الباب الأول

"مقدمة عامة عن المركبات العضوية الفلزية"

منذ قرن أو أكثر عُرفت بعض المركبات العضوية الفلزية، (مثل ألكيلات الخارصين، والزئبق والزرنيخ)، إلا أن تطور الموضوع، خصوصًا في الكيمياء العضوية الفلزية للعناصر الانتقالية كان أكثر حداثة.

ونجد أن دراسة المركبات العضوية الفلزية قد ساهمت في الغالب بشكل مهم في كل من الكيمياء النظرية والتطبيقية. وعليه فإن تحضير واستقصاء خواص أيوديد الخارصين الأثيلي وثنائي أثيل الخارصين أدى إلى عمل أول تصريح واضح لنظرية التكافؤ.

وهذا التصريح أوضح فيه بأن لكل عنصر قدرة اتحاد محدودة وواضحة. وأكثر حداثة من ذلك هو تحضير الفيروسين $(\pi^{-}C_5H_5)_2Fe$ الذي فتح حقلا متنوعًا في مجال البحث حتى الوقت الحاضر، حيث كان غير متوقع، وقد أسهم تركيبه بشكل عظيم في فهمنا لنظرية الترابط.

ومن وجهة النظر الأكثر عملية، فإن اكتشاف هاليدات المغنسيوم العضوية، والتي تعد نواتج وسطية متعددة الاستعمالات وسهلة التعامل في تحضير مركبات عضوية وعضوية فلزية عديدة.

كذلك هناك طريقة صناعية مناسبة اكتشفت في الأربعينيات لتحضير هاليدات السيليكون العضوية من السيليكون والهاليدات العضوية، التي تعد نواتج وسطية في صناعات السيليكون.

وتبين دائمًا أن دراسة ألكيلات الألومنيوم قد أدت إلى استعمالها كمواد حفازة على مقياس واسع في عمليات البلمرة أو الأليجومرة للألوليفينات.

خـــواص المركبات العضوية الفلزية:

إن معظم المركبات العضوية الفلزية تشابه إلى حد ما المركبات العـــضوية في خواصها الفيزيائية بدلا من المركبات اللاعضوية. وكثير منها يملك تراكيب جزيئية متميزة.

وتوجد المركبات العضوية الفلزية في درجات الحرارة العادية على شـــكل بلورات ذات درجة انصهار منخفضة: سوائل أو غازات. ومن المألوف أنهـــا تذوب في المذيبات العضوية ضعيفة الاستقطاب، مثل: الطولـــوين، الأيثـــرات والكحولات.

والخواص الكيميائية للمركبات العضوية الفلزية متغيرة بشكل كبير، فعلـــى سبيل المثال، وكحقيقة بالنسبة للمركبات العضوية البسيطة فـــإن الاســـتقرارية الحرارية تعتمد بصورة ملحوظة على تركيبها الكيميائي.

وهكـــذا فـــإن ربـــاعي مثيـــل الـــسيليكون **(Me_4Si)** لا يتغيـــر حتـــى عند تسخينه إلى درجة **500°**م ولعدة أيام ، بينما يتجزأ رباعي مثيل التيتـــانيوم بسرعة وعند درجة حرارة المحيط.

وبصورة مشابهة، فهناك اختلافات شاسعة في استقراريتها الحركيـــة تجـــاه الأكـــسدة ؛ حيـــث نجـــد بعـــضها **Me_2Hg** ، **Me_4Si** لا يهـــاجم مـــن قبل أوكسجين الهواء عند درجة حرارة الوسط ، في حين أن البعض الآخر مثل **Me_2Zn , Me_3B** يحترق بشدة في الهواء الجوي.

تصنيف المركبات العضوية الفلزية على أساس نوع الرابطة:

نجد أنه من المناسب تصنيف المركبات العضوية الفلزية على أساس نـــوع الرابطة فلز – كربون التي تحتويه. حيث يعتبر الكربون عنصر معتدل السالبية الكهربائية ؛ لذلك فقد يتوقع منه أن يُكون روابط أيونية، ولكن فقط مع عنـــصر ذي إيجابية كهربائية عالية جدًّا.

إلا أنه يكون روابط تساهمية مع عناصر أخرى بواسطة الزوج الإلكتروني

للتساهم. ويمكن تقسيم الجدول الدوري إلى مناطق تقريبية جدًّا بحيث إن الأنواع المختلفة من المركب العضوي الفلزي الواحد تقع تقريبية غالبًا في تلك المنطقة.

وبذلك نجد أنه من الأفضل عند إجراء مناقشة تفصيلية لكيمياء المركبات العضوية الفلزية أن تُؤخذ مركبات العناصر الانتقالية ذات البلوك **-d** منفصلة عن مركبات عناصر المجموعة الرئيسية.

وفضلا عن ذلك فإن كيمياء المشتقات العضوية للعناصر الانتقالية قد تكون مهيمنة بواسطة الليجاند، خصوصًا عندما تحتل في ظاهرها عدة مواقع تناسقية، بدلا من المجموعة الدورية.

الروابط التساهمية ذات الإلكترونين وذات المركزين:

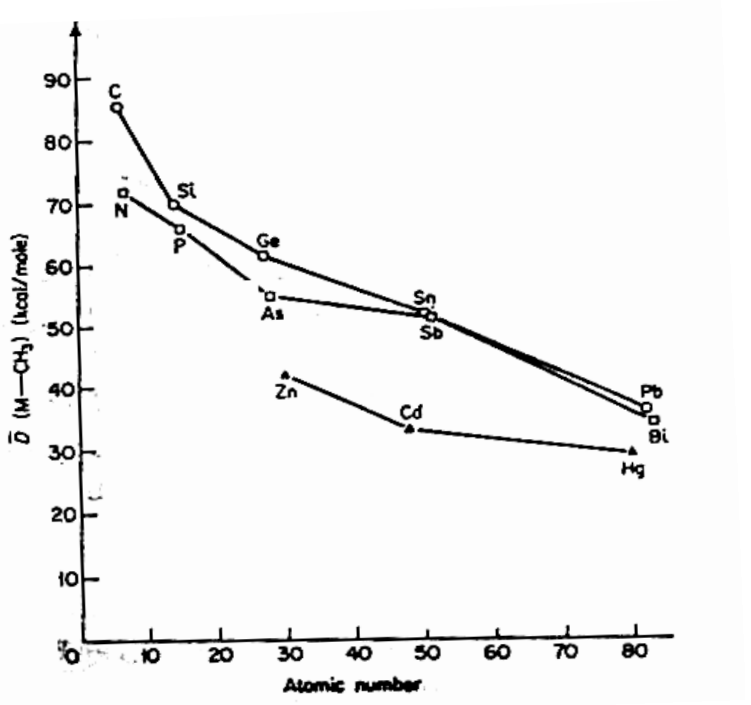
إن أبسط نوع من روابط فلز – كربون يتألف بصورة أساسية من رابطة إلكترونين تساهمية مفردة **M–C**. معتمدة على السالبية الكهربائية للفلز **M** وعلى نطاق أقل لـ **R**.

وحيث إن اختلافًا شاسعًا في الخواص الأيونية لهكذا روابط ممكن أن يحدث، والروابط تتغير من أيونية بحتة $Ph_3C^-Na^+(C_5H_5^-)_2Mg^{2+}$ إلى تساهمية صرفة مثل **B–C** في Me_3B , **Si–C** في Me_4Si.

وعلى سبيل المثال، فإن الرابطة **B–C** في Me_3B هي أقل أيونية في الخواص مما هو عليه في **Al–C** في التركيب المونمري لـ Me_3Al.

طاقات الرابطة:

إن طاقة الرابطة المفردة **M–C** في مركبات مختلفة، كما بالشكل التالي :



بعض معدل طاقات تفكك رابطة $\bar{D}$ (M-CH_3) في M(CH_3)n

وهناك ملاحظتان مهمتان هما:

أولا: الرابطة فلز – كربون المفردة تحدث بصورة واسعة في كل مكان من الجدول الدوري. فهي ليست مقتصرة على عناصر المجموعة الرئيسية، بل معروفة أيضًا ضمن العناصر الانتقالية ذات البلوك **-d** ، إلا أن مركبات العناصر الأخيرة تخضع عادة لقواعد خاصة فيما إذا أمكن تحقيق استقراريتها الحرارية.

ثانيًا: إن طاقات الرابطة للروابط **M–C** في المشتقات المثيلية لبعض عناصر المجموعة الرئيسية قد رسمت بيانيًّا مع العدد الذري في الشكل السابق. ويلاحظ من هذا الشكل البياني ضمن المجموعة الرئيسية الواحدة في الجدول الدوري أن طاقة الرابطة فلز – كربون تنخفض مع زيادة العدد الذري.

ويعد هذا السلوك نموذجيًّا للروابط المتكونة بين عنصر صغير من

عناصر العمود الأول كالكربون مثلا وسلسلة من الفلزات في أي مجموعة، كما أن التلاحم **(overlap)** الحادث بين المدارات الهجينة **2s/2p** المندمجة للكربون **(sp ، sp^2 ، sp^3)**.

هذا التلاحم يكون أعظم في مدارات التكافؤ لعنصر من عناصر الدورة القصيرة الأولى التي لها أيضًا عدد كم رئيسي **2** ، مما هو عليه في مدارات التكافؤ الأكبر والأكثر انتشارًا ذات عدد الكم الرئيسي الأعلى والموجودة في عناصر الدورات المتأخرة.

وعلى ذلك فما دامت قوى الروابط فلز – كربون المفردة تتغير من حالة قوية ، مثل **B–C** و **Pt–C** إلى حالة ضعيفة نوعًا ما مثل **Hg–C** و **Pb–C** ، فإنها بصورة عامة مشابهة في ترتيب قيمها لقوى الروابط المفردة **C–X** ، حيث **C = X** ، **N** ، **O** ، **Cl** ، **S** ، التي توجد عادة في مركبات عضوية مألوفة.

المركبات العضوية الفلزية الأيونية :

كما هو متوقع فإن المركبات العضوية الفلزية التي تحتوي الحاوية على أيونات لفلز تتكون بصورة عامة بواسطة عناصر ذات إيجابية كهربائية عالية. أي إن تكوين المركبات الأيونية يُعد مُفصلا بصورة خاصة عندما يكون الأنيون الهيدروكاربوني مستقر.

وعلى سبيل المثال، فإن الشحنة السالبة قد تنتشر (غير متمركزة) حول عدة ذرات كربون في نظام أروماتي غير مشبع. وإن الشق C_5H_5 يكتسب إلكترونًا واحدًا بسهولة مسببًا تكوين الأيون السالب $C_5H_5^-$، بحيث إن إلكترونات – باي الستة تكوّن نظامًا أروماتيًّا غير متمركز مثل ما هو موجود في البنزين.

وإن هذه الأنيونات المستقرة التي تشبه أنيونات الهاليد بإمكانها أن تكون أملاحًا مع كاتيونات لفلزات ذات إيجابية كهربائية،

والتي هي أساسًا أيونية في صفاتها، مثال ذلك $Mg^{2+}(C_5H_5^-)_2$. كما إن الشحنة السالبة في أستيليد الصوديوم (Na+C≡CH) تكون مستقرة إلى حد كبير بسبب السالبية الكهربائية الكبيرة لـ sp نسبة إلى ذرات الكربون الهجينة sp^3.

المركبات ذات النقص – الإلكتروني (مترابطة المركز المتعدد) :

فضلا عن تكوين روابط M–C مفردة أو مركبات أيونية شبيهة – بالأملاح فإن عناصر مثل: Li ، Be ، Mg ، Al بإمكانها تكوين مركبات لها ليجاندات جسرية من مجموعات المثيل والأريل، وهذا الصنف من المركبات، الذي هو مألوف مقدم في هيدريدات البورون.

وهنا يحدث في مركبات مثل $(Me_2Be)_n$ ، Me_4Li_4 ، $(Me_3Al)_2$. كما أن حدوث مثل هذه المركبات قد يكون مترافقًا مع فلزات لها أغلفة تكافؤ أقل من نصف ممتلئة، والتي ستكون كاتيونات مستقطبة قوية ، وهذا يعني أن هذه الكاتيونات لها نسبة (شحنة / نصف القطر) عالية ، مثل Be^{2+}.

حدوث نوع من الترابط في معقدات الفلزات الانتقالية العضوية:

ولو نظرنا إلى عناصر الجدول الدوري نجد أنه على الرغم من أن العناصر الانتقالية ذات البلوك -d ، تشبه عناصر المجموعة الرئيسية في قابليتها على تكوين روابط – سيجما M–C ، التي تشبه من ناحية الطول الروابط الموجودة بين الكربون وعناصر المجموعة الرئيسية ذات العدد الذري المتشابه، فإن هذه العناصر لها خاصية إضافية مهمة، هي قابليتها على تكوين معقدات مع الهيدروكاربونات غير المشعة. هنا فإن روابط M–C تنشأ بصورة أساسية من التداخل التساهمي بين نظام إلكترونات – باي للهيدروكاربون غير المشبع ومدارات الفلز.

وهذه القابليات للفلزات الانتقالية في تكوين رابطة – باي

تكون مترافقة مع الإلكترونات الموجودة في مدارات – **d** للفلز ، التي لها طاقة ترابط تساهمي مناسبة.

والجدول التالي به ملخص لأنواع الروابط في المركبات العضوية الفلزية:

ملخص لأنواع الروابط في المركبات العضوية الفلزية

مركبات أيونية	مركبات تساهمية ناقصة – إلكترونيًّا
العناصر الأكثر إيجابية كهربائية. تكون مفصلة عندما يكون الأنيون العضوي المقابل مستقرًا.	روابط متعددة المركز مستخدمة الكربون. ذرة الكربون المقترنة بذرتي فلز أو أكثر في مدارات جزيئية متعددة المركز. العناصر ذات الإيجابية الكهربائية حيث الكاتيونات سوف تكون قوية الاستقطابية. بعض مركبات الفلزات الانتقالية ، مثل $Fe_5O(CO)_{15}$.
ترابط – سيجما	ترابط – باي
فيما يتعلق بالخاصية التساهمية مع ليجاندات عضوية غير مشبعة. متميزة بالنسبة للعناصر الانتقالية ذات البلوك **-d**.	روابط تساهمية بحتة من مركزي **M–C** تحدث مع جميع عناصر المجموعتين الأولى (أ) والثانية (أ) ما عدا ذات الإيجابية الكهربائية العالية منها. كل من عناصر المجموعة الرئيسية والعناصر الانتقالية ذات البلوك **-d**.

الاستقرارية في المركبات العضوية الفلزية:

لمعرفة الاستقرارية في المركبات العضوية الفلزية، فإننا نعلم مما سبق أنه عند مناقشة استقرارية مركب ما يجب أن نكون واضحين تمامًا في تحديد أي نوع من الاستقرارية، نحن مهتمون بها. إن الوصف غير المحكم لمركب بكونه "مستقرًا" قد يقصد به الاستقرارية الحرارية، أو مقاومته للمهاجمة من قبل مادة كيميائية، خصوصًا للأكسدة أو التحلل المائي.

الاستقرارية الحرارية:

في الجدول التالي توجد حرارات تكوين عدد من المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الرئيسية. ونجد أن حرارة تكوين مركب ما تقدم مقياسًا لاستقراريته الثيرموداينميكية.

ونجد أن حرارات التكوين المنخفضة لمجاميع مثيل عناصر الدورة القصيرة الأولى وخصوصا **Me_3N**، **Me_4C**، هي بدرجة كبيرة نتيجة لطاقات الترابط العالية لهذه العناصر في حالاتها القياسية.

كما أن هذه المعلومات تؤكد على أن بعض المركبات العضوية الفلزية مستقرة ثيرموداينميكيًّا في درجة حرارة المحيط مثل **Me_3B** ، **Me_4Si** فيما يتعلق بتجزئها إلى العناصر المكونة لها.

وأن البعض، خصوصًا مركبات عناصر العائلة (ب) للمجموعة الطويلة الثالثة أي **Me_2Hg , Me_3Tl , Me_4Pb** ، هي غير مستقرة لهكذا تجزؤ، أي أنها مركبات إندوثيرمية أي ماصة للحرارة.

جدول حرارة تكوين بعض المشتقات العضوية الفلزية لبعض عناصر المجموعة الرئيسية

Compound المركب	$\Delta H_1°$ (kcallmole) حرارة التكوين	Compound المركب	$\Delta H_1°$ (kcallmole) حرارة التكوين
EtLi(g)	13.9 ± 1.4	Me_4Si (g)	ca -57
MeMgI (ether)	- 68.3 ± 0.6	Me_4Sn(g)	- 4.6 ± 0.6
Me_2Zn(g)	13.1 ± 2	Me_4Pb(g)	32.6 ± 0.3
Me_2Cd(g)	26.2 ± 0.3	Me_3P(g)	- 23.0 ± 1.5
Me_3B(g)	22.3 ± 1	Me_3As(g)	3.7 ± 1.2
Me_3Al(g)	- 29.3 ± 5.5	Me_3Sb(g)	7.4 ± 3.2
Me_4Si(g)	- 21.0 ± 2	Me_3Bi(g)	46.1 ± 2
Me_6Al_2(g)	- 62 ± 4	Ph_3P(c)	53.8 ± 2.5
Me_3Ga(g)	- 9.2 ± 4	Ph_3Bi(c)	112.3 ± 2

كما أن جميع هذه المركبات اندوثيرمية وأعدادًا كثيرة غيرهـا تُعـد غيـر مستقرة ثيرموداينميكيًّا لتفاعلات كالآتية:

$$R_nM \longrightarrow \text{فلز} + \text{هيدروكاربون}$$

وكمثال على ذلك هو:

$$Me_2Hg \longrightarrow CH_4 + C_2H_6 + C_2H_4 + Hg$$

ونرى أن سبب ذلك يعود إلى أن كثيرًا من هذه المركبات غير قابلة للفصل بعد تحضيرها، ويلاحظ في بعض الحالات أن هناك مقاومة للتجزؤ الحـراري جديرة بالاهتمام.

كما أن السبب في ذلك يعود إلى أنه بالإضـافة إلـى التغييـر المناسـب في الطاقة الحرة للتجـزؤ، فـإن سـير التفاعـل المـنخفض الطاقـة تمامًـا

يجب هو الآخر أن يتوفر لكي يحدث بمعدل قابل للقياس. بمعنى آخر فإن تجزؤ مركبات غير قابلة للفصل علاوة على أنها غير مستقرة ثيرموداينميكيًّا، فقد يمكن السيطرة عليه حركيًّا.

ومن أجل أن يشرع التجزؤ، فإن طاقة التنشيط أو طاقات لعملية متعددة – المراحل، وحصرًا الطاقة الحرة للتنشيط يجب أن تكون منخفضة بمقدار كاف. كما أن طاقات التنشيط المنخفضة تشتمل على طريق ذي طاقة منخفضة لخطوة متحكمة – السرعة في التجزؤ.

وإن مثل هذه الخطوة قد تستخدم في عدة حالات مثل كسر الرابطة **M–C** لتكوين الجذور $\mathbf{M}^{\cdot}$ و $\mathbf{R}^{\cdot}$ (تفكك متعادل الجزئين) أو الأيونات $\mathbf{M}^{+}$ و $\mathbf{R}^{-}$ أو $\mathbf{M}^{-}$ و $\mathbf{R}^{+}$.

ومن المرجح أن يكون تفكك الرابطة أسهل عند وجود مدارات فارغة منخفضة الموقع في ذرة الفلز، كما أن طاقة التنشيط في بعض المركبات تعتمد بصورة نوعية على قوة الرابطة فلز – كربون إلى حد يعزى إلى درجة تكسر الرابطة في الحالة الانتقالية.

وعلى سبيل المثال ، ففي مثيلات عناصر المجموعة الرابعة (ب)، كلما انخفضت قوى الروابط **M–C** عند الهبوط إلى أسفل المجموعة، كلما كان من المناسب مقارنة التجزؤ الحراري لـ $\mathbf{Me_4Pb}$ مع $\mathbf{Me_4C}$ على الأساس الحركي والثيرموداينميكي.

ونجد في كل من عمليتي التفكك متماثل الجزئين والتفكك غير متماثل الجزئين، تكون أجزاء الكربون اعتياديًا فعالة جدًّا وتكون نواتج مستقرة بسهولة. على سبيل المثال بواسطة الدايمرة أو البلمرة.

كما أن تكوّن هذه النواتج الأكثر استقرارًا التي تجهز بطاقة لكي يحصل التجزؤ. وبما أن النواتج تكون عادة غير فعالة حركيًّا فإن التجزؤ لن يكون عكسيًّا تحت الظروف العادية.

وعلى العكس من ذلك، فإن تفكك **M–X** يعطي ليجاندات متعادلة

مستقرة مثل **CO** أو الأثيلين، أو انشطارًا غير متجانس ليعطي أيونات مستقرة مثل $C_5H_5^-$ أو Cl^-. وقد نتوقع أن يكون عكسيًّا بسهولة. ففي هذه الحالة فإن التجزؤ التالي لليجاند المتفككة لن يحدث عادة.

وعليه لكي يكون مستقرًا حراريًّا، فإن المعقدات التساهمية سيجما – عضوية لفلز يجب ألا تتفكك بسهولة إلى أجزاء فعالة وهذا يعني أنه ينبغي وجود حاجز ذي طاقة تنشيط حرة – عالية تجاه التفكك.

الاستقرارية تجاه الأكسدة:

إن جميع المركبات العضوية الفلزية تعد غير مستقرة ثيرمودانميكيًّا تجاه الأكسدة، وإن القوة المنشطة تكون مجهزة بواسطة الطاقات الحرة السالبة الكبيرة لتكوين أوكسيد الفلز وثاني أوكسيد الكربون والماء.

وكثيرًا منها أيضًا غير مستقرة حركيًّا تجاه الأكسدة في درجة حرارة المحيط، وعلى سبيل المثال، فإن جميع مثيلات عناصر المجموعة الرئيسية تقريبًا تهاجم بسرعة، على الرغم من أن Me_2Hg ومشتقات عناصر المجموعة الرابعة تكون خاملة.

وكثيرًا مثل Me_3Sb، Me_3In، Me_2Zn ، تحترق بشدة في الهواء، كما أن عدم الاستقرارية الحركية تجاه الأكسدة قد يكون مصحوبًا بوجود مدارات منخفضة الموقع فارغة، مثل **5p** في Me_3In أو " زوج منفرد " من الإلكترونات، مثل Me_3Sb.

الاستقرارية تجاه التحلل المائي:

إن التحلل المائي لمركب عضوي فلزي ما كثيرًا ما يشتمل على مهاجمة نيوكليوفيلية من قبل الماء، ومن ثم تتسهل العملية أكثر عند وجود المدارات منخفضة الموقع الفارغة في ذرة الفلز.

وفي اتفاق مع ذلك، فإن المشتقات العضوية لعناصر المجموعتين الأولى (أ) والثانية (أ) والعناصر **Zn** ، **Cd** ، **Al** ، **Ga** و **In**

تتحلل مائيًا بسهولة. وسرعة التحلل المائي تعتمد على استقطاب الرابطة **M–C** ، حيث تكون عالية مثل **Me_3Al**.

لذلك فإن هجومًا سريعًا من قبل الماء يحدث في حين يكون **Me_3B** غير متأثر بالماء في درجة حرارة المحيط ، على الرغم من أن المدار **2p** الفارغ يكون موجودًا في ذرة البورون، كما أن الكيلات وأريلات عناصر المجموعتين الرابعة (ب) والخامسة (ب) لذلك تعتبر مستقرة تجاه التحلل المائي.

وفي هذه المركبات تكون ذرة الفلز محاطة بغلاف مملوء بـ **(8)** إلكترونات، لذلك فإن المهاجمة النيوكليوفيلية تكون غير مناسبة دائمًا. إن الغالبية العظمى من المشتقات العضوية المتعادلة للفلزات الانتقالية تعتبر خاملة تجاه التحلل المائي.

صفات عامة بخصوص استقرارية الأغلفة المملوءة بالإلكترونات:

تبين مما سبق أن كثيرًا من كيمياء الكربون تكون موجهة بواسطة عوامل الحركة، على سبيل المثال، فإن الماس يمكن أن يتغير لحظيًّا إلى الجرافيت، والأستيلين إلى البنزين بدرجة حرارة المحيط وتحت الضغط الجوي العادي إذا ما كانت عوامل الثيرموداينميك مسيطرة.

فضلا عن ذلك ، فإن معظم المركبات العضوية تقريبًا تعد غير مستقرة ثيرموداينميكيًّا تجاه الأكسدة ، وتتواجد بحضور الهواء فقط بسبب عدم توفر ميكانيكية أكسدة مناسبة ذات طاقة منخفضة، كما أن هذه "الاستقرارية الحركية " لمركبات الكربون لها أسباب متنوعة.

وخصوصًا الاستعمال الكامل لمدارات التكافؤ الأربعة (**sp^3**) في الكربون حيث يؤدي إلى أعلى عدد تناسقي مألوف لأربعة استثناءات ، مثل **Me_4Li_4** ، **$(Me_3Al)_2$**) والذي يرتفع فيها العدد التناسقي إلى **5-7**.

وإن الطاقة العالية للمدارات غير الترابطية الفارغة التي يمكن للإلكترونات فيها؛ إما أن ترتقي لكي يشرع التجزؤ الحراري، أو تمنح في حالة المهاجمة التيوكليوفيلية.

ونجد في حالة السيليكون فإن مدارات **3d** الواقعة قريبًا نسبيًّا في الطاقة إلى إلكترونات التكافؤ لـ **3p, 3s**. وفي حالات حقيقية قد تسهم بصورة مهمة في عملية الترابط كما في **$(H_3Si)_3N$** أو **SiF_6^{2-}** ، أو في حالة انتقالية في تفاعلاتها، على الرغم من أن مدى استعملاتها يكون صعب التقدير.

كما أن ازدياد العدد التناسقي على أربعة يحدث بشكل مألوف في المركبات السيليكونية ومركبات لعناصر أخرى من المجموعة الرئيسية للدورة الثانية والدورات المتأخرة ، عندما ترتبط مجموعات ذات سالبية كهربائية قوية (مثل ذرات الهالوجين) مع ذرة فلز (مثل **SiF_6^{2-}**).

إن حدوث أعداد تناسقية أكبر من أربعة، وعدم استقرارية **$SiCl_4$** الحركية تجاه التحلل المائي ، مقارنة بـ **CCl_4** ، قد يقترن بوجود مدارات **3d** (كذلك **4p , 4s**) الفارغة في بداية الأمر التي بإمكانها اكتساب الإلكترونات من الماء في المهاجمة النيوكليوفيلية.

لذلك وكما رأينا، عند غياب هذه المجاميع الساحبة – للإلكترونات (مثل **Me_4Si**) فبصورة عامة لا يوجد هناك ميل للتكافؤ التساهمي لذرة فلز كي يزيد **4** ؛ لذلك فإن **Me_4Si** يعد مستقرًا حركيًّا تجاه التجزؤ الحراري، وتجاه الأكسدة والتحلل المائي في درجة حرارة المحيط.

وعليه فإن الاستقرارية الحركية للمركبات العضوية الفلزية قد تكون مترافقة مع أغلفة إلكترونية مغلقة ، كثيرًا ما تكون كروية التماثل بصورة أساسية ، حول ذرة الفلز، على أية حال، ففي مركبات لعناصر انتقالية فإن مدارات (مثل **3d** ، **4d** أو **5d**) أغلفة التكافؤ الفارغة كثيرًا ما تكون متوفرة.

ويمكننا خفض استقراريتها الحركية بصورة متميزة. على سبيل المثال فإن **Me_4Ti** يعد غير مستقر في درجة حرارة المحيط، متجزئًا إلى هيدروكاربونات ونواتج أخرى، في حين أن **Me_4Si** قد يسخن إلى **500°م** على الأقل لكي يتجزأ.

كما أن مفهوم الأغلفة المغلقة في الفلزات الانتقالية يبقى كما هو عليه،

إلا أنه بالإمكان استعماله بطرق مختلفة عديدة، الأكثر شيوعًا في هذه هو عندما يكون الغلاف المغلق مؤلفًا من **(18)** إلكترونًا.

وهـــذا يعنـــي $(n-1)d^{10}$ ، np^6. n_5^2، وإن ذرات الفلـــز الانتقـــالي تـــشبه ذرات عناصـــر المجموعـــة الأولـــى (أ) والمجموعـــة الثانيـــة (أ) من حيث النقص الإلكتروني المتأصل في تركيبها، وهذا النقص الإلكتروني يجب أن يكـــون بدرجـــة مرضـــية لكـــي تتكـــون مركبـــات عـــضوية فلزيـــة مستقرة حراريًّا.

" الأسئلـــــــة "

1- اذكر بالتفصيل أهم خواص المركبات العضوية الفلزية.

2- وضح كيف يمكن تصنيف المركبات العضوية الفلزية.

3- اشرح شرحًا وافيًا موضوع الروابط التـــساهمية ذات الإلكتـــرونين وذات المركزين.

4- " عند رسم علاقة بيانية بين طاقة الرابطة والعدد الذري لبعض عناصـــر المجموعة الرئيسية تبرز لدينا عدة ملاحظات مهمة " اشرح هذه العبارة شرحًا وافيًا.

5- اكتب مذكرات علمية وافية عن المركبات العضوية الفلزية الأيونية.

6- وضح بالتفصيل كلا مما يأتي:
   أ- المركبات ذات النقص الإلكتروني.
   ب- حدوث نوع من الترابط في المعقدات الفلزية الانتقالية العضوية.

7- قارن مع الشرح بين أنواع الروابط في المركبات العضوية الفلزية.

8- تكلم بوضوح عن الاستقرارية في المركبات العضوية الفلزية من حيث:
   أ- الاستقرارية الحرارية.
   ب- الاستقرارية تجاه الأكسدة.
   ج- الاستقرارية تجاه التحلل المائي.

9- تكلم بالتفصيل عن الأغلفة المملوءة بالإلكترونات بالنسبة إلى الاستقرارية.