاضافة

ML_3X_3

$E = 18\bar{e}$

$V = +3$

ال2: اضافة هاليدات الألكيل:


L
L
L
X
Ir
+MeX
Me
180°
L
L
L
X
X

قبل الاضافة

ML_3X

$E = 16\bar{e}$

$V = +1$

بعد الاضافة

ML_3X_3

$E = 18\bar{e}$

$V = +3$

تفاعلات المعقدات المعدنية العضوية

ب- تفاعلات الحذف المرجع (الإرجاعي):

يصادف هذا التفاعل في جميع التفاعلات الوساطية:

$$ML_nX_x \xrightarrow{-2X} ML_nX_{x-2}$$

$E=18\bar{e}$ $E=16\bar{e}$

تنخفض درجة أكسدة المعدن بمقدار (2) كما تتناقص أيضاً عدد المرتبطات بمقدار (2)

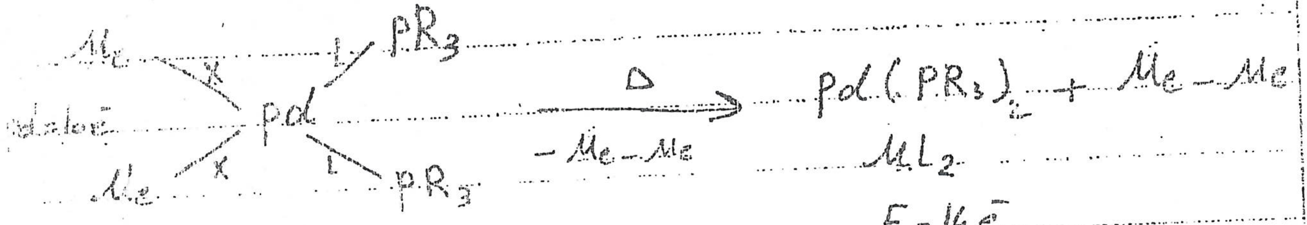
يتم هذا التفاعل ضمن المعقد الواحد ولكن يمكن حذف $x-y$ أو $(X-X)$ من جزيئتين مختلفتين:

$$L-\overset{X}{\overset{|}{M}}-y + L-\overset{X}{\overset{|}{M}}-y \longrightarrow L-\overset{y}{\overset{|}{M}}-\overset{X}{\overset{|}{M}}-L + X-y$$

أو من معقد يحتوي على ذرتين معدنيتين (ثنائي النواة)

$$L_n-\overset{X}{\overset{|}{M}}-\overset{y}{\overset{|}{M}}-L_n \longrightarrow L_n-M-M-L_n + x-y$$

مثال:

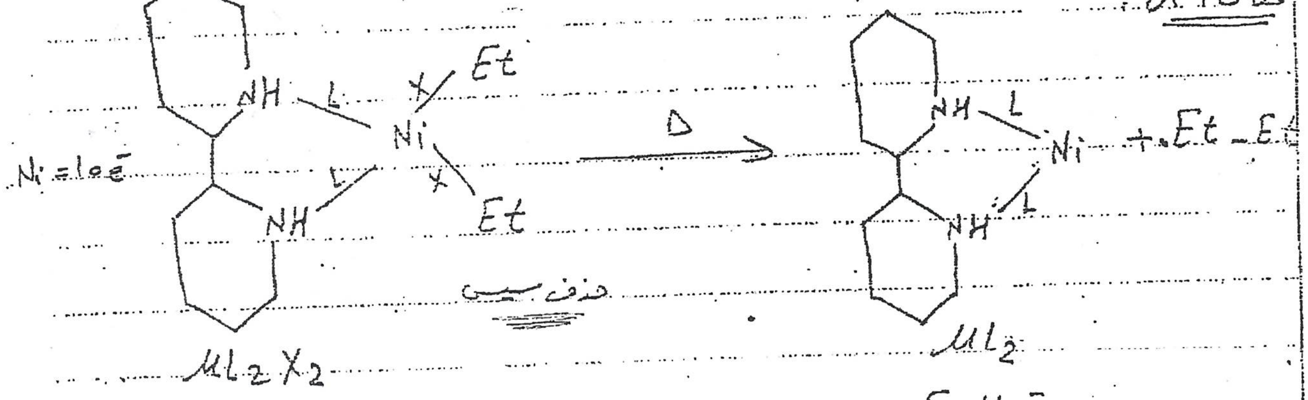


ML_2X_2 ML_2

$E=14\bar{e}$

$E=10+4+2=16\bar{e}$, $\boxed{V=2}$ $\boxed{V=0}$

مثال آخر


Ni=10e⁻
NH
NH
L
L
X
X
Et
Et
Ni
Δ
حذف سيبي
NH
NH
L
L
Ni
+ Et – Et
ML₂X₂
ML₂

$E=10+4+2=16e^-$ $\qquad$ $E=14e^-$

$E=16e^-$ و $\nu=2$ $\qquad$ $\nu=0$

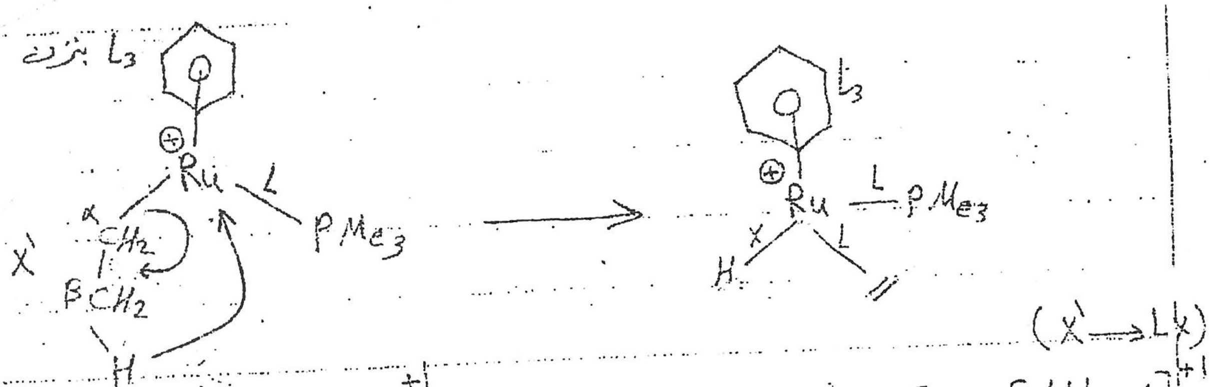
لا تتم الإضافة المؤكسدة إذا كانت درجة أكسدة المعدن هي أعلى قيمة أو إذا كان التفاعل يؤدي إلى درجة أكسدة أعلى من تلك القيمة

ج- تفاعلات الانزياح

تفاعلات الهجرة أو الحذف بيتا ($\Delta E=\pm 2$) (X و $L \leftarrow X'$)

يمكن أن تتفاعل معقدات المعادن الانتقالية الألكيلية تلقائياً (تفاعل ضمن الجزيئة الواحدة) مما يؤدي إلى معقدات ألكينية. يدعى هذا التفاعل بتفاعل الحذف بيتا (β) ولا يمكن أن يتم إلا إذا كان المعقد يحتوي على أقل من ($18e^-$).

لا تتغير درجة أكسدة المعدن في هذا التفاعل بينما يزداد عدد الإلكترونات بـ ($+2$)


بنزن L₃
⊕
Ru
L
PMe₃
α CH₂
X'
β CH₂
H
L₃
⊕
Ru
L PMe₃
X
H
L
//

($X' \rightarrow LX$)

$Ru=8e^-$ $\qquad$ $[ML_4X]^{+1}$ $\qquad$ $E=18e^-$ $\qquad$ $[ML_5X]^{+1}$

$E=16e$ $\quad$ $\nu=+2$ $\qquad$ $\nu=+2$

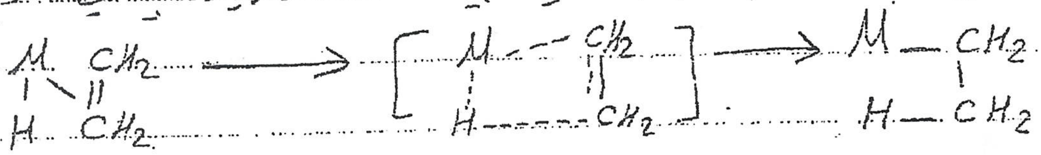
5_ تفاعلات الادراج: ($\Delta E=-2$) ($L , X \longrightarrow X'$)

يمكن ادراج زمر ألكيلية أو أريلية أو الكوكسيد أو أميد بين المعدن والهيدروجين

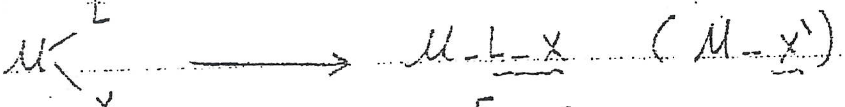
* آلية تفاعل الادراج :

تتحطم في هذا التفاعل الرابطة بين الهيدروجين والمعدن كما تتشكل رابطتان جديدتان (معدن - كربون) و (هيدروجين - كربون).

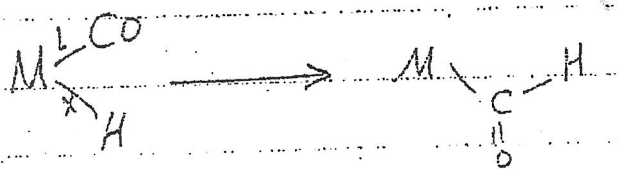
تدعى ذرة الهيدروجين المتصلة بالمعدن بالحالة الانتقالية ب (agostic) حيث تعني هذه الكلمة ارتباط ضعيف بين المعدن والهيدروجين في الموقع B



هذه التفاعلات مهمة جدا في الوساطة المتجانسة حيث تسمح بالحصول على رابطة (كربون - معدن).



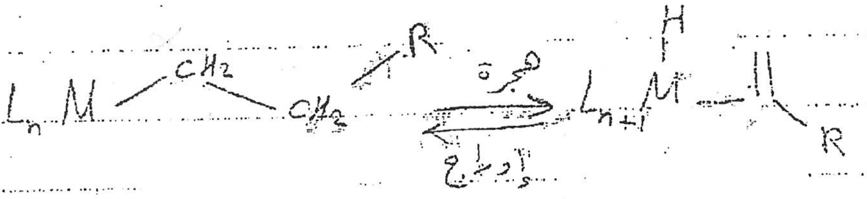
$\Delta E=-2$



$\Delta E=-2$ ($LX \longrightarrow X'$)

ملاحظة: تفاعل الهجرة وتفاعل الإدراج تفاعلان متعاكسان:

مثال:

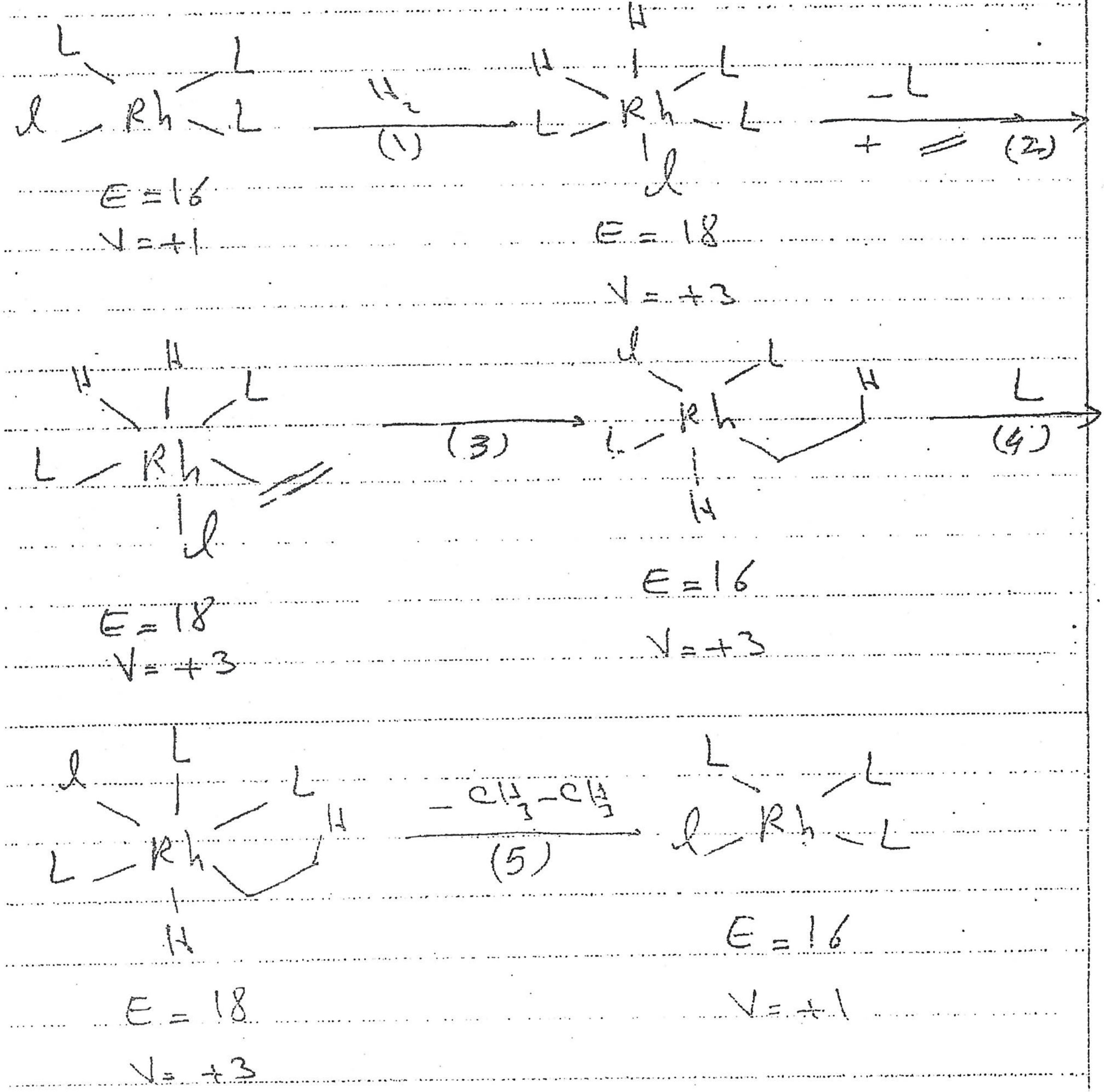


الهجرة ($\Delta E=+2$) و إدراج ($\Delta E=-2$)

(*) هدرجة الإيثيلين باستخدام $Rh[(C_6H_5)_3P]_3Cl$

tris(triphenylphosphine)rhodium chloride

بفرض $(C_6H_5)_3P \equiv L$ يمكن كتابة المعقد الكل.


L
L
Cl
Rh
L
E=16
V=+1
H2
(1)
H
H
L
L
Rh
L
Cl
E=18
V=+3
-L
+ =
(2)
H
H
L
L
Rh
Cl
E=18
V=+3
(3)
Cl
L
H
L
Rh
H
E=16
V=+3
L
(4)
L
Cl
L
H
L
Rh
H
E=18
V=+3
-CH3-CH3
(5)
L
L
Cl
Rh
L
E=16
V=+1

(١) : إضافة مؤكسدة (إضافة مرتبطتين من النوع X)

(٢) : استبدال مرتبطة بمرتبطة أخرى (من النوع L) .

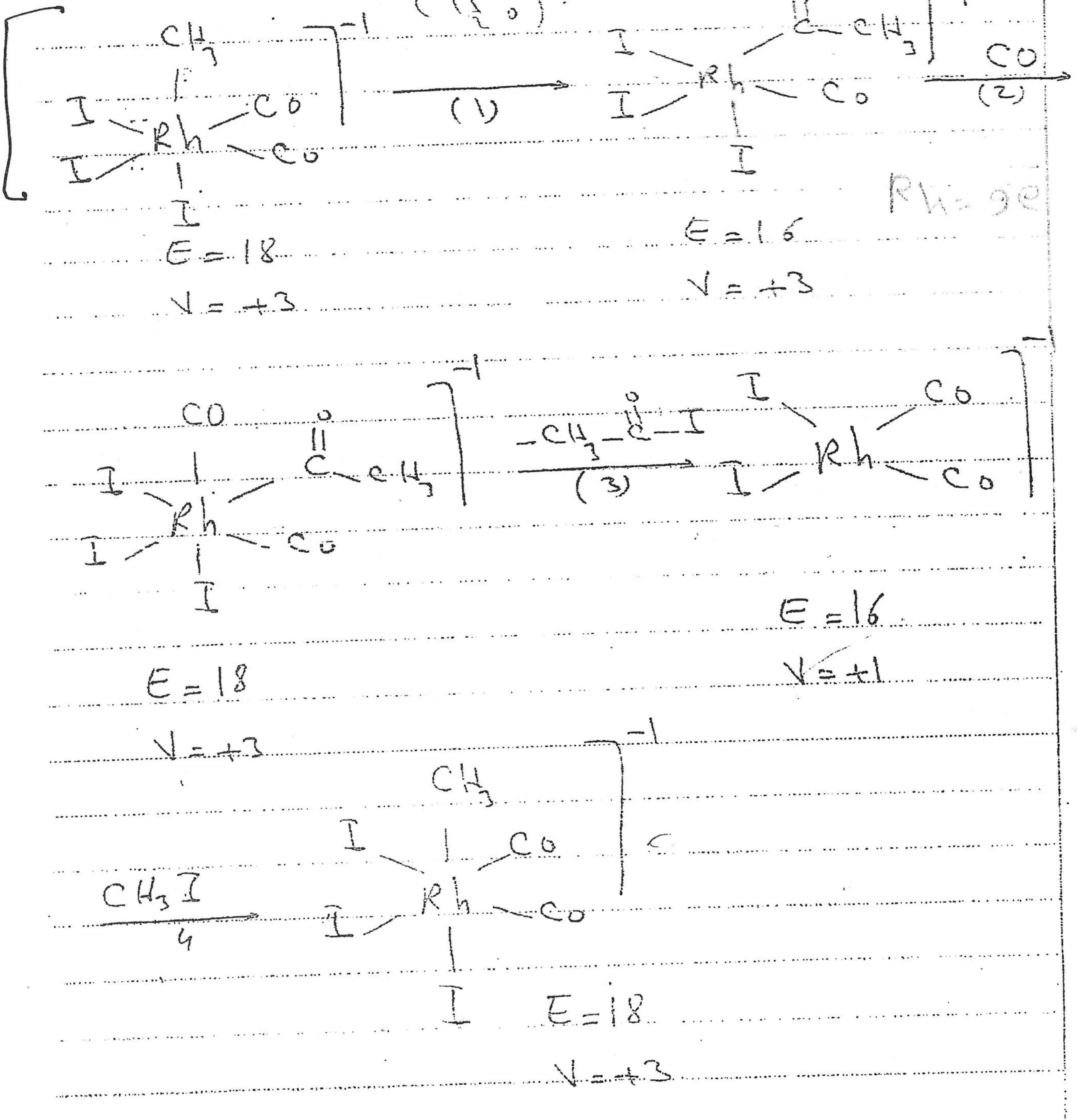
(٣) : ادراج 2،1 (إضافة معدن / هيدروجين على طرفي الرابطة المضاعفة)

(٤) : إضافة مرتبطة من النوع L

(٥) : حذف مرجع (حذف مرتبطتين من النوع X)

$$CH_3OH + CO \xrightarrow[180\,°C\,،\,30\,bar\ (H_2O)]{\text{وسيط}/I^-} CH_3COOH$$

مردود ٩٠%


E = 18
V = +3
(1)
E = 16
V = +3
CO
(2)
Rh = 9e
E = 18
V = +3
−CH3−C(O)−I
(3)
E = 16
V = +1
CH3I
4
E = 18
V = +3

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-I + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + HI$$

$$HI + CH_3OH \longrightarrow CH_3I + H_2O$$

التفاعلات الجانبية:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + CH_3OH \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3 + H_2O$$

أستر

$$2\,CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$$

إيثر

(١) إدماج مرتبطة $(L, X \longrightarrow X')$

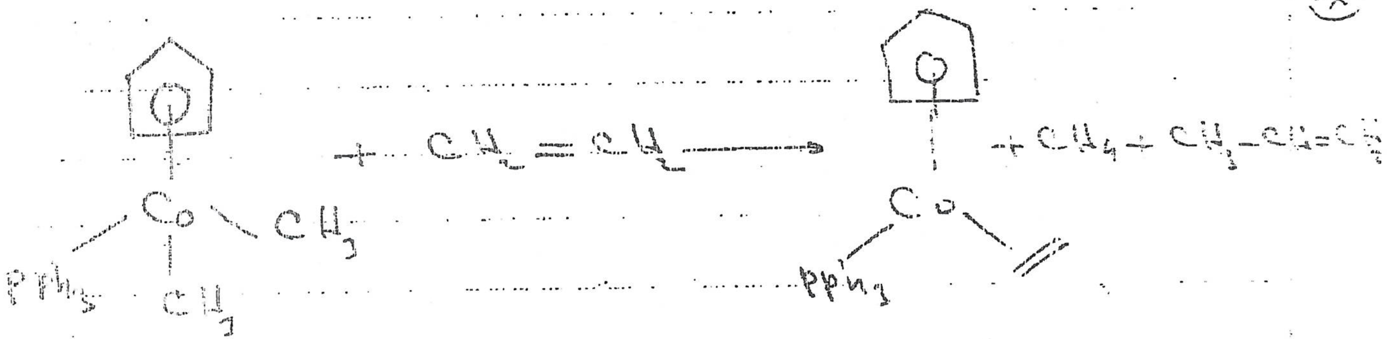
(٢) إبعاد مرتبطة من النوع L

(٣) حذف مرجع (حذف مرتبطتين من النوع X)

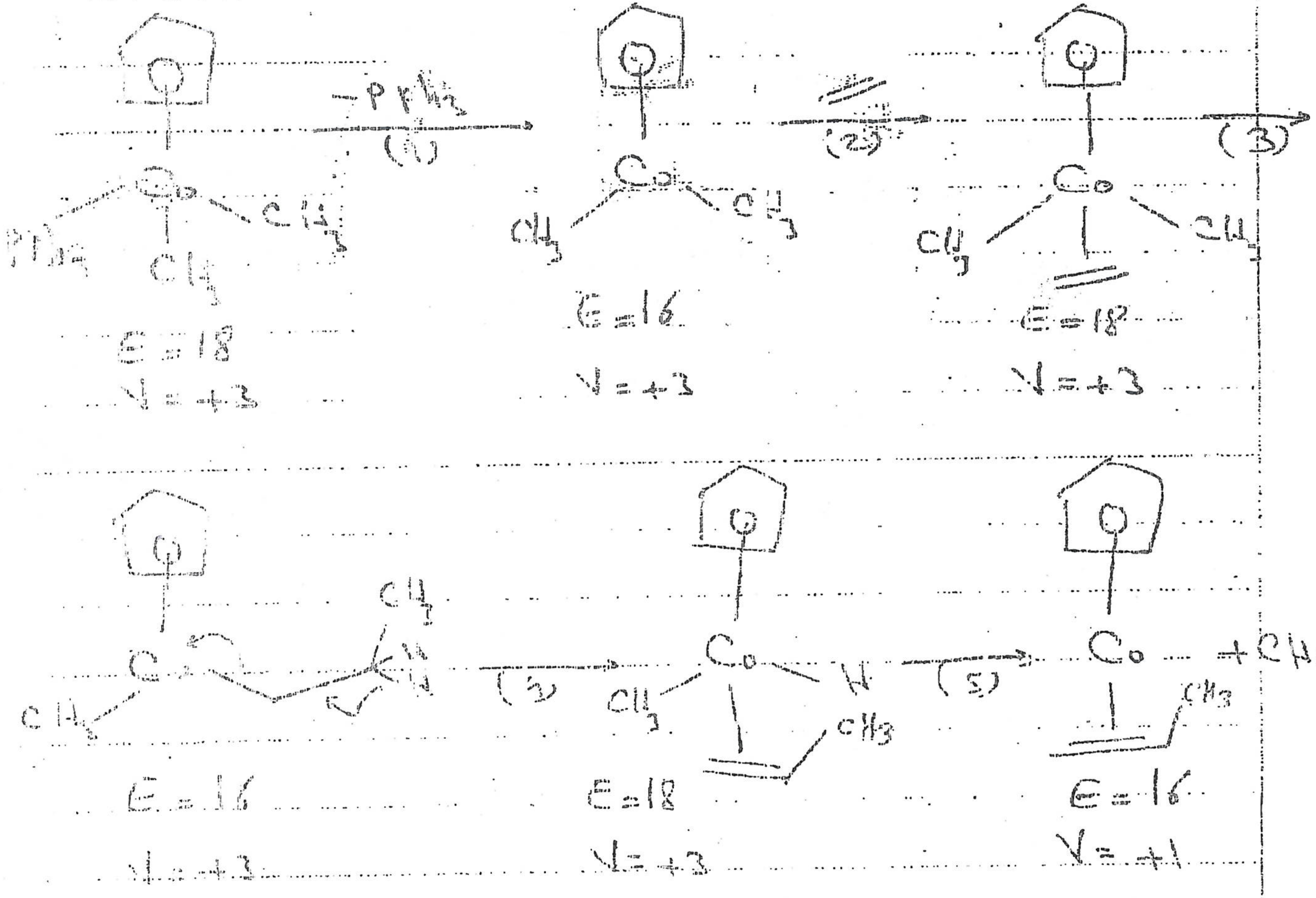
(٤) إضافة مؤكسدة (إضافة مرتبطتين من النوع X)

تفاعلات المعقدات العضوية المعدنية

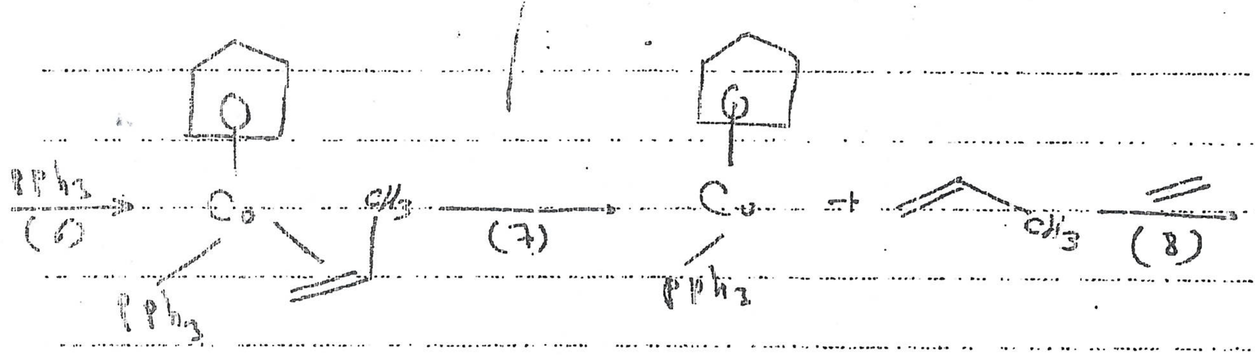
اقترح آلية مناسبة :



PPh3
CH3
Co
CH3
+ CH2=CH2
Co
PPh3
+ CH4 + CH3–CH=CH2

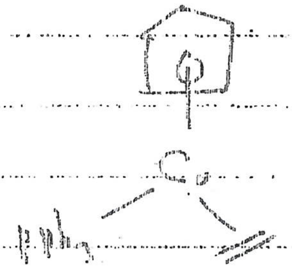


Co
PPh3
CH3
CH3
– PPh3
(1)
E = 18
V = +3
Co
CH3
CH3
E = 16
V = +3
(2)
Co
CH3
CH3
E = 18
V = +3
(3)
Co
CH3
CH3
H
H
E = 16
V = +3
(4)
Co
CH3
H
CH3
E = 18
V = +3
(5)
Co
CH3
+ CH4
E = 16
V = +1



E = 18   E = 16

V = +1   V = +1



E = 18 ، V = +1

التفاعل (١) : انفكاك مرتبطة (L) لأن المعقد يحتوي على 18 الكترون

التفاعل (٢) : ارتباط مرتبطة (L).

مجموع التفاعلين (١) و(٢) : استبدال مرتبطة بمرتبطة أخرى

التفاعل (٣) : ادماج 1،2 إضافة معدن / بيتيل على طرفي الرابطة المضاعفة

$L + X \longrightarrow X'$

التفاعل (٤) : يسمى حذف β $X' \longrightarrow L + X$

التفاعل (٥) : حذف مرجع (فقد مرتبطتين من الموقع X)

التفاعل (٦) إضافة مرتبطة

التفاعل (٧) حذف مرتبطة

التفاعل (٨) ارتباط مرتبطة (إضافة مرتبطة)

مجموع التفاعلين (٧) و(٨) استبدال مرتبطة بمرتبطة أخرى

اصطناع المركب $Z-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$:

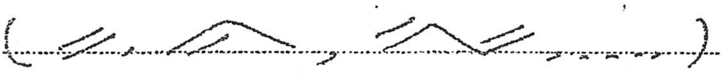
يتم هذا الاصطناع باستخدام HZ و CO و ألكين

ألدهيد ⟵ $HZ = H_2$

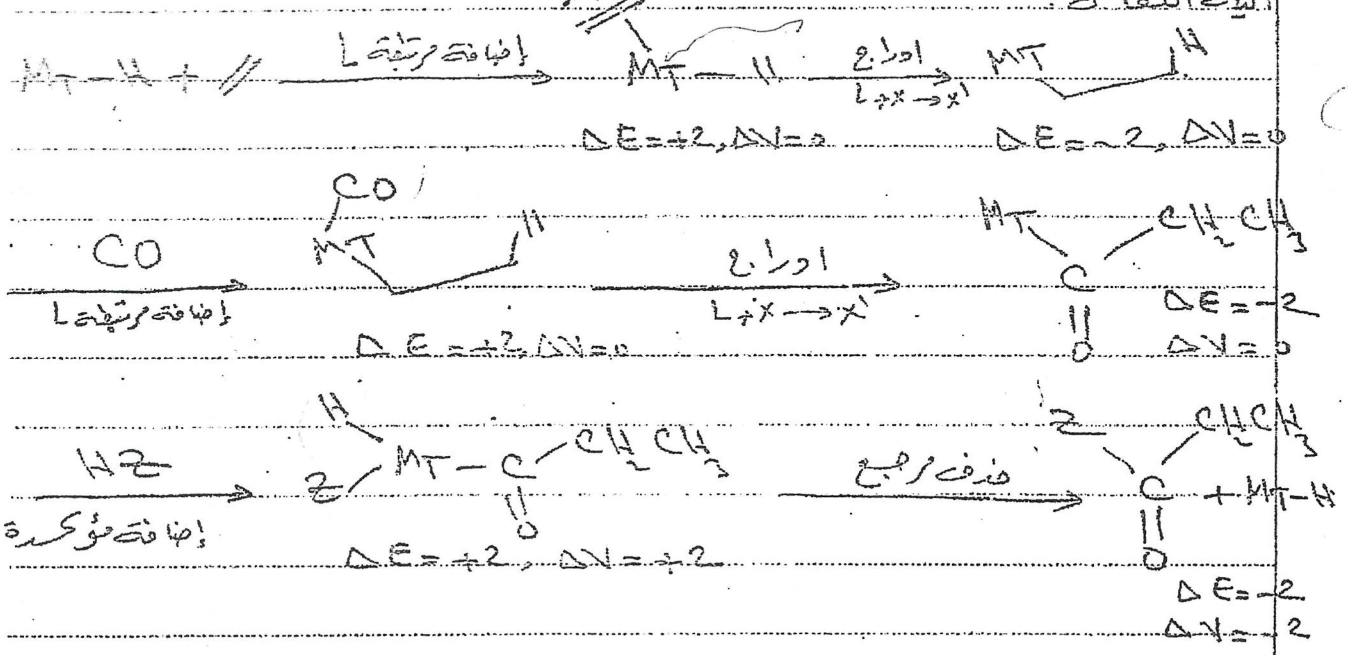
حمض كربوكسيلي ⟵ $HZ = H_2O$

استر ⟵ $HZ = ROH$

الألكين

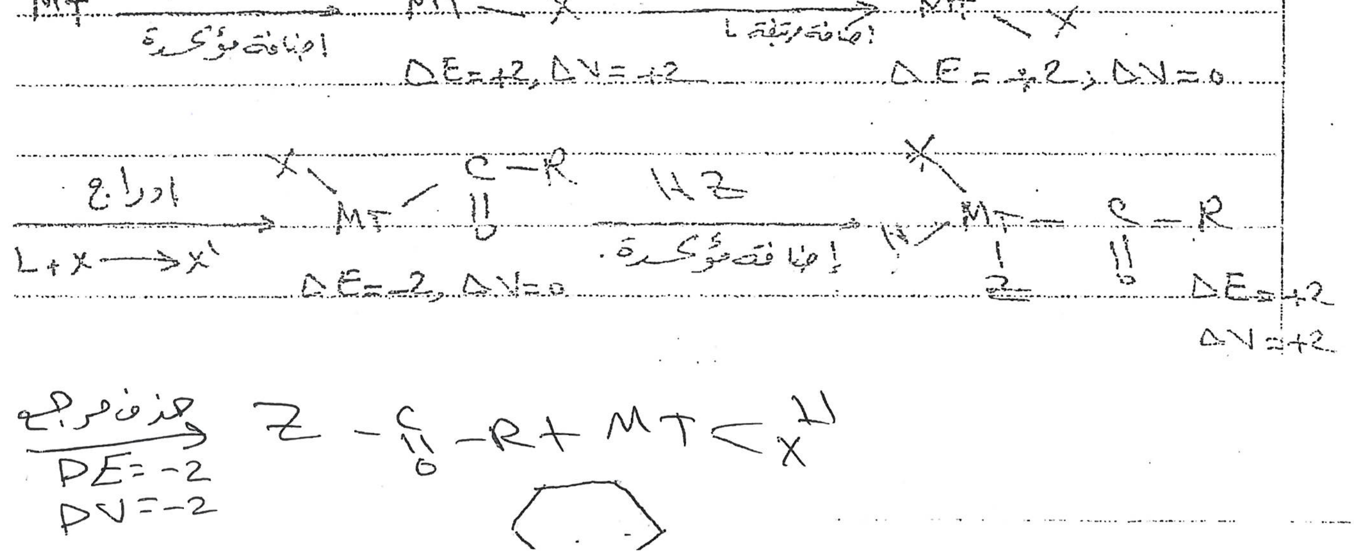


آلية التفاعل :

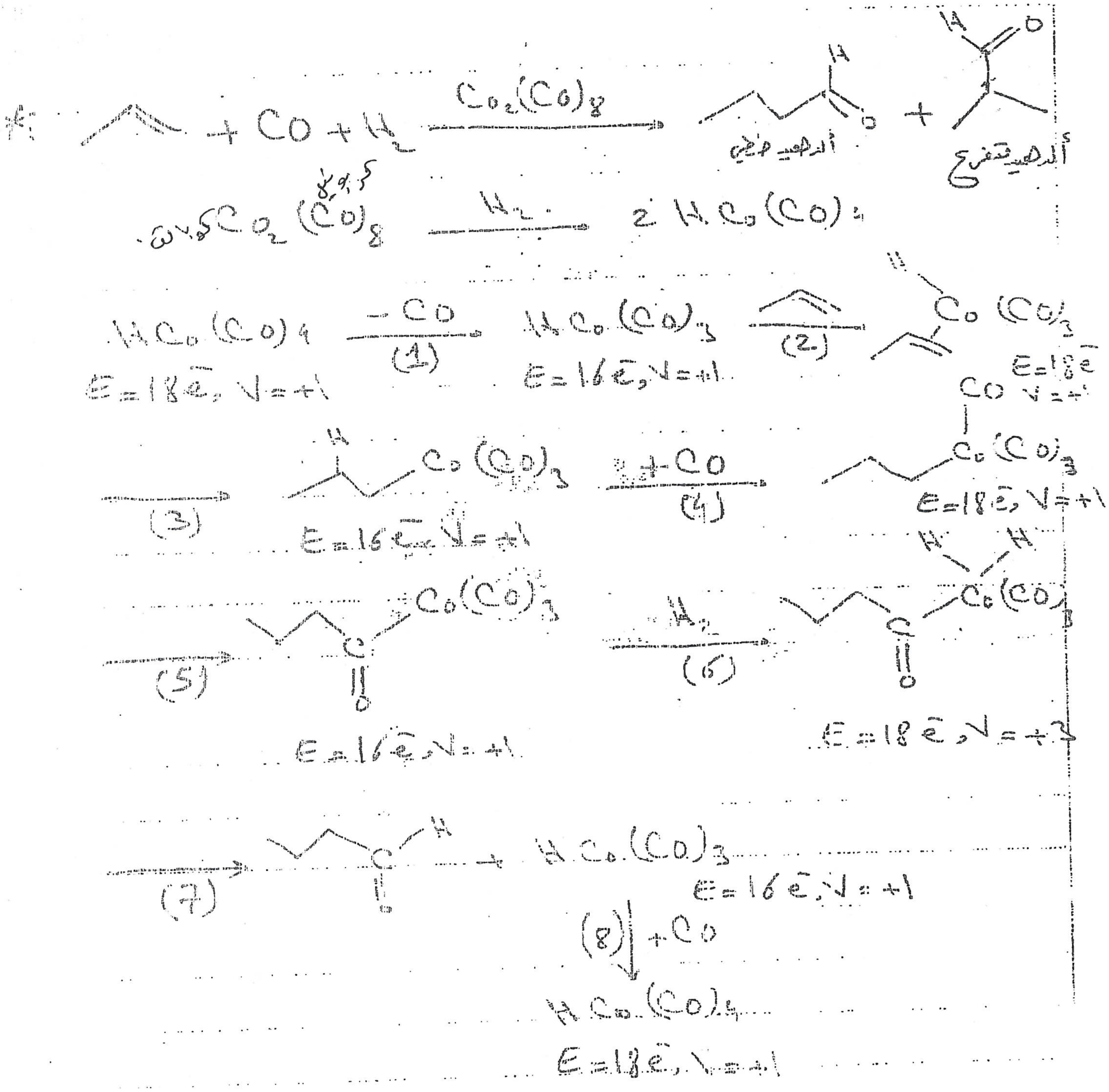


$M_T-H + //$
إضافة مرتبطة L
M_T-H
ادراج
$L+X \to X'$
$\Delta E=+2, \Delta V=0$
$\Delta E=-2, \Delta V=0$
CO
إضافة مرتبطة L
ادراج
$L+X \to X'$
$\Delta E=+2, \Delta V=0$
CH_2CH_3
$\Delta E=-2$
$\Delta V=0$
HZ
إضافة مؤكسدة
$\Delta E=+2, \Delta V=+2$
حذف مرجع
$+ M_T-H$
$\Delta E=-2$
$\Delta V=-2$

اصطناع $Z-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y$ (نستخدم RX بدلاً من الألكين) $Y \equiv R$



M_T
RX
إضافة مؤكسدة
$\Delta E=+2, \Delta V=+2$
CO
إضافة مرتبطة L
$\Delta E=+2, \Delta V=0$
ادراج
$L+X \to X'$
$\Delta E=-2, \Delta V=0$
HZ
إضافة مؤكسدة
$\Delta E=+2$
$\Delta V=+2$
حذف مرجع
$\Delta E=-2$
$\Delta V=-2$
$Z-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + M_T<^{H}_{X}$


*:
+ CO + H2
Co2(CO)8
ألدهيد خطي
+
ألدهيد متفرع
كربونيل
كوبالت Co2 (CO)8
H2
2 H.Co(CO)4
H.Co(CO)4
E=18e, V=+1
−CO
(1)
H.Co(CO)3
E=16e, V=+1
(2)
Co(CO)3
E=18e
V=+1
(3)
Co(CO)3
E=16e, V=+1
+CO
(4)
CO
Co(CO)3
E=18e, V=+1
(5)
Co(CO)3
E=16e, V=+1
H2
(6)
H
H
Co(CO)3
E=18e, V=+3
(7)
H
+ H.Co(CO)3
E=16e, V=+1
(8)
+CO
H.Co(CO)4
E=18e, V=+1

تفاعلات هي :

التفاعل (1): حذف متتابعة من النوع L ($\Delta E = -2$) :

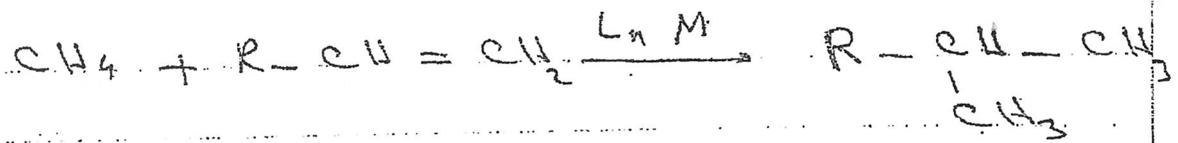
التفاعل (2، 4، 8): إضافة متتابعة من النوع L ($\Delta E = +2$)

التفاعل (3): ادماج ($X' \longleftarrow X , L$). إضافة [illegible] هيدروجين على طرفي الرابطة المضاعفة $\Delta E = -2$

التفاعل (5): ادماج ($X' \longleftarrow X , L$) $\Delta E = -2$ ([illegible] جديد)

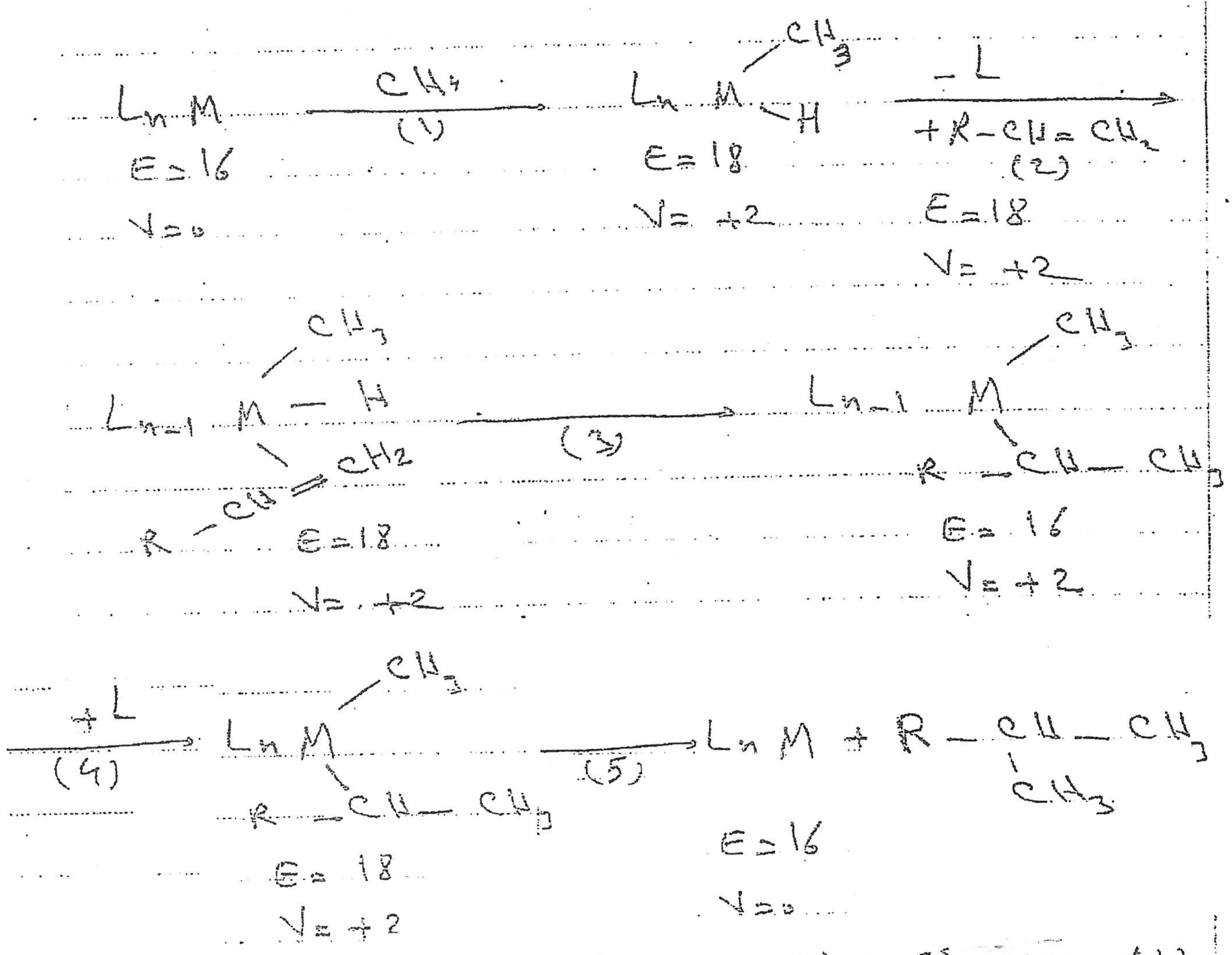
التفاعل (6): إضافة مؤكسدة ($\Delta N = +2$ ، $\Delta E = +2$)

التفاعل (7): حذف إرجاعي (مرجع) ($\Delta N = -2$ ، $\Delta E = -2$)



$CH_4 + R-CH=CH_2 \xrightarrow{L_nM} R-CH(CH_3)-CH_3$

بفرض أن عدد الكترونات $L_nM = 16$


LnM
E = 16
V = 0
CH4
(1)
Ln M(CH3)(H)
E = 18
V = +2
- L
+ R-CH=CH2
(2)
E = 18
V = +2
Ln-1 M(CH3)(H)(R-CH=CH2)
E = 18
V = +2
(3)
Ln-1 M(CH3)(R-CH-CH3)
E = 16
V = +2
+ L
(4)
LnM(CH3)(R-CH-CH3)
E = 18
V = +2
(5)
LnM + R-CH(CH3)-CH3
E = 16
V = 0

(١): إضافة مؤكسدة (إضافة $2X$.)

(٢): استبدال مرتبطة بمرتبطة أخرى من النوع L

(٣): ادراج (١، ٢) ($L + X \longrightarrow X$)

(٤): إضافة مرتبطة من النوع L.

(٥): حذف مرجع