

الباب الحادي عشر

المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الخامسة

أنواع المركبات:

إن كلا من الزرنيخ والأنتيمون والبيزموت تكوّن مشتقات عضوية من حيث إن عدد تناسقها يكون ثلاثة (مثل R_3As) وأربعة (مثل $R_4Sb^+X^-$) وخمسة (مثل R_5Bi) وستة في حالة خاصة لعنصر الأنتيمون ($LiSbPh_6$) وإن أعداد التناسق الرباعية والخماسية تكون أقل شيوعاً في حالة البيزموت مما هو عليه في حالة الأنتيمون أو الزرنيخ.

ونجد أنه فيما عدا المساحة الواسعة لثلاثي - الألكيلات والأريلات R_3M ، التي تمتلك تراكيب هرمية، فإن كلا من الزرنيخ والأنتيمون يكوّنان هاليدات عضوية في حالات الأكسدة $+5$ (R_nMX_{5-n} حيث $n = 1, 2, 3$ أو 4) و $+3$ (RMX_2 و R_2MX).

وهناك مشتقات أوكسجينية مختلفة بضمنها أماض الأرسونيك $RAso(OH)_2$ والأرسينيك الضعيفة $R_2AsO.OH$ ، وأماض الستايونيك $RSbo(OH)_2$ والستايينيك $R_2Sbo.OH$ ، والأوكسيدات MO_3 ، $(R_2M)_2O$ ، $(RMO)_n$. كما أن البيزموت يكوّن هاليدات مشابهة لكن فيما بين مشتقاته الأوكسجينية فإنه لا يوجد أماض مقابلة.

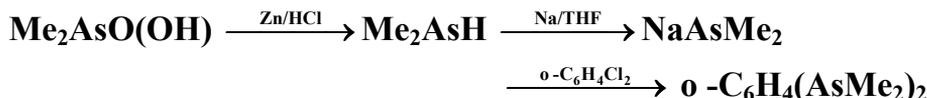
كما أن الهيدريدات العضوية الوحيدة للزرنيخ والأنتيمون والبيزموت هي مشتقات لـ $M(III)$ ، RMH_2 ، R_2MH وتكون متطايرة مواداً غير مستقرة إلى درجة كبيرة، حيث إن مركبات الأنتيمون والبيزموت عموماً تتجزأ بدرجة حرارة المحيط.

وإن مشتقات عضوية عديدة لفلز قلوي للزرنيخ تكون هي الأخرى معروفة، بضمنها الأنواع مثل: $RAsM$ ، $RAso(M)As(M)R$ ، $RAsoM_2$ ، R_2AsM . وقد تم تحضير عدد من مشتقات الأنتيمون والبيزموت المناظرة للنوع الأول وتشتمل على: Ph_2BNa ، $(Bu_2Sb)_2Mg$ ، Bu_2SbLi .

خاصية منح أو استقبال (الإلكترونات) والترابط المتعدد:

وكما في الفسفور فإن الزرنيخ يبدي خواص واضحة في منح أو استقبال الإلكترونات في مركبات من النوع R_3As ، حيث يكون هذا أكثر وضوحاً مع العناصر الانتقالية، مثل: البلاتين الذي له القابلية على تكوين روابط $(d \rightarrow d)\pi^-$ المزدوجة.

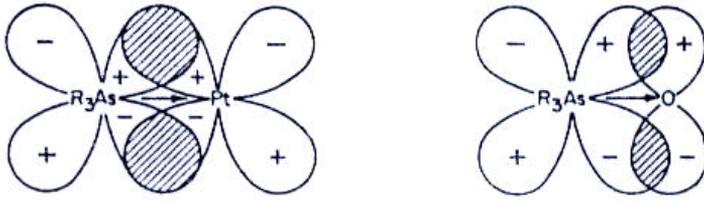
كما أن ثنائي الزرنيخات المخليبية التي تستقطب بسهولة كما في أورثو - فنيلين بس (ثنائي مثيل الزرنيخ) $o-C_6H_4(AsMe_2)_2$ ، تكون معقدات مستقرة خصوصاً مع كثير من العناصر الانتقالية. وإن المثال المستشهد به (“diars”) قد استعمل على نطاق واسع كليجاند وهو يحضر بسهولة من حامض الكاكوديليك، $Me_2AsO(OH)$ ، مثل ما يأتي:



ونجد أن مشتقات الأنتمون R_3Sb لها خواص واضحة في منح أو استقبال الإلكترونات في مركبات من النوع R_3Bi تعد عوامل ضعيفة جداً في تكوين المعقدات. وإن هذه القابلية لمشتقات الزرنيخ والأنتمون في تكوين روابط - باي مع مستقبلات مناسبة تكون مقارنة لقابلية عناصر المجموعة الرابعة (ب) لتكوين روابط - باي مع عناصر كالنيتروجين والأكسجين.

وتكون كذلك جليّة بوجود الأوكسيدات $R_3M:O$ والتوسيل إيمينات $R_3M:NSO_2C_6H_4Me$ ، أو كواشف ويتيك (Wittig) $R_3M:CR'_2$ كأصناف موميرية من حيث إن عناصر الأكسجين أو النيتروجين أو الكربون فيها تكون متعددة - الترابط مع عنصر من عناصر المجموعة الخامسة.

كما أن الترابط $As = O$ المتعدد يكون كذلك مؤشراً بزاوية الرابطة $As-O$ في الأوكسيد $(Ph_2As)_2O$ ويجب التأكيد على أنه في جميع هذه الحالات يؤخذ عنصر المجموعة الرئيسية بعين الاعتبار على أنه يستعمل مدار d فارغ مناسب.

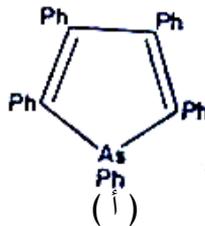


وكما هو الحال مع عناصر المجموعة الرابعة (ب) فإن عناصر الزرنيخ والأنتيمون والبزموت تبدي ميلا قليلا في تكوين روابط مضاعفة باستعمال مدارات p لها، وعليه فإن الأكاسيد $RAsO$ تكون بوليميرية، حاوية على جسور من $As-O-As$ ، وليست مونمرات من $R-As=O$.

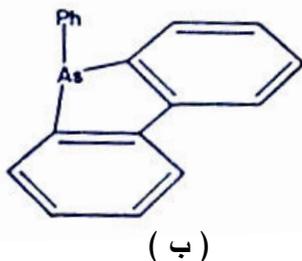
وبالرغم من أن كثيرا من كيمياء الزرنيخ العضوية قد تطورت قبل أن تزداد القيمة العلمية لأهمية حالة الاقتران لهذه المركبات فهي ما تزال أحيانا تعامل على أنها مونمرية.

وإن صنفًا آخر من المركبات التي غالبًا ما تشير كما لو أن الترابط $(p-p)\pi$ يكون موجودًا هو بنزينات الزرنيخ، $(RAs)_n$ ، التي كثيرا ما تكتب بالشكل $RAs=AsR$ لكنها في الحقيقة عبارة عن أوليجومرات عالية وبروابط $As-As$ المفردة.

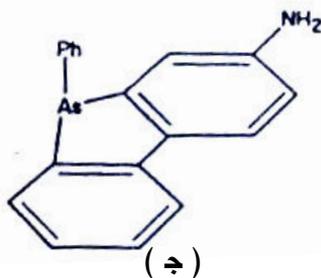
وعندما تكون ذرات الزرنيخ الثلاثي - التناسق متحدة في نظام حلقي غير مشبع، كما في حلقة الأرسول خماسية - الأعضاء (أ) (قابلة للتخصير من $LiPhC : CPh.Cph : CPhLi + PhAsCl_2$). فإن ترابط $(p \rightarrow p)\pi$ بين الزرنيخ (إذا كان ثلاثي التناسق) والكربون سوف يسمح بعدم تمركز (انتشار) الزوج الإلكتروني (الموجود على الزرنيخ) في نظام باي - الإلكتروني للحلقة.



وهذا النظام الذي سوف يكتسب الخاصة الأروماتية بهذه الوسيلة (مقارنة مع مشتقات السايكلوبنتا دايينيد $C_5H_5^-$ أو البيرول C_4H_4NH) وعمومًا، فإن الأرسولات ليست أروماتية، إن التركيب البلوري لـ 9 - فنيل - 9 - أرسافلورين (ب) على سبيل المثال، يبين أن الزرنيخ يكون هرمي التناسق مع مجموعة الفنيل المعوضة المستقرة في مستوى يكون عمودياً على مستوى بقية الجزيئة.



كما أن استقرارية الزرنيخ الهرمي تكون كما لو تسمح بالتفريق إلى أيزومرات بصرية للأرسافلورينات المعوضة غير المتناظرة، كما في المشتق 2 - أمينو (ج) .



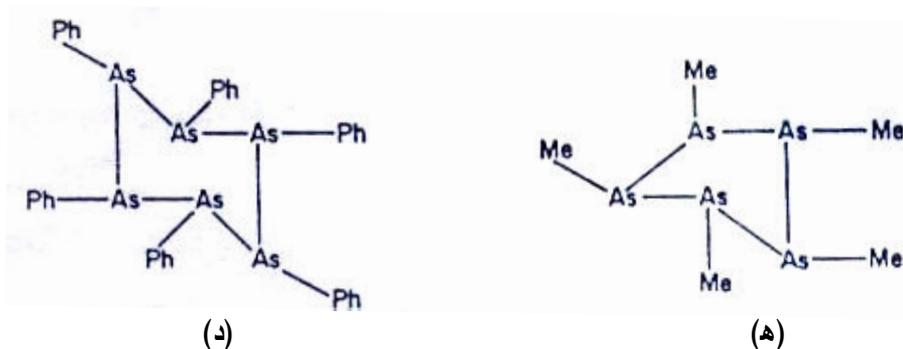
ونجد أن عناصر كل من الزرنيخ والأنتيمون والبيزموت يمكن أن تعمل كمستقبلات للإلكترونات عندما ترتبط بالهالوجينات. ومرة أخرى، فإن الافتراض يكون في استعمال مدارات d الفارغة هنا. وكمثال مفيد لخاصية استقبال الإلكترونات الضعيفة من قبل الزرنيخ الحاوي على مجموعة معوضة واحدة فقط ذات سالبية كهربائية، يتمثل بالمركب سانو ثنائي مثيل الزرنيخ البلوري، Me_2AsCN .

ويكون ذلك من حيث إن الجزيئات الهرمية تكون مصطفة بشكل يسمح بوجود ذرة نيتروجين من جزيئة بالقرب من ذرة زرنيخ من جزيئة مجاورة ($As-N$ المسافة بين الجزيئات تكون 3.18 أنجستروم، مقارنة مع مجموع أنصاف أقطار فاندرفالز المساوية إلى 3.5 أنجستروم. قارن كذلك التركيبين Me_3GeCN ، Me_3SnCN .

السلاسلية:

تعد روابط فلز - فلز صورة لعدة مركبات عضوية للزرنيخ. وعلى سبيل المثال، فإن أول هذه المركبات هو عبارة عن سائل " الكاكوديل" شديد الالتهاب في الهواء والذي ظهر مؤخراً بأنه رباعي مثيل ثنائي الزرنيخ $Me_2As.AsMe_2$.

إن العديد من المركبات التي عرفت بأنها عوامل مفيدة في معالجة الأمراض، هي مشتقات لبنزين الزرنيخ $(PhAs)_6$. حيث إن تركيب المركب الأصل ظهر حديثاً كأساس لحلقة As_6 الكرسية - الشكل (د) . بينما ظهر بأن ميثان الزرنيخ $(MeAs)_5$ هو بنتامر بشكل حلقي As_5 مجعد (هـ).



ونجد أن قوى روابط فلز - فلز تتخفض وذلك بالانخفاض إلى أسفل المجموعة الخامسة (ب)، لذلك فإن روابط $Sb-Sb$ تكون ضعيفة وتكون روابط $Bi-Bi$ حتى أضعف.

وإن مشتقات ثنائي الأنتمون $R_2Sb.SbR_2$ المعروفة تملك - كما تملك مشتقات البزموت المناظرة - المركب رباعي مثيل ثنائي البزموت (فقط) غير المستقر تماماً وربما تملك مشتق رباعي الفينيل أيضاً.

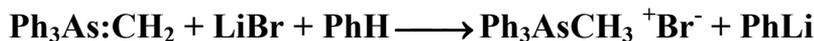
أملاح الأمونيوم:

إن عناصر الزرنيخ والأنتيمون والبيزموت جميعها تكون الأملاح $R_4M^+X^-$ المقابلة للأملاح الأمونيوم والفسفونيوم، المعروفة بأملاح الأرسونيوم (الزرنخيونيوم) والستايبونيوم (الأنتمونيوم) والبيزموثونيوم على التوالي.

وإن استقراريتها الحرارية وسهولة تحضيرها تنخفض بشكل ملحوظ من الزرنيخ إلى البيزموت. بالرغم من أن ثلاثي مثيل البيزموت لا يضيف أيوديد المثل، وأن ثلاثي مثيل الأنتيمون (Me_3Sb) يتحد معه في المحلول البارد مكوناً $Me_4Sb^+I^-$.

بينما يتفاعل كل من Me_3P ، Me_3As تصاعدياً بسرعة أكبر. ويمكن حتى تحضير أيوديد رباعي مثيل الزرنخيونيوم بصورة مباشرة، وذلك من تفاعل الزرنيخ مع أيوديد المثل. بينما لا يستطيع ثلاثي أريل - الزرنخات - والأنتيمونات من أن يأخذ أيوديدات الأريل.

إلا أنه يمكن تحضير أملاح رباعي - الأريل $Ar_4M^+X^-$ وذلك بفعل كواشف جرينيارد على الأوكسيدات Ar_3AsO أو Ar_3SbO أو الهاليدات Ar_3MX_2 . كما أن مشتقات مختلطة مثل: $Ph_3AsMe^+Br^-$ يمكن تحضيرها بصورة مشابهة، وهذه الأخيرة تعطي مع فنيل - الليثيوم المركب ثلاثي فنيل - زرنيخ المثيلين كما يلي:



ونجد أن للأملاح الزرنخيونيوم والأنتمونيوم خواص منسجمة وتركيبها الأيوني. وإن هيدروكسيداتها تعتبر قاعدية قوية كما هو الحال في هيدروكسيدات الأمونيوم الرباعية. كما تم التأكد من التراكيب رباعية الوجوه لكاتيوناتها وذلك بواسطة تحليل الأشعة - السينية.

ومن ضمن أملاح البيزموثونيوم القليلة المعروفة فإن رباعي فنيل البورات $Ph_4Bi^+BPh_4^-$ (المحضر من تفاعل Ph_5Bi مع Ph_3B) هو الأكثر استقراراً من بين هذه الأملاح. وتخسر الهاليدات مركب الهالوبنزين بسهولة، كما يلي:



وعلى العكس من الأملاح أحادية الهاليد $\text{R}_4\text{M}^+\text{X}^-$ فإن ثنائياته R_3SbX_2 , R_3AsX_2 والمحضرة من تفاعل R_3M مع X_2 ، تُعد مشتقات تساهمية ذات زرنِيخ وأنتمون خماسي - التناسق وذات ترتيب مستوي لمجاميع R حول Sb , As . ويبقى التناسق - الخماسي لهذه الهاليدات عند وجودها في المحاليل المائية.

حيث يعتقد وبالاستناد إلى أطياف رامان المستحصلة لها بأنها تحتوي على الكاتيونات $[\text{R}_3\text{M}(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ أو $[\text{R}_3\text{M}(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$ وليس R_3MOH^+ أو $[\text{R}_3\text{MOMR}_3]^{2+}$ (قارن مع $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]^+$).

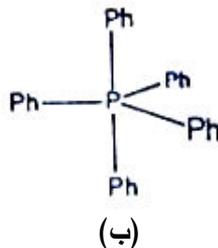
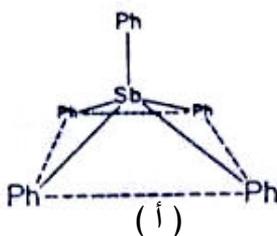
خماسي - الألكيلات والأريلات (Penta-alkyls and aryls):

وتعد خماسي - الألكيلات والأريلات R_5M مركبات ذات أهمية من ناحية التركيب وفي علاقتها بالاستقراريات النسبية لحالة الأكسدة +5 . ويبدو أن الأنتمون فقط هو الذي يكون مشتقاً خماسي المثل Me_5Sb (سائل درجة غليانه 126-127 °م ، يحضر من تفاعل MeLi مع Me_3Sb أو Me_4SbBr).

ومن المدهش حقاً أن الأخير يكون مستقرًا حراريًا على العكس من ثلاثي مثيل الأنتمون، فهو لا يحترق في الهواء. بالرغم من أنه يتأكسد بسرعة ويتجزأ بالماء. كما أن أطيافه التذبذبية تكون مشتملة على تركيب مثلي ثنائي الهرم.

ويمتد استعمال زيادة من مثيل - الليثيوم فإنه يعطي الملح $\text{Li}^+\text{SbMe}_6^-$ كما أن العناصر الثلاثة للمجموعة الخامسة (ب) جميعها تشابه الفسفور من حيث تكوينها مشتقات خماسية الفينيل بلورية Ph_5M .

وقد أظهرت دراسة حيود الأشعة السينية لمركب الأنتمون أن هناك ترتيباً هرمياً مربعاً لمجاميع الفينيل حول ذرة الأنتمون كما هو واضح في (أ). كما أن التركيب البلوري لمركب خماسي فنيل الفسفور بالمقارنة، يكون له الترتيب المثلي ثنائي الهرم المتوقع لمجاميع الفينيل حول ذرة الفسفور (ب).



وأن مركب خماسي فنيل الزرنيخ يكون مماثلاً له بلوريًا، على أية حال، فإن تركيب مركب الزرنيخ المقابل غير المستقر حراريًا مازال مجهولاً. ويعد خماسي فنيل الأنتمون مثلاً نادرًا (وكذلك InCl_5^{2-}) لأصناف " 10 - إلكترونات " من المجموعة الرئيسية وبتكوين هرمي مربع.

وربما يكون هذا نتيجة لاعتبارات رصّ البلورة لهذا المركب بصورة خاصة بدلا من أن يكون بسبب التغيير الحاصل في الاستقراريات النسبية للهيكليين خماسي - التماسق المحتملين، واللذان برغم ذلك يعتقد أنهما يختلفان في الطاقة بصورة ضئيلة فقط.

إن درجة صغر فرق هذه الطاقة قد تم برهنته بواسطة دراسات $^1\text{H N.M.R.}$ على عدة مشتقات خماسية - العضوية $\text{R}_5\text{M} (\text{P}=\text{M})$ ، (As أو Sb). وباستثناء بعض الحالات التي يستخدم فيها مجموعات أريل خصوصا الثقيلة منها.

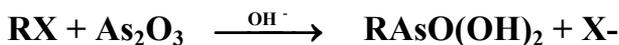
وعندما تكون عمليات إعادة الترتيب معافة فراغياً، فقد وجد أن مجموعات R المعوضة تظهر على أنها متكافئة حتى في درجة - 100 ° م مشيرة إلى وجود عملية إعادة ترتيب سريعة من الشكل المثلي ثنائي الهرم (أو هرم مربع - القاعدة) إلى شكل آخر.

ولما كان الموقع الاستوائي - المحوري يتبدل بالنسبة للمجموعات المعوضة في التراكيب المثلية ثنائية الهرم، والذي يعتقد عموماً بأنه يحدث عن طريق النواتج الوسطية الممثلة بالهرم المربع - القاعدة، فإن بالإمكان اعتبار الاستبدال الجاهز كدليل لفرق الطاقة الصغير بين التركيبين.

جوانب تحضيرية (Perparative aspects):

لما كانت الروابط بين الكربون والزرنيخ والأنتمون والبزموت مستقرة تجاه الماء لذلك فإنها قد تحضر في المحاليل المائية. وهكذا فإن أحماض الأرسونيك الألكيلية RAs(OH)_2 قد تحضر بواسطة تفاعل Meyer بين

زرنيخات الصوديوم وهاليدات الألكيل كما يلي:



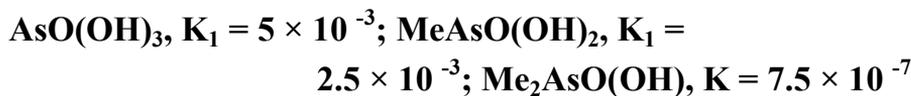
ويمكن تحضير مركبات الأريل المقابلة بسهولة، وذلك من تفاعل بيرت حيث إنه يسمح لأملاح الدايزونيوم بالتجزؤ بوجود زرنيخات الصوديوم كما يلي:



ويفيد هذا التفاعل أيضاً في ربط مجموعات أريل أخرى على الأرسينيك وكذلك في تحضير مركبات الأنتمون - والبزموت - الأريلية. وتبدأ طرق التحضير الأصلية لمركبات الزرنيخ - العضوية بتحضير الكاكوديل ($Me_2As.AsMe_2$) وأوكسيده ($(Me_2As)_2O$) من أوكسيد الزرنيخ (III) وخلات البوتاسيوم تحت درجة 300 °م.

كما أن بعض طرق تحضيرية لمركبات حاوية على مجموعة عضوية واحدة إلى خمسة مجموعات مرتبطة مع الزرنيخ إضافة إلى بعض من تفاعلات هذه المركبات، وأن المواقع السائدة لأحماض الأرسونيك، $RAsO(OH)_2$ ، والأرسينيك ($R_2AsO(OH)$)، وأكاسيد الزرنيخ R_3AsO في هذه التسلسلات تعكس السهولة في أكسدة (بواسطة الهواء مثلا) $As(III)$ إلى $AS(V)$.

وتعد أحماض الأرسونيك الأريلية مستقرة على درجة بحيث يمكن نترجتها بدون انشقاق للرابطة $As-C$. كما تعد كل من سلسلتي الحامضين ضعيفة حيث إن تأثير الاستبدال المتتالي لمجموعات OH في الحامض H_3AsO_4 بمجاميع Me هو كما موضح بثوابت تفكك الحامض:



إن المركب الأخير هذا (حامض الكاكوديليك) ربما هو أفضل حامض أرسينيك معروف، ولا يمكن مهاجمته بواسطة حامض النتريك الداخن أو الماء الملكي أو برمنجنات البوتاسيوم، حتى عندما يسخن مزيج التفاعل.

" الأسئلة "

- 1- وضح بالتفصيل أنواع المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الخامسة.
- 2- اشرح بوضوح خاصية منح أو استقبال الإلكترونات والترابط المتعدد في المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الخامسة.
- 3- بين بالشرح والرسم الترابط $As = O$ في الأوكسيد $(Ph_2As)_2O$.
- 4- تكلم بالتفصيل عن استقرارية الزرنيخ الهرمي في المركبات العضوية.
- 5- اكتب مقالا علمياً عن أملاح الأمونيوم الخاصة بعناصر الزرنيخ والانتيمون والبزموت.
- 6- اشرح كيفية تكوين خماسي- الألكيلات والأريلات. مستعيناً بالرسم.
- 7- بين بالشرح والمعادلات الجوانب التحضيرية المختلفة للمركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الخامسة.

* * *