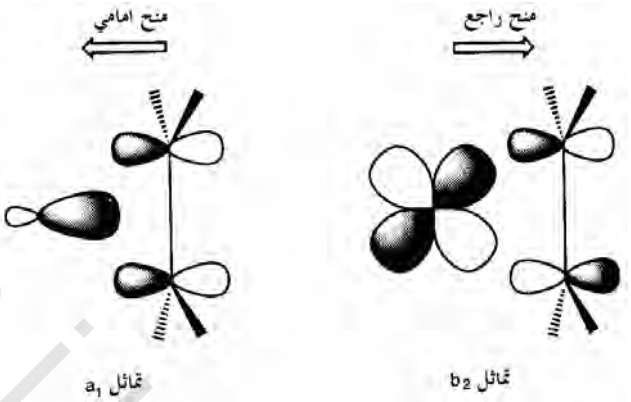
الفصل الرابع

نموذج ديوار – شات – دنكانسن للارتباط
DEWAR – CHATT – DUNCANSON BONDING MODEL

توصف الرابطة بين الفلز والليجاند في معقدات فارنز التناسقية الكلاسيكية بحدود المنح من زوج حر على الليجاند إلى مدار فارغ على الفلز. ليس للألكينات والألكاينات أزواج حرة وتكون فقط معقدات ضعيفة جداً مع أحماض لويسية تقليدية مثل BF_3، ولكنها تكون معقدات ثابتة فعلاً مع فلزات انتقالية في حالات الأكسدة المنخفضة. يبرر نموذج ديوار – شات – دنكانسن (DCD) هذه الملاحظات باقتراح أن الارتباط في معقدات الفلز والألكينات يعتمد على الموجودة في معقدات كاربونيلات الفلزات. وبالتحديد، فإن مكوني المنح الأمامي يتضمن منحاً من مدار π الممتلئ بالألكين إلى مدار فارغ بالفلز. ويعوض هذا بمنح راجع من مدارات ممتلئة بالفلز إلى مدارات π^* فارغة بالألكين. إن لهذه المساهمات الفعّالة من هذه المكونات تقييدات تماثلية طالما أنه يجب أن تكون للمدارات المؤتلفة خواص تماثل ملائمة وهذه تتحقق فقط إذا ارتبط الألكين للفلز بطريقة جانبية (π) موضحة في الشكل رقم (٤.١).

obeikandl.com



الشكل رقم (٤,١). مكونات المنح الأمامي والراجع في نموذج ديوار– شات – دنكانسن.

إن لنموذج DCD المتضمنات البنائية والطيفية التالية:

١- يفقد الألكين مركز تماثله عند تكوّن المعقد بطريقة π وبالتالي، فإن تردد الشد ν=(C=C) غير النشط في منطقة الأشعة تحت الحمراء بالألكين الأم يصبح نشطاً في المعقد.

٢- إن منح كثافة الكترونية من مدار π الممتلئ بالألكين واستقبال الكثافة الالكترونية من الفلز إلى مدارات π^* بالألكين كلاهما يخفضان قوة الرابطة C-C ويتمثل هذا بمسافة للرابطة C-C أطول في المعقد وتردد شد ν (C = C) وثابت قوى أقل. وتوضح المعطيات بالجدولين رقمي (٤,١ ، ٤,٢) هذه التبعات.

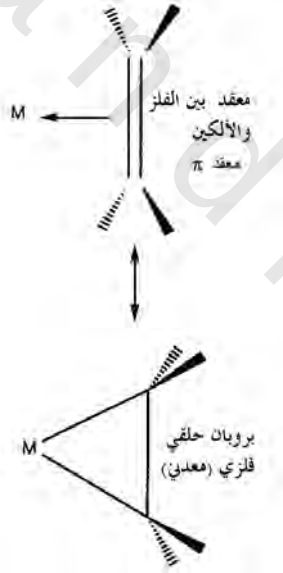
الجدول رقم (٤,١). ترددات الشد ν (C=C) cm^{-1} للإيثين ومعقداته.

	ν (C=C)
C_2H_4	1623
$K[PtCl_3(C_2H_4)]$	1584
$[(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2]$	1493

الجدول رقم (٤,٢). طول الرابطة C=C (pm) للإيثين ومعقداته وطول الرابطة C-C في الإيثان.

	C=C
C_2H_4	133.5
$K(PtCl_3(C_2H_4)]$	137.5
$[(Ph_3P)_2Ni(C_2H_4)]$	146
$[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$	143
$[Os(CO)_4(C_2H_4)]$	149
C_2H_6	153.2

٣- إن مكونات المنح الأمامي والراجع تغير التهجين عند مدارات الكربون من sp^2 إلى sp^3 ولهذا أثر في تغيير زوايا الروابط H-C-H و C=C-H والمدى لانحناء ذرات الهيدروجين للخلف بعيداً عن الفلز.

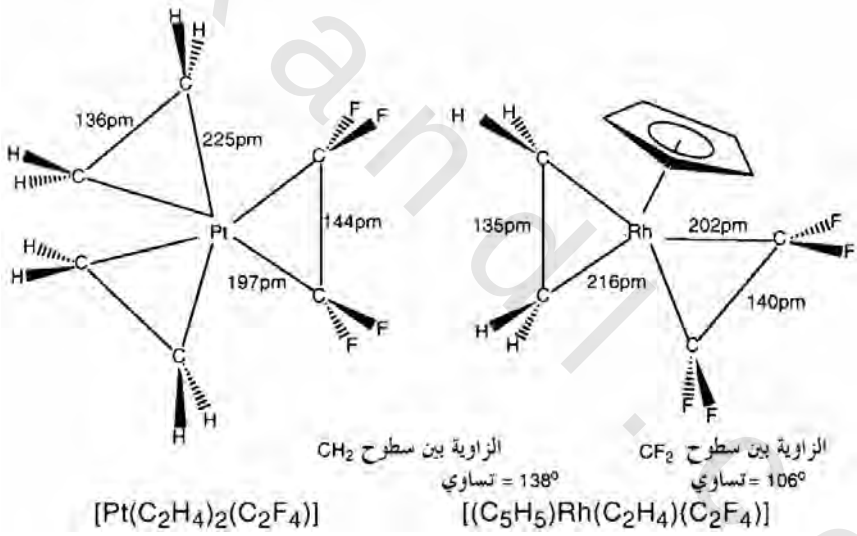


الشكل رقم (٤,٢). تمثيلات مفرطة بديلة للارتباط في معقدات الفلز والألكين.

إن حالة الأكسدة للفلز والليجاندات المرتبطة تناسقياً بالفلز وآثار الاستبدال على الألكينات لها أثر كبير على مكون المنح الراجع أكثر من أثرها على مكون المنح الأمامي.

يمكن وفقاً رابطة التكافؤ أن يوصف الارتباط بحدود هيئات الرنين المعروضة في الشكل رقم (٤,٢) مع هيمنة بنية البروبان الحلقي للفلز والمعقدات حيث مدى المنح الراجع واسع. تعتمد الأهمية النسبية لمكونات المنح الأمامي والراجع على سلسلة من العوامل وتنتج من دراسات موسعة للبنية التصميمات التالية.

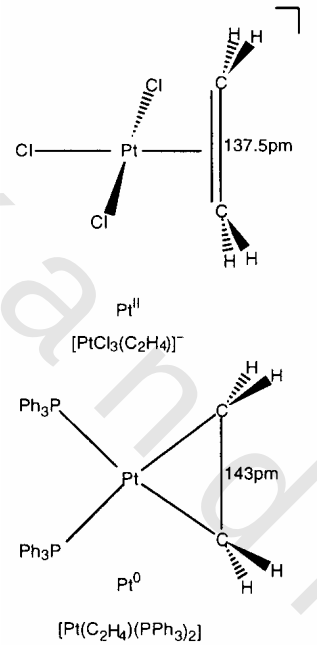
يعزز آثار السحب على الألكين من درجة المنح الراجع، وبالتالي يقود على معقدات ألكين حيث أطوال الرابطة C-C تكون أطول وتكون أطوال الرابطة بين الفلز والكربون أقصر. يعطي الشكل رقم (٤,٣) بعض الأمثلة المحددة لهذه الآثار:



الشكل رقم (٤,٣). مقارنة لأطوال الروابط في معقدات الايثين والايثين المفلور ذات العلاقة. إن ذرات الفلور ساحب قوي للإلكترون.

يعزز تخفيض حالة الأكسدة للفلز أو إدخال مبادلات أكثر منحاً للإلكترون على الفلز آثار المنح الراجع. انظر الشكل رقم (٤,٤) مثلاً، الذي يوضح أثر التخفيض في حالة الأكسدة وإدخال ليجاندات أكثر منحاً للإلكترون بطريقة متزامنة.

يؤثر الارتباط التناسقي للألكين كذلك على تفاعله على نحو النيكليوفيلات والألكتروفيلات. مثلاً ، إن ارتباط الألكين تناسقياً مع أجزاء من الفلز والليجاند موجبة الشحنة يدفع الألكين ليصبح أكثر عرضة لهجوم النيكليوفيلات.

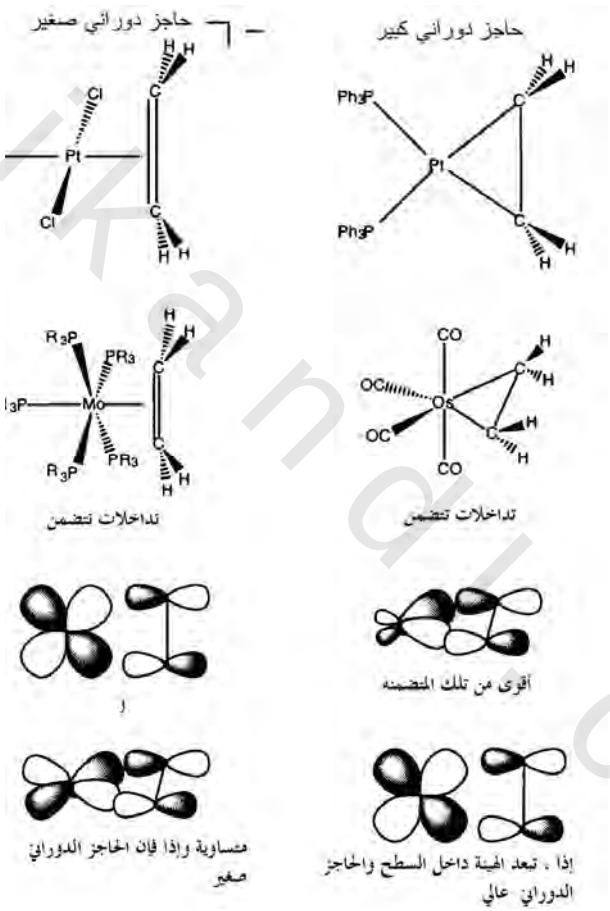


الشكل رقم (٤,٤). يوضح أطوال الروابط في معقد Pt(II)، Pt(0) – الإيثين.

الحواجز الدورانية

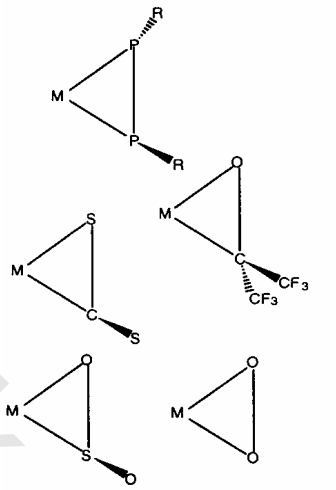
بمقدور الألكين الدوران حول المتجمعة من الفلز إلى مركز الألكين. ولكن فإن طاقة التنشيط للعملية معتمدة كثيراً على مقدرات الجزء من الفلز – الليجاند للمنح الراجع وعلى الآثار الفراغية. فإذا كان للفلز – الليجاند زوج من المدارات المتساوية في الطاقة d_{xz} و d_{yz} فإن الحاجز الدوراني بالتالي منخفض جداً ($< 40\ kJ\ mol^{-1}$). ولكن ، إذا كان لهما طاقات مختلفة جداً بالتالي فإن واحداً من هذه الأزواج سيكون قادراً أكثر

على المنح الراجع مقارنة بالثاني وإذاً هناك شكلاً للحالة المستقرة يكون مفضلاً ويكون الحاجز الدوراني كبير ($>80\ kJ\ mol^{-1}$) يوضح الشكل رقم (٤,٥) بعض الأمثلة العينة للمعقدات بحواجز دورانية صغيرة وكبيرة.



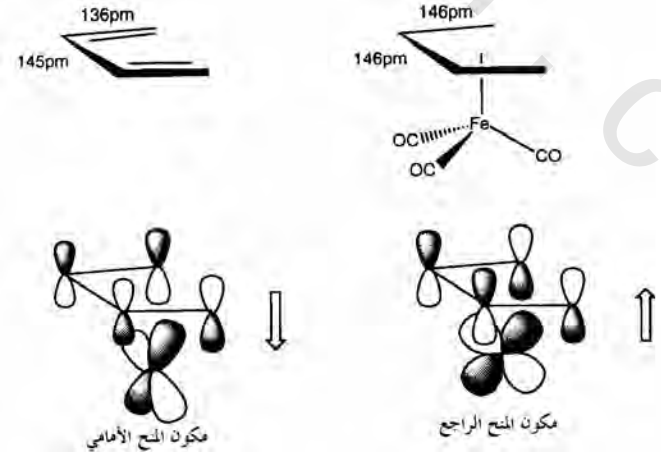
الشكل رقم (٤,٥). العلاقات بين التداخلات المدارية والحواجز الدورانية في معقدات الفلز والألكين.

إن النموذج DCD تطبيقي على مدى واسع من الليجاندات الأخرى التي لها مدارات π المانحة و π^* المستقبلة وبعض الأمثلة ذات العلاقة موضحة في الشكل رقم (٤,٦).



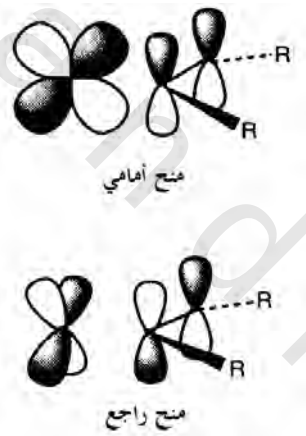
الشكل رقم (٤,٦). ليجاندات أخرى حيث يكون النموذج DCD مناسباً.

يمكن تطويره لمعالجة الخواص البنائية لمعقدات البولي ألكين . مثلاً ، ارتباط البيوتاداين تناسقياً بمعقد فلز انتقالي يؤدي لمساواة أطوال الروابط C-C ويمكن أن يفسر هذا بحدود الخواص العقدية للمدارات المانحة والمستقبلة الأساسية للداين الموضح في الشكل رقم (٤,٧).



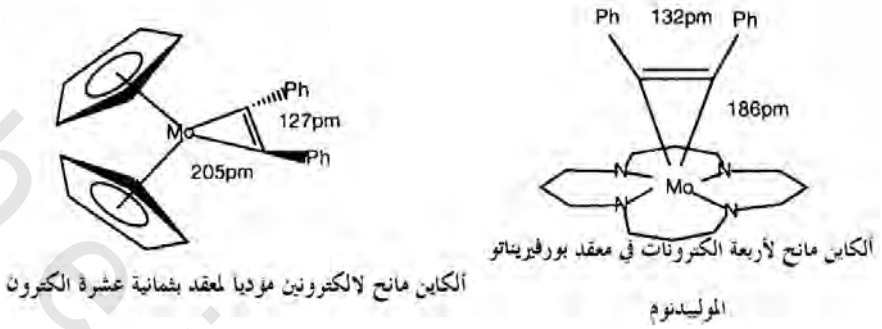
الشكل رقم (٤,٧). مكونات المنح الأمامي والراجع في معقدات فلز–بيوتاداين.

إذا كان لليجاند تماثل أسطواني، مثلاً. الألكاينات، هناك مداران π و π^* يجب الاهتمام بهما. البدائل العضوية على الألكاين تنحني بعيداً عن الفلز بنفس الطريقة التي وضعت أعلاه للألكينات ومكونات المنح الأمامي والراجع في سطح فلز -C-C- موضح في الشكل رقم (٤,٨) يتضمن تداخلات ارتباط جداً شبيهة لتلك الموصوفة أعلاه. هناك مدار π إضافي ممتلئ على سطح متعامد بإمكانه منح كثافة الكترونية لمدار فارغ على الفلز، ولكن لمكونة π^* تماثل من النوع δ بالنسبة إلى الفلز وبالتالي فإن الائتلاف ليس كبيراً بما يكفي ليؤدي إلى مكون منح راجع كبير.



الشكل رقم (٤,٨). مدارات ذرة فلز وتلك الألكين مساهمة في المنح الأمامي والراجع.

إذاً، فإن الألكاينات قادرة لتعمل إما ليجاند ذي إلكترونين في المعقدات الفلزية مهاماً كليجاند ذي أربعة الكترونات اعتماداً على ما إذا كان للفلز مدارات فارغة مناسبة متاحة. توضح الأمثلة المعروضة في الشكل رقم (٤,٩) أشكال الارتباط البديلة هذه لزوج من معقدات المليبدنوم.



الشكل رقم (٤,٩). معقدات ألكاين حيث يمكن لليجاند أن يعمل إما مانحاً لإلكترونين أو أربعة.

إن :

M. Bochmann, Organometallics 2; Complexes with Transition metal Carbon π-bonds, OUP, Oxford, 1994.

يعطي معالجة تفصيلية لهذا الموضوع.

obeikandl.com