الباب العاشر
المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الرابعة

المقدمـــــة:

سوف نتناول عناصر تحت المجموعة **B** وهي السيليكون، الجيرمانيوم، القصدير، الرصاص، الزرنيخ، الأنتمون، والبزموث، حيث إن الكيمياء العضوية لهذه العناصر، وبشكل ملحوظ السيليكون، القصدير، والزرنيخ – وبنسبة أقل كل من الجيرمانيوم والأنتمون– تُعد واسعة جدًّا، وإن بضع صور بارزة منها فقط سوف تذكر هنا.

وعمومًا فإن هذه العناصر تختلف عن تلك التي نوقشت من قبل في الأمور المهمة الآتية: روابطها مع الكربون أقل قطبية بشكل واضح في المجال **M(δ+)–C(δ-)** ، ومشتقاتها العضوية البسيطة ليس لها مدارات جزيئية فارغة ذات طاقة منخفضة، ولا تعمل كجزيئات مستقبلة للإلكترونات ولا تقترن خلال الجسور الألكيلية أو الأريلية ذات النقص – الإلكتروني.

وطبقًا لذلك فهي أقل فعالية تجاه الكواشف النيوكليوفيلية، ومعظمها لا تتأثر بالماء، وكثيرًا منها تكون مستقرة في الهواء، على الرغم من أن فعاليتها وعدم استقراريتها الحرارية تزداد بزيادة العدد الذري للعنصر، وهذا يعني زيادة في أطوال الروابط **M–C** وانخفاض قوتها.

وهناك طرق عديدة لربط مجموعات عضوية مع بعض عناصر من المجموعات الرئيسية. وإن الطرق العامة الأكثر أهمية في المعمل هي التي تستخدم مشتقات لفلزات أكثر إيجابية كهربائية، مثل: جرينيارد، أو الليثيوم العضوي، أو كواشف الألمنيوم العضوية. كما أن طرقًا صناعية ذات أهمية خاصة لتحضير مركبات السيليكون والرصاص.

إن تصنيع المركبات العضوية الفلزية على مقياس كبير يتعلق إلى حد بعيد بعناصر المجموعة الرابعة **B** . كما أن كثيرًا من مركبات السيليكون العضوية ذات الفائدة من حيث إنها تضم أنواعًا عالية الاستقرار الحراري وذات

فعالية كيميائية منخفضة، قد حُضرت على مقياس واسع في صناعة بوليمرات السيليكون.

وإن مركبات القصدير العضوية استعملت بصورة واسعة، على الرغم من أن الكميات المستخدمة تكون صغيرة جدًّا بالمقارنة (تقريبًا **0.1** من إنتاج السيليكون) وذلك للقضايا البايولوجية ولأغراض تثبيت – البوليمر وكذلك كمحفزات في عمليات البلمرة.

وعلى سبيل المثال، فإن أكاسيد وخلات ومشتقات أخرى لثلاثي ألكيل القصدير R_3SnX قد وجد لها استعمالات شاسعة كمبيدات للفطريات الزراعية، كما تُظهر أعلى فعالية لها عندما يكون المجموع الكلي لذرات الكربون في مجموعات الألكيل الثلاثة هو من **9** إلى **12** ، مهما تكون مجموعات الألكيل سواءّ متشابهة أم مختلفة.

إن ثلاثي الألكيلات R_3SnX ، وثنائي الألكيلات R_2SnX_2 قد استعملت كمواد حافظة للخشب والصبغ، في مكافحة العث، لمنع الطين في صناعة الورق، ولقتل الدودة الشريطية في الحيوانات المنزلية. ويُعد ثنائي الألكيلات محفزات في تحضير البولي يوريثانات، ومثبتات لكلوريد البولي ڤينيل أو المطاط، حيث إنها تعمل كمضادات للأكسدة وحواجز لإشعاع فوق البنفسجية وكذلك فهي فعالة تجاه نواتج التجزئة لهذه المواد ككلوريد الهيدروجين، وكذلك في الجذور الحرة أو المركبات غير المشعة والتي من ناحية أخرى قد تحدث تجزئة إضافية.

وتمتلك مركبات الرصاص العضوية استعمالات مشابهة، على الرغم من أن السوق العالمية في الوقت الحاضر تجعل منها أكبر ناتج عضوي فلزي وبالأطنان وعلى رأسها استعمال رباعي أثيل الرصاص كعامل ضد الفرقعة يضاف إلى بنزين السيارات لمنع حدوث الفرقعة داخل محركاتها.

ونجد أن المشتقات العضوية لعناصر المجموعة الخامسة **B** تجد استعمالات أقل بالمقارنة، ولمركبات الزرنيخ العضوية أهمية تاريخية حيث إنها

أول صنف من المركبات تم دراستها بصورة منظمة كعوامل كيميائية لمعالجة الأمراض. وتبين أن هذه أول الوصفات الفعالة سابقًا وحتى حديثًا في معالجة مرض الزهري، وكذلك في معالجة مرض النوم.

وعلى سبيل المثال، فإن مركبات الزرنيخ العضوية التي تطورت من خلال البحوث الكلاسيكية إلى جانب مركبات الأنتمون العضوية، مازالت تجد بعض الاستعمالات البايولوجية. على الرغم من أنها قد أبطلت تطوريًا بمواد أخرى أقل منها سميّة عمومًا.

عناصر المجموعة الرابعة (ب):

الاستقرارية والفعالية:

تكوّن جميع عناصر المجموعة الرابعة (ب) عددًا كبيرًا من المشتقات العضوية، خصوصًا من النوع R_nMX_{4-n} ، عندما **R** = ألكيل أو أريل، **M** = **Si** ، **Ge** ، **Sn** أو **Pb** ، **X** = ذرة أحادية التكافؤ أو مجموعة مثل **H** ، **OR** ، NR_2 ، هالوجين أو فلز قلوي ؛ **n** = **1** ، **2** ، **3** أو **4** .

كما أن كثيرًا من المشتقات $R_{2n+2}M_n$ أو $(R_2M)_n$ الحاوية على روابط **M–M** تُعد هي الأخرى معروفة. تختلف مركبات رباعي – الألكيلات أو – الأريلات المعوضة كليًا R_4M عن المشتقات المؤلكيلة كليًا R_3M' للمجاميع المجاورة في فعاليتها الكيميائية المنخفضة نسبيًا.

وهكذا فإن رباعي مثيل القصدير هو غير فعّال تجاه الأكسدة الرطوبة، على العكس من ثلاثي مثيل الأنديوم وثلاثي مثيل الأنتمون، اللذين يحترقان في الهواء. وفضلا عن ذلك، فإن الفعالية المنخفضة لرباعي مثيل السيليكون، التي تجعل منه مثلا لأن يجد له استعمال كمادة قياسية داخلية في قياس أطياف الرنين النووي المغناطيسي.

ولربما تتغاير مع الفعالية العالية لثلاثي مثيل الألمنيوم أو ثلاثي الفوسفين، حيث إن فعالية المركبات العضوية لعناصر المجموعة الثالثة قد تعزى بصورة رئيسية إلى مداراتها الفارغ وصفتها في استقبال الإلكترونات.

أما تلك الفعالية الملاحظة من قبل المركبات العضوية لعناصر المجموعة الخامسة ثلاثية التكافؤ فإنها تعزى إلى حد بعيد إلى صفاتها غير المشعة وإلى وجود زوج الإلكترونات غير المستعمل. وتسلك ألكيلات وأريلات عناصر المجموعة الرابعة (ب) كمركبات مشبعة.

وإن العناصر نفسها تبدي ميلا قليلا لأن توسّع تكافؤاتها أكثر من أربعة ما لم ترتبط إلى ذرات أو مجموعات ذات سالبية كهربائية قوية، مثال ذلك في الوقت الذي يعد فيه رباعي مثيل القصدير مادة غير فعّالة، فإن رباعي كلوريد القصدير يتحلل مائيًّا بسهولة، وكذلك فهو يعطي مركبات مثيل كلورو قصديرات الألمنيوم ، $(NH_4)_2SnCl_6$.

كما أن المركبات الجسرية الناقصة – إلكترونيًّا والحاوية على جسور سواءً من الهيدروجين أو المجاميع العضوية تكون غير معروفة بالنسبة لعناصر المجموعة الرابعة والخامسة، كوسائل للاقتران، مع أن أصنافًا جسرية قد تستخدم بصورة جيدة كنواتج وسطية منتقلة في تفاعلات الاستبدال.

وضمن المركبات العضوية لعناصر المجموعة الرابعة (ب)، فإن فعالية الرابطة **M–C** في المركبات R_4M تزداد تصاعديًّا من الكربون إلى الرصاص في الوقت الذي تنخفض فيه طاقة الرابطة كما أن تمدد العدد التناسقي لـ **M** يصبح أسهل بازدياد حجم العنصر وانخفاض الفرق بين مستويات الطاقة **np ، nd**.

وكذلك فإن متوسط طاقات تفكك الرابطة **M–Me** هي: (**C = 83**)، و(**Si = 70**)، و(**Ge = 59**)، و(**Sn = 52**)، و(**Pb = 36**) كيلو سعر/ مول. وإن الاستقرارية الحرارية لـ R_4M تنخفض حسب الترتيب $R_4Pb < R_4Sn < R_4Ge < R_4Si$.

كما أن الفعاليات النسبية قد وضحت بواسطة فعل الكلور على رباعي الأثيلات: Et_4C , Et_4Si يخضعان للكلورة الذرية مع الاحتفاظ بالروابط **Et–C** أو **Et–Si** ولكن Et_4Ge ينكسر بسهولة إلى $Et_3GeCl + EtCl$ ،بينما Et_4Sn يتفاعل بسرعة إلى درجة أن العناية تكون واجبة لإيقاف التفاعل عند Et_3SnCl أما Et_4Pb فيتجزء بصورة كاملة.

إن الاختلافات في استقطابيات الرابطة **M–C** يبدو أن لهـا تـأثيرًا قلـيلا على الفعاليات النسبية لـ **R_4M** ، لكنها صعبة التقدير بسبب عدم الدقة حـول المواقع النسبية للسيليكون، والجيرمانيوم، والقصدير، والرصاص في مـوازين السالبية الكهربائية.

حالات الأكسدة الأقـل في السلاسليـة:

كصورة مهمة للكيمياء العضوية لعناصر المجموعة الرابعـة (ب) هـي العدد الكبير للمشتقات المتسلـسلة، تلـك المركبـات الحاويـة علـى روابـط فلز – فلز، ومع أن روابط فلز – فلز بالطبع تكون موجودة في جميع الفلـزات نفسها، وتكون مألوفة نسبيًّا في كيمياء حالة الأكسدة الأقل لكثير مـن الفلـزات الانتقالية.

لذلك فهي نادرة في مركبات عناصر المجموعة الرئيسية الخارجـة عـن المجموعة الرابعة وباستثناءات مهمة مثل أيون الزئبقوز **As** ، **Sb** ، **Bi** وتبين أن دراسات كيميو حرارية على مشتقات المجموعة الرابعة قـد أعطـت قيمًـا متضاربة لطاقات تفكك الرابطة **M–M** ، ولكن من الواضـح أن هـذه القـيم تنخفض عند الانحدار إلى أسفل المجموعة كما تفعل الاسـتقراريات الحراريـة للمشتقات **R_6M_2** .

إن سهولة الانشقاق الكيميائي للروابط **M–M** تزداد عنـد الانحـدار إلـى أسفل المجموعة كذلك، كما أن وجود المشتقات التي تعـرف باحتوائهـا علـى روابط كهذه يزداد حسب التسلسل التالي **C > Si > Ge > Sn > Pb** .

وهكذا فإن السيليكون يكوّن متسلسلات مـن الهاليـدات صـيغتها العامـة **(Si_nX_{2n+2})**؛ (**F ، Cl = X**)، والهيدريدات صـيغتها العامـة **(Si_nH_{2n+2})** والمشتقات العضوية صيغتها العامة (**Si_nR_{2n+2}**)؛ الجيرمانيوم يكوّن بـضع هاليدات صيغتها العامة (**Ge_nR_{2n+2}**)، لكن كثيرًا من الهيدريـدات صـيغتها العامة **(Ge_nH_{2n+2})**، وألكيلات صيغتها العامة **(Ge_nX_{2n+2})**.

ويعد المركبان **Sn_2Cl_6** ، **Sn_2H_6** من هاليـدات وهيدريـدات القـصدير المتسلسلة الوحيدة التي تم تحضيرها، إلا أن كثيـرًا مـن مركبـات القـصدير

البوليمريـــة – العـــضوية الخطيـــة والحلقيـــة (Sn_nR_{2n+2}) أو $(SnR_2)_n$ تـــم تحضيرها، قسم منها معوضة جزئيًّا عن **R** بـــ **H** أو **Cl** .

أما روابط رصاص – رصاص فهي ضعيفة، كما أن بضع مركبات تحتوي على أكثر من واحد منها – المركب المقابل للنيو – بنتـــان $(Ph_3Pb)_4Pb$ هـــو المثال الأكثر تعقيدًا، والأمثلة الأخرى المعروفة هي فقط تلـــك الحاويـــة علـــى مجموعـــات عـــضوية كمجـــاميع معوضـــة ولـــيس هيـــدروجينيًّا أو هالوجينيًّا.

ويعد تأثير المجاميع المعوضة علـــى الاســـتقرارية الحراريـــة للمـــشتقات السلاسلية جدير بالملاحظة: فالاستقرارية تزداد حسب التسلسل التالي: (هاليد < هيدريد < مجموعة عضوية). والمهم أن المجاميع المعوضة التي تعمل علـــى استقرارية المركبات المتسلسلة ليست تلك التي تكوّن روابط قوية مع عناصـــر المجموعة الرابعة، بل تلك التي تدفع الإلكترونات بسهولة أكبر.

ومـــن المـــرجح أن طاقـــة الرابطـــة **M–M** فـــي المـــشتق $M(8+)[X(8-)]_3$, $[X(8-)]_3M(8+)$ تكون حساسة لحجم الشحنة الموجبـــة **+8** على **M** ، كما يبدو مقبولا في عدة حالات إذا كان انشطار الرابطة **M–M** هو مفتاح لخطوة تجزئتها، عليه ترتيب الاستقرارية يصبح أكثر فهمًا.

ونجد أنه فيما عدا المشتقات المتسلسلة فـــإن العديـــد مـــن المركبـــات ذات العلاقة مثل $R_3GeSnR'_3$ الحاوية على فلزين مختلفين من المجموعة الرابعـــة مرتبطين إلى بعضهما بصورة مباشرة، وكذلك الكيميـــاء الواســـعة للمركبـــات الحاوية على المجاميع R_3M المرتبطة بكثير من العناصر انتقالية هي في طور الاكتشاف المستمر.

وإن بعضًا مـــن هـــذه المـــشتقات، المـــشابهة شـــكليًّا للمـــشتقات (R_3C) الألكيلية، تمتلك خواص تحفيزية مفيدة في عدة تفاعلات، كتفـــاعلات البلمـــرة والهدرجة، كما أن المركبات الحاوية على الوحدات التركيبية مثـــل $Pt–SnCl_3$ تعد ذات خصوصية جديرة بالملاحظة في هذا الصدد.

وفي المشتقات المتسلسلة، تحـــتفظ عناصـــر المجموعـــة الرابعـــة بعـــدد تكافؤي مقداره أربعة على الرغم من أن العدد التأكسدي الظاهري لها يتـــراوح

من +3 في المركبات المشابهة للإيثان $R_3M{\cdot}MR_3$ إلى +2 في المركبات المشابهة للأكانات الحلقية $(R_2M)_n$.

وفي الحقيقة إن الكيمياء العضوية لجميع عناصر المجموعة الرابعة (ب) يغلب عليها العدد التكافؤي – أربعة ؛ إلاّ أن المشتقات العضوية المونمرية ثنائية التكافؤ الوحيدة لـ M(II) المحضرة هي السايكلوبنتاداييينات , $(C_5H_5)_2Pb$ $(C_5H_5)_2Sn$، التي تمتلك التراكيب الساندويشية **4.1** (الحيود الإلكتروني)، حيث إن الشكل الزاوي لها ينشأ من الزوج الإلكتروني المهم كيميوفراغيًّا كما يلي:

4.1

C—C	1·431 ± 0·009 A	C—C	1·430 ± 0·006 A
C—H	1·142 ± 0·056 A	C—H	1·105 ± 0·018 A
Sn—C	2·706 ± 0·024 A	Pb—C	2·778 ± 0·016 A
α	ca. 125°	α	135° ± 15°

ويبدو الزوج الإلكتروني في الغالب على أنه مهم تركيبيًّا في المركبات غير العضوية لـ Ge(II)، Sn(II) ، Pb(II)، كذلك حالات الأكسدة تكون بالطبع أكثر أهمية بكثير في الكيمياء غير العضوية لهذه العناصر خصوصًا القصدير والرصاص.

العدد التناسقي (Co-ordination number):

إن المجموعة التناسقية للعدد أربعة تسمح بوجود مدى واسع من المشتقات العضوية المحتملة (R_4M،R_3MX ، $R2MX_2$، RMX_3..إلخ) هذا بالإضافة إلى بساطة المناورة عند مقارنتها مع الأنواع الأخرى من المركبات العضوية الفلزية، كل ذلك أدى إلى تحضير عدد كبير جدًّا من المشتقات العضوية.

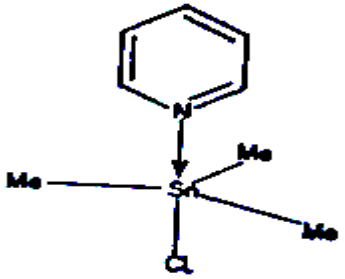
وعلى الرغم من أن العدد التناسقي – أربعة هو الصورة الواقعية لجميع مركبات السيليكون والجيرمانيوم، وأن المركبات الجسرية الناقصة – إلكترونيًّا تكون غير معروفة بالنسبة للعناصر Si، Ge ، Sn أو Pb ، إلا أن الاقتران خلال المجاميع الفعالة يؤدي إلى أعداد تناسقية أكبر من أربعة يكون مألوفًا في كيمياء القصدير العضوية والرصاص العضوية.

فعلى سبيل المثال، التركيب المثلثي الهرمي خماسي – التناسق يحدث في عدة مشتقات للمركب Me_3SnX ، من حيث إن وحدات Me_3Sn المستوية ترتبط جسريًّا بالمجاميع ذات السالبية الكهربائية X التي تكون عبارة عن F ، OH ، O_2CR أو حتى أصنافاً مثل BF_4 ، ClO_4 .

وتعد الكاتيونات غير المتناسقة R_3Sn^+ غير معروفة. والتركيب السلسلي لمركب الفلوريد Me_3SnF المتحقق بواسطة دراسة حيودات الأشعة السينية. ويعد فلوريد ثلاثي مثيل الجيرمانيوم مونمريًّا بالمقارنة، ويحتوي ثنائي فلوريد ثنائي مثيل القصدير Me_2SnF_2 في هيكله البلوري على قصدير في تركيب ثماني الوجوه. بترتيب ترانس لمجاميع المثيل فوق وأسفل كل ذرة قصدير في مستوى $(SnF_2)n$.

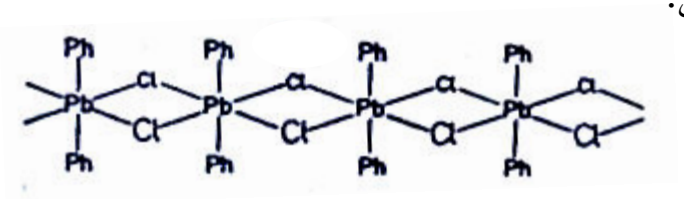
وهذا نفسه يتركب من شبكة ثنائية الأبعاد لا نهائية بعدد ذرات القصدير وذرات الفلور الجسرية الموجودة فيها. كما أنه يشبه التركيب البلوري لرباعي فلوريد القصدير، لكن بدون ذرات فلور جسرية لـ SnF_4 المستبدلة بمجاميع مثيل .

وتعد الكلوريدات Me_3SnCl ، Me_2SnCl_2 غير مقترنة لكنها متطايرة وسهلة التحلل بالماء، ربما عن طريق نواتج وسطية خماسية – التناسق H_2O ، $MenSnCl_{4-n}$ ، إلى Me_3SnOH ، $Me_2Sn(OH)_2$. ويسلك أحادي الكلوريد (على العكس من MeSn) سلوك حامض لويس ويكون نواتج مثل معقد البيريدين خماسي – التناسق كما بالشكل التالي:



ويكون للرصاص ميل ربما أعظم مما للقصدير لتوسيع عدده التناسقي أكبر من أربعة، وتحدث الخاصية الجسرية حتى في مركباته الكلوريدية. وهكذا فإن ثنائي كلوريد ثنائي فنيل الرصاص Ph_2PbCl_2 له ترتيب ثماني

السطوح من حيث إن وضع المجاميع حول كل ذرة رصاص تكون ملاحظة في الشكل التالي:



مع ترتيب مربع مستوي لذرات الكلوريد، فإن مجموعات الفنيل تشغل المواقع المحورية، وعليه فإن جميع ذرات الكلور تكون عبارة عن ذرات جسرية تربط الوحدات Ph_2Pb الخطية في سلاسل لا نهائية.

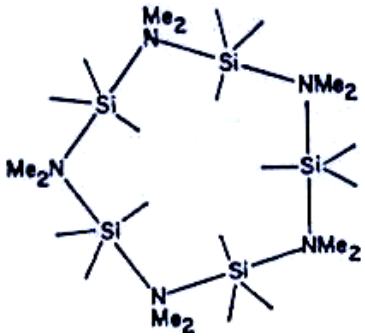
وكتوضيح للميول النسبية للجيرمانيوم والقصدير في تكوين أصناف خماسية – التناسق يكمن في التراكيب البلورية لسيانيداتها؛ ففي الهيكل البلوري لسيانيد ثلاثي مثيل الجيرمانيوم فإن جزيئاته تمتلك الشكل الهندسي المتوقع لرباعي السطوح (أ) .

إلا أن اصطفاف الجزيئات يكون على أساس السلاسل الخطية، وبالمقارنة فإن سيانيد ثلاثي مثيل القصدير يكون بوليمريًّا بتركيب مثلثي هرمي تناسقي حول القصدير (ب) **C - Sn** (أو **N**) = **2.49** أنجستروم، = **120**° **Me–Sn–Me-** .

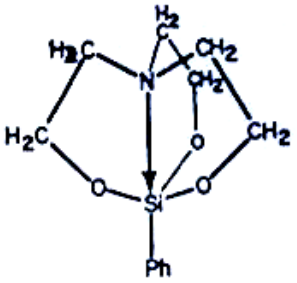
(أ) (ب)

ولقد تم مؤخرًا إثبات وجود السيليكون خماسي – التناسق في بضع مركبات له؛ **أحدهما:** هو البنتامر ثنائي مثيل أمينو السايلان، من حيث إن الوحدات SiH_3 المستوية ترتبط جسريًّا بمجاميع ثنائي مثيل أمينو المحورية في حلقة عشارية – الأعضاء المستوية تقريبًا (جـ)، والآخر هو المركب القفصي(د).

وحيث إن هناك تشويه ضئيل في ترتيب الهرم المثلثي للذرات حول السيليكون الذي يعزى إلى الشكل الهندسي لبقية ثلاثي إيثانول أمين (الزاوية **O–Si·Ph** = **79.5** $^{\circ}$). ويُعد خماسي فلورسيليكات SiF_5^- **$[(Et_3P)_2PtCl(CO)]^+$** وسداسي فلورو سيليكات **K_2SiF_6** من الأمثلة المعروفة الأخرى.



(جـ)



(د)

وفي هذه المشتقات التي فيها عدد تناسق السيليكون أكبر من أربعة فإنه قد يُستشهد بالتهجين **sp^3d** أو **sp^3d^2** لوصف الترابط برغم أن مدى استخدام مدار **d** غير محدود. وعليه فإن المدارات **d** الفارغة في عناصر المجموعة الرابعة في مشتقات **MX_4** تظهر بأنها تلعب دورًا مشابهًا لمدارات **p** الفارغة في البورانات **BX_3** .

ومن حيث إنها تمنح خواص سيجما لاستقبال الإلكترونات من قبل **MX_4** مع أنه في حالة الأصناف الألكيلية التامة **R_4M** تكون صفات حامضية لويس مهملة. وهناك نقطة أخرى في التشابه هي أن هذه المركبات تكون جاهزة في هذه الحالة الترابط – باي **(p→d)π** بين المجاميع المعوضة مثل: النيتروجين، أو الأوكسجين وعنصر من عناصر المجموعة الرابعة.

ترابط – باي مع عناصر المجموعة الرابعة (ب):

إن وجود ترابط – باي **(p→d)** المضاعف بين الذرات ذات السالبية الكهربائية كالنيتروجين، أو الأوكسجين، والسيليكون قد تم الاستدلال عليه في مركبات مختلفة عديدة عن طريق دراسة الأطياف الإلكترونية، والدراسات

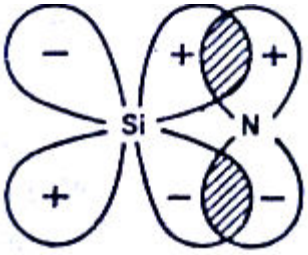
التركيبية توصي باستعمال تقنيات الأشعة تحت الحمراء والرامان وطيف الرنين النووي المغناطيسي والموجات الميكروية وحيود الأشعة السينية والإلكترون، وكذلك بواسطة دراسات التفاعلات الكيميائية.

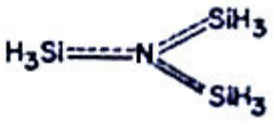
حيث إن التركيب الإلكتروني للنيتروجين المربوط مع السيليكون يمكن أن يُعد ذا خصوصية معرفة، وهكذا فإن ثلاثي سايلايل أمين $(SiH_3)_3N$ يكون ذو شكل مستوي، كما في ثلاثي بورنيل أمين $(C_6H_4O_2B)_3N$، من حيث وجود ترابط $N \rightleftharpoons B$ $(p \rightarrow p)\pi$.

وعلى العكس فإن المركب Me_3N يكون هرمي الشكل، من حيث إن الزوج الإلكتروني يكون متمركزًا على النيتروجين، ويكون الزوج الإلكتروني في النيتروجين ثلاثي – التناسق المستوي غير مستخدم في ترابط – سيجما مع السيليكون.

وقد يؤخذ بعين الاعتبار على أنه شاغل للمدار **p** الذي قد يتداخل مع مدارات **d** الفارغة الموجودة على ذرات السيليكون إلى مدى أعظم من المدى المحتمل مع مدار النيتروجين الهجين sp^3 .

ويجب التأكيد على أن الترابط المضاعف لازال ممكنًا في الجزيئات الهرمية. وعليه فإن الهيكل الهرمي لـ $(GeH_3)_3P$ كمركب مناظر للمركب $(SiH_3)_3P$ ذو الهيكل المستوي، لا نعني به أن التداخلات $(p \rightarrow d)$ π بين الجيرمانيوم والفسفور في ثلاثي جيرمايل الفوسفسين تكون مهملة بالضرورة.





كما أن الهياكل الخطية لكل من H_3SiNCO ، H_3SiNCS والأشكال الهندسية الخطية لمشتقاتها المثيلية He_3SiNCO ، He_3SiNCS تؤخذ كذلك كدلائل لترابط $N \rightleftharpoons Si$ $(p \rightarrow d)\pi$- ، وأن ترابطًا مشابهًا مع نوع $(p \rightarrow d)\pi$- يحتمل الحدوث في مركبات تحتوي على سيليكون مرتبط إلى الأوكسجين أو الفلور أو الكربون.

وعلى سبيل المثال، فإن زاوية الرابطة على الأوكسجين في $(Me_3Si)_2O$ هي 130° تقريبًا، والأطياف الإلكترونية لمشتقات القنيل والأستيل $R_3SiCH{:}CH_2$ $R_3SiCOCH_3$ تتألف هي الأخرى من ترابط C=Si المضاعف.

وهناك طريقة كيميائية لاكتشاف مدلول ترابط – باي لعناصر المجموعة الرابعة ألا وهي قياس خواص منح الإلكترونات النسبية للمركبات التي يشك في وجود ترابط كهذا بها، كالأمينات $(R_3M)_3N$.

وإن الدليل المفيد لمعرفة خواص قاعدية لويس لهذه المشتقات يكون متوفرًا بالإزاحة التي تسببها المشتقات في $\nu(C—D)$ في طيف الأشعة تحت الحمراء للديتريوكلوروفورم عندما تخلط مع $CDCl_3$، حيث إن الإزاحة تكون بسبب الروابط الهيدروجينية المتكونة C—D---N أو C—D…O .

وباستعمال هذه الإزاحة فإن مركبات ثلاثي مثيل الجيرمايل– Me_3Ge علي سبيل المثال، قد وجد بأنها تمتلك خواص منح إلكترونات أعظم من مركبات ثلاثي مثيل السايلايل – Me_3Si لكنها أقل من مركبات ثلاثي مثيل القصدير – Me_3Sn كما بالجدول التالي:

خواص منح الإلكترونات النسبية لبعض القواعد العضوية الفلزية.

$\Delta\nu(cm^{-1})$ for $\nu(C—D)$ of $CDCl_3$

القاعدة	C	Si	Ge	Sn	Pb
Me_3MNEt_2	100	64	82	90	-
$(Me_3M)_3N$	100	0	72	106	-
Me_3MOEt	29	21	38	56	-
$(Me_3M)_2O$	33	13	55	84	-
Me_3MSMe	33	29	34	36	49
$(Me_3M)_2S$	40	29	38	43	51

وبالنظر إلى الجدول السابق نرى الاختلافات في كل من التأثيرات الحثية لعناصر المجموعة الرابعة، وكذلك في سعتها لتكوين روابط **(P→d)π-** مع الأوكسجين أو النتروجين أو الكبريت، ومما تجب ملاحظته هو غياب التداخل بين **$(Me3Si)_3N$** ، **$CDCI_3$**، حيث يكون متضمناً الاستخدام الكامل لزوج الإلكترونات الموجود على ذرة النتروجين في ترابط – باي.

وذلك على العكس من **$(Me_3Sn)_3N$** القوي القاعدية، الذي يكون بشكل هرمي، حيث إذا وجد الترابط **N⇌Sn** المضاعف البتة فإنه يعمل قليلا على موازنة خواص تحرير – الإلكترونات لمجموعة ثلاثي مثيل القصدير.

وهناك نتائج كيميائية أخرى حول الترابط المضاعف للسيليكون هي تلك التي تتضمن الخاصية العالية لثلاثي مثيل السايلانول **Me_3SiOH** مقارنة بما هو عليه في حالة ثلاثي مثيل الكاربينول **Me_3COH** .

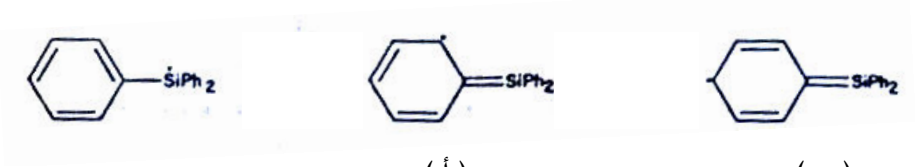
وكذلك تأثيرات تحرير إلكترونات – سيجما **(+I)** وسحب إلكترونات – باي **(-T** أو **-M)** لمجموعة ثلاثي مثيل السايلايل المربوطة مع الأنظمة الأروماتية، إضافة إلى التأثيرات التي تم تأكيدها بدراسات مستفيضة لقوى الحامض أو القاعدة أو التأثيرات الموجهة لمشتقات مناسبة.

وعلى الرغم من أهمية ترابط **(P→d)π-** الواضحة في كيمياء مركبات السيليكون العضوية، وكذلك حدوثه على نطاق محدود في كيمياء مركبات الجيرمانيوم العضوية فإنه لا توجد مركبات معروفة من حيث إن ترابط **(P—P)π-** يحدث بأهمية مع عناصر المجموعة الرابعة عدا الكربون.

إن الفرق بين العنصر الأول والعناصر التي تليه في ترتيب عناصر المجموعة يعد فرقًا نموذجيًّا، وربما يكون كنتيجة للحجم الأعظم والتداخل الأقل تأثيرًا لمدارات **P** للعناصر الأثقل.

إن إحدى النتائج الأكثر أهمية في كيمياء السيليكون العضوية هي أن السيليكونات **$(R_2SiO)_n$** تعد من البوليمرات استنادًا للسلاسل**$_n$(—Si—O—)**، ولا تعد مؤتمرات كالكيتونات.

والنتيجة المهمة الأخرى هي أن الجذور الحرة للسيليكون العضوي مثل **Ph_3Si** ، من حيث إن الترابط المضاعف **C=Si** قد يعد مصدرًا للاستقرارية كما في (أ) ،(ب) هي في الحقيقة غاية في الفعالية، حيث إن **Ph_3Si** يكون أكثر فعالية بكثير من **Ph_3C.** .

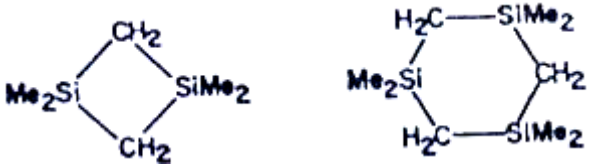


(أ) (ب)

ومن ناحية أخرى فهناك صورة مهمة للتجزؤ الحراري لمركبات السيليكون العضوية، التي تستخدم الجذور الحرة، ألا وهي العدد الكبير من النواتج التي تبدو بأنها متكونة من تفاعلات تستخدم فيها ثنائية الجذر.

وعلى سبيل المثال، فإن التحلل الحراري لرباعي مثيل السيليكون في درجة **700** ° م ولمدة دقيقة واحدة يؤدي إلى تكوين خليط معقد من الكاربو – سايلانات (مركبات تحتوي على هياكل من **-Si-CH_2-Si–**) متضمناً نسبة مهمة **(~7%)** من المركب الأصلي **$Me_3SiCH_2SiMe_3$** ذو التأثير المهم.

وكذلك بصورة مدهشة نسب كبيرة (أكبر من **10%**) من المشتقات الحلقية كالمركبين (ج) ،(د)، والتي يعتقد بأنها تتكون عن طريق ثنائي الجذر **$Me_2Si—CH_2$** . وفي الحقيقة إذا كانت ثنائية الجذر هي نواتج وسطية، فإن غزارتها الظاهرية تكون صعبة الفهم ما لم تعطِ بعض النواتج المستقرة مثل: **$Me_2Si=CH_2$** .



(ج) (د)

ونجد أن الكاربوسايلانات بهياكلها **Si—CH_2—Si** تكون منـاظرة شـكليًّا للسيليكونات التي تمتلك الهياكل **Si—O—Si** ، وعلى أية حال؛ ففي الوقت الذي تجد فيه السيليكونات استعمالات واسعة، فـإن بـوليمرات الكاربوسـايلان ذات الخواص قليلة الفائدة هي ذات طرق التحضير الأقل سهولة في السيطرة عليها، وجميعها تمنع الكاربوسايلانات من أن تجد لها استعمالات قابلة للمقارنة.

وفيما عدا طريقة التحلل الحراري الموصوفة مسبقًا فإنه يمكن تحـضيرها مباشرة من السيليكون وثنائي – أو بولي – كلورو الألكانات وذلك بواسطة إعادة الترتيب الحراري لمشتقات ثنـائي الـسايلان **(Si—Si—C→Si—C—Si)** ، وأيضًا بواسطة سحب الهالجين من كلورو مثيل السايلانات، كما يلي:

$$ClSiMe_2CH_2Cl \xrightarrow{Mg} (Me_2SiCH_2)_2 \xrightarrow[catalyst]{Pt} (Me_2SiCH_2)_n$$

طـــــرق التحضيـــــر:

إن الطرق الأكثر ملائمة لـربط مجموعـات عـضوية مـع الـسيليكون والجيرمانيوم والقصدير والرصاص في المعمل هي تلك التي تستخدم كواشـف من كل من جرينيارد، وبعض مركبات الليثيوم العضوية أو مركبات الألمنيـوم العضوية. أما في الصناعة فإن فعل هاليد ألكيلي أو أريلي علـى سـبيكة مـن عنصر من عناصر المجموعة الرابعة ونحاس أو صوديوم أو مغنيـسيوم هـي عادة الطريقة الأكثر اقتصادية.

ونجد أن تحضير مركبات السيليكون العضوية في الصناعة، مهمة وكـذلك فإن تحضير رباعي مثيل – ورباعي أثيل الرصاص فـي الـصناعة لغـرض استعمالها بصورة رئيسية كمواد مانعة للفرقعة عند إضافتها إلى بنزين السيارات يتم عمومًا باستخدام التفاعل بين كلوريد المثيل أو الأثيل وسبيكة من الرصاص – صوديوم كما يلي:

$$4EtCl + 4NaPb \longrightarrow Et_4Pb + 3Pb + 4NaCl$$

وبعد إضافة الماء إلى التفاعل فإن الناتج يفصل بالتقطير البخاري كما أن الرصاص الفلزي يعاد تحويله إلى **NaPb** ثانية وهكذا يتم تدوير العملية، وإن الحاجة للتدوير تكمن في توفير كمية كبيرة من الرصاص وهذه بدورها صورة غير مرغوب بها في عمليات التحضير، كما أن السبائك الغنية بالصوديوم كما في **Na_4Pb** لا تتفاعل بصورة مقنعة.

كما أن تحويل نصف الرصاص تقريبًا في المواد المتفاعلة إلى **Et_4Pb** يمكن أن يتحقق في التفاعلات بين **Et_3Al ,PbO ، PbS ، $Pb(OAc)_2$** أو **$PbSO_4$** ، لكن الطريقة الوحيدة الأخرى المستعملة صناعيًّا هي التي تستخدم التحليل الكهربائي لمحلول من كاشف جرينيارد باستعمال أنود من الرصاص وكاثود خامل كما يلي:

$$4RMgX + Pb \longrightarrow R_4Pb + 2Mg + 2MgX_2$$

ويمكن الحصول على مركبات القصدير العضوية وذلك بواسطة التفاعلات بين سبائك من الصوديوم / قصدير أو مغنيسيوم / قصدير وهاليدات الألكيل، بواسطة الطرق الإلكتروليتية، وذلك باستعمال أنودات من القصدير، وكذلك بواسطة فعل كواشف عضوية لفلزات الليثيوم أو المغنيسيوم أو الألمنيوم على رباعي كلوريد القصدير.

وعندما تستعمل طريقة كاشف جرينيارد فإنه يمكن تخفيف شدة التفاعل بإذابة الهاليد في البنزين أو الطولوين. وإن زيادة من كاشف جرينيارد يجب أن تتوفر لخفض تكوين **R_2SnCl_2 , R_3SnCl** ، وعلى أية حال، فقد تزاح هذه المواد وذلك برجّ المحلول الأيثري لها مع محلول مائي كحولي لـ **KF** الذي يرسب **R_2SnF_2 , R_3SnF** .

وأيضًا بإضافة الأمونيا الجافة التي ترسب نواتج من **$R_3SnCl,2NH_3$**، وعندما تستعمل كواشف الألمنيوم العضوية فإن معقدات من **$R_2SnCl_2,AlCl_3$** أو **$R_3SnCl,AlCl$** تتكون والتي بدورها تعيق عملية الألكيلة الإضافية للقصدير.

ويمكن تجنب هذه التعقيدات بواسطة إضافة أصناف من مواد مانحة للإلكترونات (**NaCl ، R_2O ، R_3N**) التي تتعقد مع هاليد الألمنيوم حال تكونه، تاركةً هاليدات القصدير الألكيلية بشكل حرّ لتمكنها من تفاعلات إضافية تؤدي إلى مرحلة رباعي – الألكيل كما يلي:

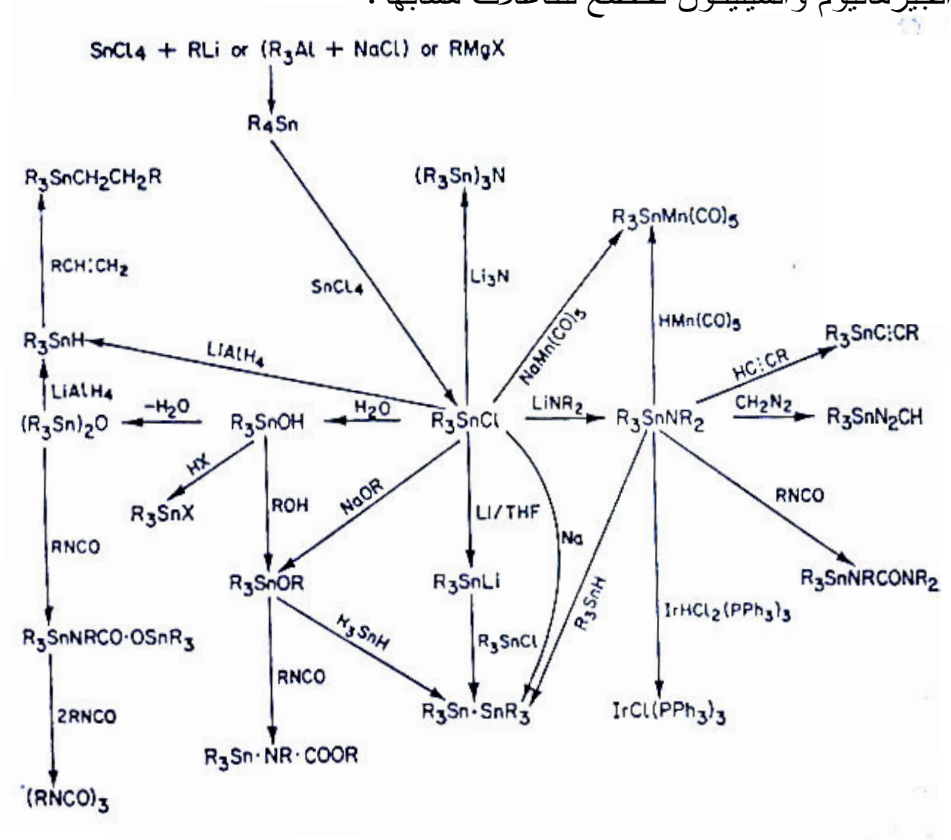
$$4R_3Al + 4NaCl + 3SnCl_4 \longrightarrow 3R_4Sn + 4NaAlCl_4$$

ونجد أن هاليدات القصدير العضوية R_nSnX_{4-n} التي تعد نـــواتج وســـطية ثمينة في تحضير العديد من مركبات القصدير العضوية، ويمكن الحصول عليها ليس من **Sn, RX** أو **Sn / Na** في درجة **300-200**° م فحسب، بل كذلك عـــن طريق تفاعلات الاستبدال بين R_4Sn , SnX_4 .

وتُعد تفاعلات الاستبدال هذه تفاعلات تدريجيـــة، وعليـــه فإنهـــا تـــسمح بتكوين أحادي – ثنائي – أو ثلاثي – الألكيلات كما يلي:

$$R_4Sn + SnCl_4 \xrightarrow[0\text{-}20^\circ]{\text{rapid}} R_3SnCl + RSnCl_3 \xrightarrow[180^\circ]{\text{slow}} 2R_2SnCl_2$$

كما أن المدى الواسع للمشتقات والتي يمكن تحضيرها من الهاليـــدات قـــد وضحت (لمشتقات ثلاثي الألكيـــل) فـــي المخطـــط الآتـــي. وإن هاليـــدات الجيرمانيوم والسيليكون تخضع لتفاعلات مشابهة.



تفاعلات المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الرابعة (ب):

(أ) تفاعلات تستخدم انشقاق الرابطة M – C :

إن الاستقطابية المنخفضة لرابطة فلز – كربون في المشتقات العضوية لعناصر المجموعة الرابعة (ب) تجعل منها مركبات أقل فعالية وعمومًا أقل فائدة لعملية ألكيلة هاليدات الفلز من مشتقات كهذه لعناصر أكثر إيجابية كهربائية كما في **$R_3Al.$ ، RMgX ، RLi**.

وطبقًا لذلك فإن بضع تفاعلات تكون معروفة نسبيًّا من حيث إن مجموعات عضوية تكون ذات فائدة في الانتقال من السيليكون أو الجيرمانيوم إلى عنصر آخر، أما مركبات القصدير العضوية فإنها تجد استعمالات أكثر، بسبب ضعف الرابطة **Sn-C** النسبي (**50** كيلو سعر / مول تقريبًا) الموازي لاستقطابيتها المنخفضة.

وكمثال على استعمال مشتقات السيليكون الألكيلية لتحضير مركب عضوي فلزي آخر هو في تحضير ثنائي كلوريد الجاليوم المثيلي **$(MeGaCl_2)_2$** من ثلاثي كلوريد الجاليوم، **$(Me_3Si)_2O$** أو **$Me_4Si.$** . كما أن رباعي مثيل الجرمانيوم ورباعي مثيل القصدير يتفاعلان بصورة مشابهة، وتزداد سهولة التفاعل تصاعديًّا من السيليكون نحو القصدير كما يلي:

$$Me_4M+GaCl_3 \longrightarrow MeGaCl_2+Me_3MCl\ (M = Si, Ge\ or\ Sn)$$

ونجد أن لمركبات القصدير العضوية خصوصية مفيدة في هكذا أغراض كتحضير ثنيل الليثيوم (من **PhLi + vinyl $_4Sn$**)، كلوريدات البورون الفنيلية (من **$4BCl_3$ + lor2 Ph_4Sn**)، ومشتقات الفلوروكاربون مثل ما يلي:

$$Me_3SnCF_3 \xrightarrow{BF_3} Me_3SnCF_3,BF_3 \xrightarrow{KF} Me_3SnF + K^+[CF_3BF_3]^-$$

وقد يحدث انشقاق للرابطة **M—C** بسهولة بالغة إذا كان للمجموعة العضوية مجاميعًا معوضة ذات سالبية كهربائية، على أن هذه المجاميع تسهل فصل المجموعة بشكل R^- خلال الهجوم النيوكليوفيلي على الفلز.

وتعد فعاليات سايلانات الألكيل الألفا – بيتا – وچاما – هالوجينية أمثلة على ذلك، برغم أن الألكيلات بيتا – التعويض تكون فعالة بصورة غير اعتيادية. وعليه فإن مجموعات المثيل الحاوية على الكلور تكون سهلة الإزاحة تمامًا من السيليكون بواسطة القواعد مثل OH^- أو NR_2^- .

تزداد الفعالية حسب الترتيب $CH_2Cl<CHCl_2<CCl_3$. كما أن انشقاق مجموعات البيتا – كلورو ألكيل غالبًا ما يحدث بسهولة بالغة، وعلى سبيل المثال، عندما تجرى محاولة تقطير مركبات تحتوي على هذه المجاميع، أو بفعل القلويات كما يلي:

$$Et_3SiCH_2CH_2Cl + OH^- \longrightarrow R_3SiOH + Cl^- + CH_2{:}CH_2 \uparrow$$

وكذلك فإن مركبات الچاما – كلورو تعطي حلقات من البروبان الحلقي كما يلي:

$$R_3SiCH_2CH_2CH_2Cl + OH^- \longrightarrow R_3SiOH + Cl^- + \overbrace{CH_2CH_2CH_2} \uparrow$$

(ب) تفاعلات الروابط M–H ، M–O ، M–N

إن الفعالية النسبية للرابطة **M–C** في ألكيلات وأريلات عناصر المجموعة الرابعة تسمح للمجاميع العضوية بأن تستعمل كمجاميع " مانعة " لتشغل التكافؤات الفائضة، وهكذا فهي تثبت وتبسط كيمياء مشتقات الهيدريد والكوكسي أو الأمينو.

وتعد مشتقات ثلاثي الألكيل أو ثلاثي الأريل R_3MH ، R_3MOR أو R_3MNR_2 عادة مواد أكثر ملائمة بكثير من MH_4 ، $M(OR)_4$ أو $M(NR_2)_4$ للعمل بها، لأسباب تعود للاستقرارية الحرارية، والذوبان، والفعالية.

كما أن الاستقراريات الحرارية لهيدريدات أحد العناصر المعنية على سبيل المثال، تزداد حسب الترتيب $R_3MH > R_2MH_2 > RMH_3 > MH_4$ حيث إن إدخال المواد المتأثرة غير المشعة بين رابطة **M–H** , **M–O** أو **M–N** للأنواع R_3MH ، R_3MOR أو R_3MNR_2 يمكن أن تنهي التفاعل، أما رباعي الهيدريدات، – الكوكسيدات أو – الأميدات فإنها تعطي مزيجات معقدة من النواتج.

ومن المحتمل أن تمتلك جميع هيدريدات السيليكون، الجيرمانيوم، القصدير والرصاص استقطابية ضئيلة **M(δ+)–H(δ-),** ، وبناء على ذلك يمكن إضافتها إلى المجاميع الفعّالة غير المشبعة المستقطبية بسلوكية مشابهة لهيدريدات البورون.

على أية حال، فإن الاستقطابية تكون حساسة لخواص تحرير – أو سلب – الإلكترونات للمجاميع الأخرى المرتبطة مع الفلز، وكذلك فهي حساسة لطبيعة استقطابية المذيب.

وقد بينت دراسات واسعة على هيدريدات السيليكون والقصدير بأن هذه المركبات قابلة للإضافة إلى مواد غير مشبعة بعدة ميكانيكات مختلفة، وهي عادة بواسطة الانشطار غير المتجانس للرابطة **M(δ+)–H(δ-)** ، وكذلك بواسطة الانشطار المتجانس إلى جذور وأحيانًا كما لو كانت مستقطبة –**M(δ-)H(δ+)** .

وتستعمل هذه الهيدريدات أحيانًا لتحضير هيدريدات عناصر أخرى، وخصوصًا تلك الهيدريدات التي قد تثبت فعاليتها تجاه الكواشف أو المذيبات المستقطبة، وعليه فإنه عند تفاعل ثلاثي مثيل السايلان مع ثلاثي كلوريد الجاليوم يتكون هيدريد ثنائي كلوريد الجاليوم وثلاثي مثيل كلورو السايلان كما يلي:

$$Me_3SiH + GaCl_3 \longrightarrow {}^1/_2(HGaCl_2)_2 + Me_3SiCl$$

كما أن الناتج الثانوي **Me_3SiCl** هو مادة متطايرة بصورة كافية بحيث تتقطر من مزيج التفاعل بدون أية صعوبة، وإن تفاعلات لمشتقات مختلفة لثلاثي مثيل السايلايل **Me_3SiX** ، وخصوصًا عندما تكون **H = X** ، **NR_2** ، **OR** ، **SR** أو شبيه الهاليد، مع الكلوريدات أو البروميدات التساهمية هي عادة طرق ملائمة لتحضير مثل هذه المشتقات لعناصر أخرى، مثل ما يلي:

$$3Me_3SiHPh + PBr_3 \longrightarrow 3Me_3SiBr + P(NHPh)_3$$

ويضاف هيدريدات القصدير العضوية إلى الألكينات والألكاينات بواسطة ميكانيكيتي الاستقطاب والجذور، وغالبًا ما تكون منسجمة مع الشروط. وعندما يجرى مثل هذه الإضافات بين ثنائي الأينات (الدايينات **dienes**) وثنائي

الهيدريدات R_2SnH فإنها تؤدي إلى بوليمرات تحتوي على القصدير المنـدمج في العمود الفقري للبوليمر كما يلي:

$$CH_2{:}CH{\cdot}R{\cdot}CH{:}CH_2 + R'_2SnH_2 \longrightarrow (-R_2SnCH_2{\cdot}R{\cdot}CH_2CH_2-)_n$$

إن نواتج إضافة هيدريدات القصدير إلى مجموعات مثـل C=O أو C=N تكون حاويـة علـى قـصدير مربـوط إلـى ذرة مختلفـة، وتكـون نفـسها (النواتج) مستعدة للتفاعل مع جزيئة أخرى من هيدريدات القـصدير، مكونـة روابط قصدير – قصدير أي كما يلي:

$$PhNCO + 2Ph_3SnH \longrightarrow PhNHCHO + (Ph_3Sn)_2$$

ونجد أن موادًا مـن $(R_2Sn)_n$ يمكـن أن تنـتج مـن تفـاعلات ثنـائي الهيدريدات R_2SnH_2 . وإن السيطرة المناسبة على مثل هذه التفاعلات سمحت لها لأن تستعمل كطرق لمشتقات عضوية حاوية على أعداد أكبـر مـن ذرات القصدير، مثل ما يلي :

$$2R_3SnN(Ph)CHO + R'_2SnH_2 \longrightarrow R_3SnSnR'_2SnR_3 + 2PhNHCHO$$

إن عمليات التكثيف بين ثنـائي الهيدريـدات وثنـائي الأميـدات تعطـي مركبات حلقية للقصدير $(R_2Sn)_n$ ($n = 6$ ، 7 ، 8 أو 9) كما يلي:

$$Et_2SnH_2 + Et_2Sn(Net_2)_2 \longrightarrow 2/n(Et_2Sn)_n + 2Et_2NH$$

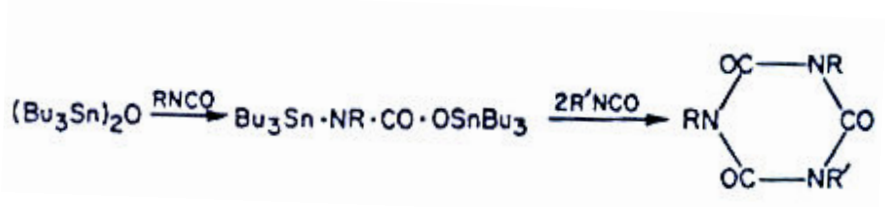
وبالإمكان تطوير هذه الطريقة في تكوين روابط بين القصدير والعناصـر الانتقالية باستعمال R_3SnNMe_2 ومعقد لهيدريد فلزي كما يلي:

$$Me_3SnNMe_2 + \pi\text{-}C_5H_5W(CO)_3H \longrightarrow \pi\text{-}C_5H_5W(CO)_3SnMe3 + Me_2NH$$

وهناك طرقًا أخرى تستعمل حذف هاليد الفلـز مـن Sn–Cl , Na–M أو من Sn–-Li/Na , Cl–-M مثل ما يلي:

$$Ph_3SnCl + NaMn(CO)_5 \longrightarrow Ph_3SnMn(CO)_5 + NaCl$$

كما إن أكاسيد القصدير العضوية إضافة إلى مشتقات الكوكسي والأمينو تكون قابلة للإضافة إلى مختلف المواد غير المشبعة بضمنها الأيزوسيانات، والألديهيدات وثاني أوكسيد الكاربون، وقد تكون النواتج نفسها قابلة لتفاعلات أخرى، لذلك فإن التفاعل قد يستعمل لتكوين أوليجومرات لمركب غير مشبع، مثل ما يلي:



وهناك أمثلة إضافية حول تعدد استعمالات مشتقات الأمينو R_3SnNMe_2 ككواشف في تحضير المركبات العضوية الفلزية تشتمل على استعمالها في تحضير السايكلوبنتاداييينيدات أو الأستيليدات الفعالة كما يلي :

$$R_3SnNMe_2 + HC{:}CR' \longrightarrow R_3SnC{:}CR' + Me_2NH\uparrow$$

واستعمالها ككواشف ساحبة للهيدروهالوجين كما يلي:

$$IrHCl_2(PPh_3)_3 + Me_3SnNMe_2 \longrightarrow IrCl(PPh_3)_3 + Me_3SnCl, NHMe_2$$

السيليكونات: Silicones :

إن أكثر مركبات السيليكون أهمية هي بوليمرات السيليكون، حيث إنها تأتي بالمرتبة الثانية بعد مركبات الرصاص العضوية، ولو أن مقياس إنتاج مركبات الألمنيوم العضوية – نظرًا لكثرة المركبات العضوية للألومنيوم – يبدو أنه يعادل إنتاج السيليكونات.

إن المثال الأكثر نموذجية لبوليمر السيليكون هو " زيت السيليكون المثيلي " $Me_3Si(OSiMe_2)_nOSiMe_3$ ، حيث إن **n** قد تتراوح بين **20** إلى **500** اعتمادًا على اللزوجة المطلوبة، كما أن زيوت السيليكون المثيلي الحالية محسوبة على أنها نصف الإنتاج من بوليمرات السيليكون.

ونجد أن البقية تشتمل على الراتنجات والمطاطيات، التي تجد لها استعمالات بدرجات حرارة أعظم بكثير من تلك التي تستعمل فيها المطاطيات الهيدروكاربونية.

كما أن بوليمرات السيليكون قد تم صنعها لشئون عديدة قبل أن تصبح نواتج تستخدم في الصناعة، وأن التطور الصناعي لهذه المواد بدأ فقط عندما نشأت الحاجة لصنع ناتج ذي خواص أبعد من تلك المواد الناتجة من مواد متوفرة دومًا، وهو يساعد كثيرًا بالتغيير المنسجم لمبادئ البلمرة.

ونرى أن الحاجة في هذا المشهد الخاص تدعو لتطوير مادة عازلة للكهربائية التي يمكن أن تتركب مع ألياف الزجاج التي ستقاوم فعليًّا درجات الحرارة الأعلى من تلك التي تقاومها البوليمرات العضوية المعروفة في ذلك الوقت.

ولما كانت البوليمرات العضوية عمومًا تنتج الكربون كنتيجة للتحطم الحراري، ولما كان الكربون موصلا للكهربائية فإن تحطم البوليمر العضوي المستعمل كعازل كهربائي يؤدي إلى وضع سريع التلف.

وعلى أية حال، فإن البوليمرات السيليكونية النموذجية تكون مرتبة على أساس سلسلة أو شبكة من السيليكون – أوكسجين وتميل لأن تتجزأ حراريًّا أو بالأكسدة إلى السيليكا وإلى نواتج متطايرة ذات أوزان جزيئية منخفضة، وكذلك يمكنها الهروب بسهولة من جانب التحطم.

إن أول ناتج سيليكوني بمقياس كبير كان الشحم الذي يستعمل في طلاء شمعات قدح الطائرات، حينما تكون الحاجة قائمة لاستقرارية حرارية عالية وكذلك لغياب تكوين الكربون في حالة حدوث القفز الوميضي.

ولقد وجد مؤخرًا أن للبوليمرات السيليكونية خواص أخرى، هي التي تكوّن الآن الأساسيات لمعظم الإنتاج الحالي. وهذه الخواص هي: **أولا:** معاملات اللزوجة ذات درجة الحرارة المنخفضة بصورة غير اعتيادية، **وثانيًا:** مدى من التأثيرات السطحية.

وعلى وجه التقريب فإن جميع البوليمرات السيليكونية تكون مصنوعة من نواتج يحصل عليها من التحلل المائي لكلوريدات السيليكون العضوية R_nSiCl_{4-n} من حيث إن **R** تكون في الغالب مجموعة مثيل، وفي بعض الأحيان تكون مجموعة ڤنيل أو هيدروجين.

وقد تدخل مجموعات أخرى في البوليمر النهائي لأغراض خاصة، وإلى حد بعيد فإن أعظم نسبة للكلوروسايلان كنواتج وسطية تشتمل على Me_2SiCl_2، ثم الذي يليه هو $MeSiCl_3$ (للراتنجات)، ثم $MeHSiCl_2$ لتثبيت الروابط المستعرضة.

وهناك كذلك لربط جزيئات أخرى، وهو Ph_2SiCl_2 ، $PhSiCl_3$ (للراتنجات) و Me_3SiCl (بكمية صغيرة نسبيًّا لغرض إنهاء بوليمر الثنائي مثيل سيلوكسي).

وحيث إن أساسيات كيمياء السيليكون العضوية تم شرحها مستعملين ألكيلة $SiCl_4$ بواسطة ألكيلات الخارصين ومؤخرًا بواسطة كواشف جرينيارد، فإن التطور الصناعي لبوليمرات السيليكون يكون مدعاة للحث على اختراع طرق أخرى جديدة للتحضير بأقل تكلفة.

العملية المباشرة للمثيل كلوروسايلانات:

إن " العملية المباشرة " من حيث إن كلوريد المثيل يتفاعل مع خليط من مسحوق السيليكون والنحاس تحت درجة **280-300**°م، وإن التفاعل الرئيسي يكون مصحوبًا بتكوين كميات صغيرة من نواتج أخرى عمومًا تكون مفيدة كما يلي:

$$2MeCl + Si \longrightarrow Me_2SiCl_2$$

إن التركيب النموذجي للناتج الخام (بالوزن %) هو ما يلي: **8=Me_2SiCl_2 ، 80=$MeSiCl_3$، 3=Me_3SiCl_2 ، 3=Me_3SiCl، 1=$SiCl_4$** ثنائي سايلانات مختلفة = 5 ، كما أن هذه العملية التي تعطي توزيعًا مرضيًا للنواتج في الكثير حيث النسب المطلوبة لعموم نموذج صناعة السيليكون.

ولقد اعتقد طويلا أن التفاعل يستخدم التكوين الانتقالي لمثيل النحاس، متبوعًا بمهاجمة جذور المثيل الناتجة عن الكلوريدات التحتانية للسيليكون كما يلي:

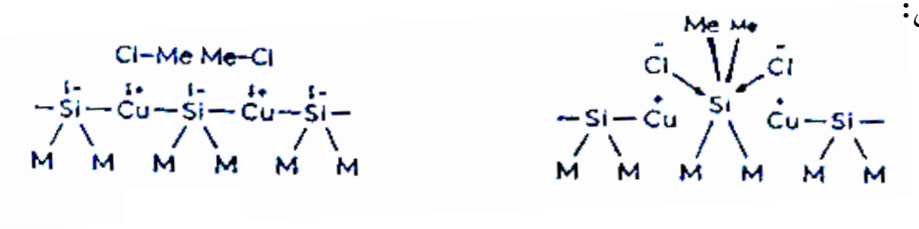
$$2Cu+MeCl \longrightarrow CuCl+MeCu$$

$$MeCu \longrightarrow Cu+Me^{\cdot}$$

$$Si+CuCl \longrightarrow \text{Silicon subchlorides}+Cu$$

$$\text{Silicon subchlorides}+Me^{\cdot} \longrightarrow \text{methylchlorosilanes}$$

ولقد تبين من دراسة واسعة حديثة للعملية أنه لا إضافة مصادر لجذور المثيل ولا إضافة كاسحات جذور لها تأثير مهم. وأن فعالية الطور الصلب تكون سبيكة النحاس – سيليكون من حيث إن النحاس يكون مشحوناً بالشحنة الموجبة مقارنة بالسيليكون، وهكذا فإن كلوريد المثيل سوف يمتص كما بالمركب (أ) كما يلي:



(أ) (ب)

ونجد أن المرحلة المحددة للتفاعل يعتقد بأنها إزاحة نيوكليوفيلية بواسطة كلوريد الروابط بين السيليكون والفلز التحتاني (ب) مؤدية إلى الممتز كيميائيًّا Me_2SiCl_2 ومن ثم إلى ناتج حر.

إن أهمية الشحنات النسبية على السيليكون والفلز الآخر الموجود تكون ملاحظة بواسطة سلوك سيليسيدات الكالسيوم والكروم والحديد من حيث إن السيليكون في هذه المركبات يكون على التعاقب: عالي السالبية جدًّا، متعادل تقريبًا وموجب.

إن تفاعل سيليسيد الكالسيوم مع كلوريد المثيل يعطي Me_3SiCl في الغالب حيث إن الشحنة الموجبة الكبيرة على الكالسيوم تؤدي إلى جمع أكثر من ذرة كلور واحد في كل مرة. وعليه يعطي أرجحية للمثيل على السيليكون.

إن سيليسيد الكروم يعطي كل من Me_2SiCl_2 و $MeSiCl_3$ بكميات متقاربة، وإن سيليسيد الحديد حيث إن الادمصاص الأولى سوف يملك الكلور على السيليكون ويعطي $MeSiCl_3$ بصورة رئيسية.

التحلل المائي لمثيل كلوروسايلانات:

إن هذا يجري بسهولة ولحد الاكتمال عمومًا؛ لأن طاقة الرابطة **Si—O** حوالي **120** كيلو سعر/مول في بوليمرات السايلوكسان تزيد بكثير عن طاقة الرابطة **Si—CI** حوالي **85-90** كيلو سعر /مول).

وإن الأمور الرئيسية التي تحدد طبيعة النواتج هي (أ) عدم تكون الروابط المزدوجة **Si=O** فرضًا بسبب الافتقار إلى تداخل **Si(3p) —O(2p)** وكذلك بسبب الاستقرارية العالية لروابط **Si—O** ، (ب) ميل **SiOH** ≡ إلى لفظ الماء مكونًا ≡ **Si—O— Si** ≡ .

كما أن طاقات الرابطة لروابط الكاربونيل تقع عمومًا في المدى **175-160** كيلو سعر/مول. أو ضعف (أو أكثر) طاقة الروابط المفردة **C – O** كما أن تكوين **C=O** > **H_2O** من **$C(OH)_2$** < عليه يكون متميزًا اعتياديًّا على خلفيات كل من الإنثالي والإنتروبي، كما أن طاقات الرابطة تتغير من مركب إلى آخر .

ولكن إذا أخذ أحدهما النهاية السفلى للمدى **(106-121)** لـ **Si—O** لذلك فإن طاقة الرابطة **Si=O** سوف تكون أكثر من **210** كيلو سعر/مول لتكوين **Si=O** > من **$Si(OH)_2$** لكي تكون متعادلة حراريًّا، وإن هكذا قيمة تقترب من تلك التابعة للرابطة الثلاثية بين عناصر الصف الأول (**$266,N_2$** كيلو سعر/مول) وهي بعيدة الاحتمال جدًّا.

وإن السبب في التكثيف: **$2 \equiv SiOH \rightarrow \equiv Si{\cdot}O{\cdot}Si \equiv + H_2O$**

أو : **$nR_2Si(OH)_2 \longrightarrow (-R_2SiO-)_n + nH_2O$**

هو غير واضح تمامًا. أما عن السايلانولات فممكن في الحقيقة تحضيرها، وهي متغيرة جدًّا في سهولة لفظها للماء في العملية التي تحفز بالحوامض وبالقواعد .

وعن مجال استقرارية السايلانولات يكون عمومًا على النحو الآتي: (أحادي > ثنائي > ثلاثي الأولات وفنيل السايلانولات > مثيل السايلانولات)

ومن المحتمل أن يعزى لبعض المدى إلى فروقات طاقة الرابطة في **SiOH** . **SiOSi** بين مركب وآخر.

ونجد أن التحلل المائي لثلاثي مثيل كلورو السايلان يعطي سداسي مثيل ثنائي السابلوكسان، وأن تكثيف الناتج الوسطي (ثلاثي مثيل السايلانول) يكون كما يلي:

$$Me_3SiCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- + Me_3SiOH$$

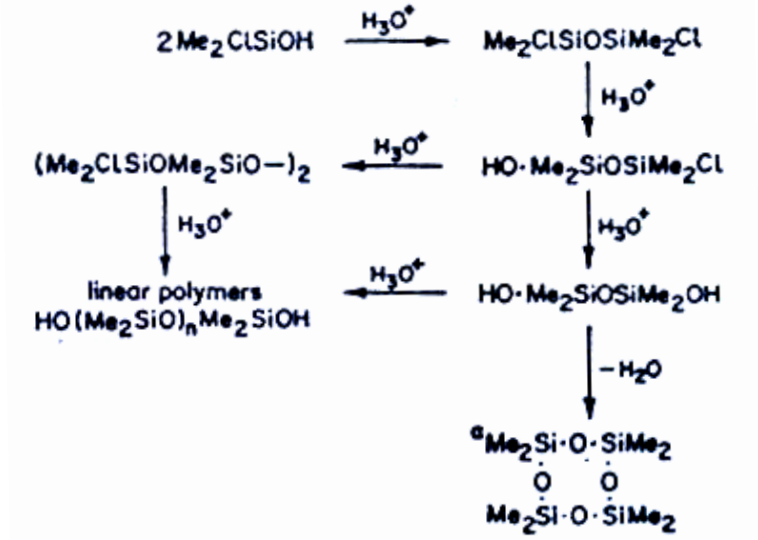
$$2Me_3SiOH \xrightarrow{H^+} Me_3SiOSiMe_3 + H_2O$$

ويكون هذا الناتج الوسطي محفزًا بواسطة محلول الحامض، كما يستعمل السايلوكسان للسيطرة على طول سلسلة بوليمرات ثنائي مثيل السايلوكسي.

ونجد أن التحلل المائي لثنائي مثيل ثنائي كلوروالسايلان يكون بالطبع أكثر تعقيدًا ويعطي مدى واسعًا من النواتج. ولقد تبين أن الخطوة الأولى هي كما يلي:

$$Me_2SiCl_2 + H_2O \longrightarrow Me_2ClSiOH$$

i`I hgo',m تكون متبوعة بعدة تفاعلات إضافية أخرى، مثل ما يلي:



[n]The ring is puckered, but the SiOSi angkes are quite large, 142° .

ومن الطبيعي فإن مزيج من أوليجومرات حلقية (الممثلة " بالتترامر الحلقي " في أعلاه) وخطية يحصل عليه، والأخيرة تكون حاوية بين ثلاث إلى تسع مجموعات من ثنائي مثيل السايلوكسان **(Me_2SiO)** في كل وحدة.

وبما أنه يمكن تحويل الميثانول بسهولة إلى كلوريد المثيل، لذلك فإن الكلور المستخدم في عملية السيليكون يمكن أن يُجعل بصورة بحيث تمكنه من الدوران، وعليه فإن العملية تصبح أكثر فاعلية :

$$2MeOH + Si \longrightarrow \frac{1}{n}(Me_2SiO)_n + H_2O$$

زيـــوت السيليكـــون :

وهذه تتكون عندما يكون الناتج الخام للتحلل المائي المذكور في أعلاه مصنوعًا لإخضاعه لعملية بلمرة إضافية باستعمال الحامض أو القاعدة كمحفز، وفي عملية " الاتزان " هذه تتكثف الأوليجومرات طرفية – الهيدروكسي مع لفظ الماء.

وإن الأوليجومرات الحلقية تنفتح وكذلك تنتج بوليمرات طويلة السلسلة، وقد يحدد معدل طول السلسلة بإضافة كميات مضبوطة بدقة من سداسي مثيل ثنائي السايلوكسان كما يلي:

$$X(-Me_2SiO-)_n + Me_3SiOSiMe_3 \longrightarrow Me_3SiO(-Me_2SiO-)_{nx}SiMe_3$$

وعليه فإن البوليمرات التي تم الحصول عليها لا تمتلك جميعها نفس الطول في السلسلة، ويكون هناك توزيع جاوسي حول المعدل، وعندما تكون البوليمرات ذات أطوال سلسلة قصيرة نسبيًّا غير مرغوب بها في استعمالات عديدة فإنها تزاح بالتقطير بعد فصل محفز الاتزان.

ومن المحتمل، فإن أحسن خاصية معروفة لزيوت مثيل السيليكون هي أن تكون ذات معامل لزوجة بدرجة حرارة منخفضة واعتياديًّا يكون هذا ثلثًا واحدًا إلى ربع واحد من ذلك الزيت الهيدروكاربوني ذي اللزوجة المشابهة.

كما يعتقد أن معامل درجة الحرارة المنخفضة لزيوت السيليكون يعزى إلى عاملين؛ أولهما: هو الدوران الحر لمجاميع المثيل حول السيليكون المصحوب بالمرونة العالية لسلسلة السايلوكسان مؤديًا إلى مسافات بين الجزيئات أكثر اتساعًا وقوى بين الجزيئات تتوافق بين الجزيئات أقل من المسافات والقوى الاعتيادية.

يشتمل معامل درجة الحرارة المنخفضة للزوجة على قوى منخفضة بين الجزيئات، ومسافات كبيرة بين الجزيئات تتوافق هي الأخرى مع الدرجة العالية الملحوظة لقابلية انضغاط زيوت السيليكون، وكذلك مع قابليات تطايرها العالية نسبيًّا.

كذلك فإن العامل الآخر الذي يعتقد بأن له دورًا مهمًا هو ميل البوليمر لتكوين ملفات حلزونية من حيث إن التداخل الكهروستاتيكي بين روابط **SiO** المستقطبة كثيرًا ما يكون من النوع الذي من ضمن الجزيئات **(intra-)** بدلا من بين الجزيئات **(inter-molecular)** .

كما أن زيادة درجة الحرارة سوف تسبب انحلالا تدريجيًّا للحلزونات مع زيادة في قوى ما بين الجزيئات وبصورة جزئية يؤدي إلى موازنة التأثير الاعتيادي لدرجة الحرارة على اللزوجة. وهذه تشبه إلى حد ما استعمال البولي أيزوبيوتين وبعض البوليمرات الأخرى لبرهنة خصائص اللزوجة – درجة الحرارة للزيوت الزلقة.

ومن المعروف أن البوليمر يميل نحو الشكل الكروي في درجات الحرارة المنخفضة وينحل عند ارتفاع درجة الحرارة. ومن المصادفة أن بوليمرات "السايل مثيلين" أو الكاربوسايلان **(—Me_2SiCH_2-)$_n$** تمتلك خصائص لزوجة مشابهة إلى تلك التي تمتلكها الزيوت الهيدروكاربونية.

ومع أن خواص اللزوجة تكون معروفة جيدًا، إلا أن التأثيرات السطحية للسيليكونات تكون أكثر أهمية إلى حد بعيد. وحوالي نصف مجموع إنتاج السيليكون يكون على شكل زيوت تستعمل لحساب تأثيرات سطحية مختلفة. حيث إنه من المعلوم أن السيليكونات تكون مكلفة نسبيًّا.

ولحسن الحظ فإن كثيرًا من التأثير السطحي يمكن الحصول عليه من وزن معلوم من البوليمر. كما أن جميع هذه التأثيرات تعود في الأساس إلى توفر كل من روابط **SiO** عالية الاستقطاب ومجاميع هيدروكاربونية غير مستقطبة في نفس البوليمر .

وعندما تعامل الأنسجة بزيوت السيليكون فإنها تبدو كأن سلاسل البوليمر توجه نفسها مع المجاميع المستقطبة بشكل قريب جدًّا من الألياف حتى تعطي هيدروكاربون؛ ولهذا السبب فإنها تعطي جزءًا خارجيًّا طاردًا – للماء.

ونجد أن الألياف المعاملة بالسيليكون ليست موادًّا طاردة للماء فحسب بل تقاوم الأصباغ الحاملة – للماء كذلك، وأن وجود بعض مجموعات **MeSiH** (بدلا من **Me_2Si**) في الزيت لها أفضلية؛ لأنها تسمح بتكوين الروابط – العرضية التي ترسي البوليمر على الألياف وتعطي مادة نهائية، مقاومة – للماء .

إن القريب إلى درجة التطابق هي الاستعمالات الواسعة جدًّا والناتجة من الخواص غير – اللاصقة الممنوحة على السطوح بواسطة معالجة سيليكونية مناسبة. وإن الورقة المعاملة يمكنها بسهولة أن تنسلخ بعيدًا عن غطاء الجدار الملبس بالمادة اللاصقة مثلا.

كما أن الجزء الأعظم يكون في الاستعمال المدهش لزيت السيليكون كمزلق للشمع، حيث إن زيوت المثيل لا تذوب في الشمع لكنها تكون ممتصة على سطح دقائق الشمع. ويمكن مثلا إزالة المعلقات المائية للشمع الحاوي على **4** إلى **10%** سيليكون من فوق الأرضيات أو الأثاث أو السيارات، بجهد أقل من الجهد اللازم عند استعمال الشمع بدون المزلق السيليكوني.

المطاطيات السيليكونية:

إن المطاط عمومًا هو: عبارة عن بوليمرات ذات أطوال سلسلة طويلة حيث هناك روابط– عرضية أحيانًا، وهذه تؤدي إلى درجة عالية من التشوه تحت إجهاد، لكن بدون أي انسياب.

إن التمهيد في زيادة نسب الروابط – المستعرضة فيما عدا المفضل منها أي الذي يتغير من نظام إلى آخر يؤدي إلى تقليل خواص شبيه – المطاط وزيادة الصلابة التي تقود في النهاية إلى مواد راتنجية قاسية.

إن المطلوب الأصلي لصنع مطاط سيليكوني هو في توفير بوليمر خطي $(R_2SiO)_{n.1}$ ذي طول سلسلة أطول من تلك السائدة لأي نواتج زيت سيليكوني. وهذا يمكن عمله فقط بواسطة السيطرة الصارمة جدًّا لنسبة المجاميع التي تنهي – السلسلة مثل: Me_3SiO .

واعتياديًّا فإن Me_2SiCl_2 ذو خصوصية الدرجة العالية من النقاوة يكون متحللا مائيًّا، أو أن التترامر الحلقي $(Me_2SiO)_4$ يكون معزولا ومنقى بعناية. وهذا في أية حال يكون متبوعًا بخطوة توازن **KOH** بضمنها إضافة كمية مضبوطة من $Me_3SiOSiMe_3$ بوحدة الدقيقة .

وإن النتيجة هي بوليمر منتهي بـ -Me_3Si وتقريبًا بطول **6000-7000** وحدة من وحدات السايلوكسي. وإن السلاسل الأقصر تعطي مطاطيات من النوع الناعم والملتصق.

إن هذا الصمغ عالي البوليمر يكون مخلوطًا مع كل من عامل الربط – المستعرض وحشوة ممثلة في السيليكا المطحونة بشكل ناعم جدًّا أو الكربون. وإن الروابط – المستعرضة تكون مثبتة بالتسخين بعد أن يكون المزيج قد تكون بالشكل المرغوب به بعمليات تشبه التدحرج. والانبثاق أو التقولب.

وعليه فإن الروابط – المستعرضة تكون عمومًا منتجة بواسطة استعمال مصادر للجذور كالبيروكسيدات، ثم إن طرقًا أخرى تكون في بعض الأحيان مستعملة بضمنها استبدال بضع مجموعات مثيل في صمغ السايلوكسان بمجموعة الفنيل الأكثر فعالية.

إن لمطاطيات السيليكون خواص مختلفة تمامًا بحيث لا يمكن مجازاتها مع مطاطيات أخرى، وهذه تبرر الأسعار الباهظة نسبيًّا لمطاطيات السيليكون، كما أن مرونتها عند درجات الحرارة المنخفضة (حتى إلى درجة حرارة **80°** م).

والفائدة من بقائها حية عند درجة + **250°** م التي هي أفضل من تلك التابعة للمطاطيات الهيدروكاربونية بـ **50-100** مرة تقريبًا، حيث تجعل منها مطاطيات ملائمة جدًّا لعدة استعمالات هندسية، خصوصًا تلك المتعلقة بصناعة الطائرات، كما أن خمولها الكيميائي يجعل منها موادًا ذات استعمالات بايولوجية متعددة .

راتنجات السيليكون:

إن البوليمرات القاسية المنتجة بواسطة التحلل المائي للمركب R_2SiCl_2 الممزوج مع كمية جوهرية من $RSiCl_3$ ومن ثم مربوط – عرضيًّا بصورة واسعة. قد استعملت بصورة رئيسية لعمل مواد عازلة للكهربائية عمومًا كنسيج – زجاجي صفائحي. كذلك لها استعمالات أساسية بحساب التأثيرات السطحية، أي كعلاج لطرد الماء في عمليات البناء، وكذلك في إضفاء خواص طويلة العمر، وسهلة – التنظيف نسبيًّا لمعدات التجفيف المستعملة في الصناعات الغذائية.

ونجد أن النسبة العالية جدًّا للمركب $RSiCl_3$ في مزيج $R2SiCl_2$—$RSiCl_3$ تعطي نواتج هشة أو قابلة للتفتت سهلة التحلل المائي وغير قابلة للاستعمال عمليًّا، وأن موادًا مفيدة يحصل عليها عندما تكون نسبة **R:Si** تتراوح بين المدى **1.2 – 1:1.6** .

كما أن النهاية المنخفضة من المدى **(1.2)** تعطي نواتج أكثر ارتفاعًا في الترابط – المستعرض، قاسية وزجاجية، وأن النهاية العظمى من المدى **(1.6)** يعطي مواد أكثر مرونة ومطاطية.

إن الراتنجات تكون من بين العدد الصغير من السيليكونات من حيث أفضليتها في امتلاكها بعض المجاميع الهيدروكاربونية إضافة إلى المثيل المربوط مع السيليكون، حيث إن البوليمرات المصاحبة المصنوعة من مزيجات من المثيل وفنيل كلور السايلانات لها خواص أفضل في عدة وجوه من تلك المشتقة من $Me2SiCl_2$, $MeSiCl_3$. فقط.

ويمكن تحضير فنيل كلورو السايلانات بعملية مباشرة، وذلك من السيليكون والكلورو بنزين باستعمال محفز من النحاس أو الفضة، إلاّ أن حصيلة التفاعل تكون غير جيدة مقارنة بما هو عليه في حالة تحضير مثيل كلورو السايلانات .

وإن الاختبارات الأخرى هي أريلة المركب **$SiCl_4$,** بواسطة كاشف جرينيارد أو فنيل الصوديوم، وكذلك التفاعل بين البنزين ومع **H_2SiCl_2** أو **$HSiCl_3$** بوجود البلاتين أو البيروكسيد كمحفزات. وإن النواتج الوسطية المطلوبة تكون مصنوعة من سبيكة السيليكون – نحاس (أو – حديد) و**HCl:** كما يلي:

$$Si+HCl \longrightarrow H_2SiCl_2+HSiCl_3+SiCl_4$$

$$HSiCl_3+C_6H_6 \longrightarrow PhSiCl_3+H_3$$

إن الراتنجات تكون عادة مصنوعة في مرحلتين أو أكثر، وذلك بتحلل مزيج مثيل وفنيل – كلورو السايلان مائيًّا أولا، وذلك باستعمال مزيج من الماء والطولوين. وإن الناتج يكون أوليجومرا ذا وزن جزيئي منخفض نسبيًّا وببضع روابط – مستعرضة.

كما يكون ذائبًا في الطولوين، وفي هذه المرحلة فإنه يمكن غسله بمذيب خالي من الكلوريد. وبعد تبخير كمية كبيرة من الطولوين فإنه يمكن استعمال البوليمر اللزج من هذه المرحلة بصورة نموذجية لتشرب الأنسجة – الزجاجية، ثم يتم اكتمال البلمرة بالتسخين، وأخيرًا تحت ضغط في درجة حرارة **250.**

نواتج سيليكونية متنوعة:

إن معظم أصحاب معامل السيليكون المهمين يبيعون أكثر من **100** ناتج سيليكوني مختلف، وإن استعمالات هذه النواتج تغطي مساحة واسعة جدًّا. وهنا يوجد مجال لذكر استعمالين آخرين فقط؛ **الأول:** هو في استعمال زيوت أو مستحلبات السيليكون في منع الرغوة المتكونة في العمليات الصناعية المتعددة، **والاستعمال الآخر:** هو في استعمال البوليمرات المصاحبة الحاوية على السيليكون كمواد خافضة للشد السطحي.

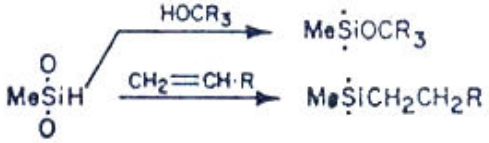
ونجد أنها في صناعة رغوات البولي يوريثان من ثنائي – الأيزوسيانات، بولي أيثرات الإيثلين أو البروبيلين، وكمية قليلة من الماء. وما لم يضاف عامل ذو فاعلية سطحية " خافض للشد السطحي " ملائم، فإن رغوات البولي يورثان تميل لأن تتقوض قبل أن تكتمل عملية البلمرة.

وإن أحد أفضل أنواع المواد الخافضة للشد السطحي هو البولي سايلوكسان المربوط مع البولي أيثرات:

$$Me_3SiOSiMe(OSiMe_2)_xOSiMe(OSiMe_2)_yOSiMe(OSiMe_2)_zOSiMe_3$$
$$\quad R^{\cdot} \qquad\qquad R^{\cdot} \qquad\qquad R^{\cdot}$$

R = ethylene/propylene oxide polymer

ونجد أن البلمرة المصاحبة للمركبين $MeHSiCl_2$ ، Me_2SiCl_2 ، باستعمال $Me_3SiOSiMe_3$ للسيطرة على طول السلسلة تعطي بوليمرًا من حيث إن هناك مجموعات من **SiH** في محل **SiMe** هنا وهناك على طول السلسلة. إن هذه المجاميع (**SiH**) تجهز نفسها جيدًا لارتباط السلاسل الجانبية نموذجيًّا بواسطة التفاعلات:



ونرى أن كلا التفاعلين يحتاجان إلى محفزات كمركبات القصدير الثنائي التكافؤ أو البلاتين. ولبعض الأغراض فإن سلسلة سايلوكسان واحدة يمكن أن تُربط إلى سلسلة أخرى باستعمال تكثيف **SiH/SiOH** في صناعة المواد الخافضة للشد السطحي.

وكذلك فإن مجموعة الهيدروكسي أو القنيل الضرورية في الصناعة

تكون مربوطة إلى نهاية سلسلة البولي أيثر. إن طريقة القنيل التي تثبت رابطة **SiC** جديدة، تعطي ناتجًا أكثر استقرارًا تجاه التحلل المائي؛ لأن الروابط **SiOC** تكون على درجات متغيرة في الاستجابة للتحلل المائي.

وبالرغم من أنه وجد له حتى الآن استعمال صناعي قليل، فإن ما يسمى " المعجون الارتدادي" جدير بالذكر فقط إذا كان على حساب القيمة المسليّة له، فهو يصنع بتسخين زيت السيليكون المثيلي إلى درجة **200°**م تقريبًا. مع حوالي **5%** من وزنه أوكسيد البوريك وحشوة خاملة.

ونجد أنه ينساب ببطء تحت الوزن الذي يملكه لكنه يرتد جيدًا عندما يصنع بشكل كرة وترمى على سطح قاسي، كما وأن نفخة قوية عليه يمكن أن تمزق الكرة المصنوعة من المعجون الارتدادي.

* * *

" الأسئلـــــة "

1- اكتب مذكرات علمية وافية عن المركبات العضوية الفلزية للخارصين.
2- تكلم بالتفصيل عن المركبات العضوية الفلزية للرصاص.
3- تكلم بإيضاح عن المركبات العضوية الفلزية للزرنيخ.
4- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل ما يأتي:
أ- الاسقرارية والفاعلية للمركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الرابعة (ب).
ب- تأثير الكلور علي الفاعلية لكل من: Et_4Si , Et_4C .
ج- حالات الأكسدة فـر المركبـات التـي تحتـوي علـى رابطـة فلز – فلز.
د- متسلسلات هاليدات السليكون العضوية.
هـ- التكافؤ في المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الرابعة (ب).
5- تكلم بالتفصيل عن العدد التنافسي فـي المـشتقات العـضوية الفلزيـة للمجموعة الرابعة (ب).
6- بين بالتفصيل مركبات الجيرمانيوم والقـصدير العـضوية خماسـية – التناسق.
7- اشرح شرحًا وافيًا الترابط بـاي بـين النتـروجين أو الأكـسجين أو السيليكون والمركبات العضوية. موضحًا ذلك بالرسم والمعادلات.
8- اذكر طرق تحضير مركبات العضوية الفلزية للسيليكون والجيرمـانيوم والقصدير والرصاص.
9- اذكر بالتفصيل مركبات هاليدات القصدير العضوية وطرق الحـصول عليها.
10- اكتب مذكرات تفصيلية مستعينًا بالمعادلات عن كل مما يأتي:
أ- تفاعلات الروابط $M-O$ ، $M-N$ ، $M-H$.
ب- تفاعلات انشقاق الرابطة $M-C$.
11- اكتب مقالا علميًّا عن مركبات السيلكون العضوية التي تـستخدم فـي البلمرة.
12- اشرح شرحًا وافيًا العملية المباشرة للميثل كلوروسايلانات.
13- تكلم بالتفصيل عن التحلل المائي لمثيل كلورسايلانات.
14- بين كيف يمكن الحصول على المطـاط مـن مركبـات الـسيليكون العضوية.
15- بين بالتفصيل عملية الحصول على راتجنات السيكيلون العضوية مـع ذكر بعض أنواع أخرى سيليكونية.