

الباب الثاني

" الروابط في المركبات العضوية الفلزية "

1- التفاعل بين الفلز ومركب هالوجين عضوي:

نجد أن التفاعل بين الفلز ومركب عضوي لهالوجين يتضمن طريقة مهمة وعامة تقريباً لتحضير المركبات العضوية الفلزية. ومن الجدير بالاهتمام ملاحظة أن أحد المركبات العضوية الفلزية التي حضرت مبكراً وهو أيوديدها الخارصين الأثيلي قد صنع بهذه الطريقة من مزدوج الخارصين - النحاس وأيوديده الأثيل. ومن المفيد اختيار مجال التفاعلات بين الفلزات والهاليدات العضوية على ضوء الكيمياء الحرارية لها، فإن حرارات التفاعل قد استعملت بدلاً من الطاقات الحرة؛ لأن المعلومات المتوفرة عن قيم الإنتروبي القياسية للمركبات العضوية الفلزية قليلة جداً وخلال سلسلة واحدة من التفاعلات التي تستخدم فيها مركبات لعناصر من نفس المجموعة في الجدول الدوري.

وهذه المعلومات تبين بأنه فيما عدا العناصر C ، N ، O والعناصر (ب) التابعة للصف الأخير من الجدول الدوري (Bi ، Pb ، Ti ، Hg)، فإن التفاعل بين عنصر ما وكلوريد المثل للحصول على الكلوريد والمثل للعنصر هو إكسوتيرمي وعليه فقد يتوقع بأن يجهز طريقة لتحضير المثيلات.

وفي جميع الأمثلة المذكورة وعندما توجد قيمة سالبة لـ ΔH ، فإن تفاعلات من هذا النوع قد لوحظت؛ حيث إن كثيراً منها تعد طرقاً مهمة في التحضير، كما أن ميكانيكيات التفاعلات والظروف التي تحدث تحتها هذه التفاعلات على أية حال، تتغير بصورة كبيرة باختلاف العناصر. وعليه فإن عوامل الحركة وكذلك الثيرموداينميك تعد أموراً مهمة في السيطرة على التفاعلات.

ولقد تبين أن القوة الدافعة الرئيسية لهذه التفاعلات هي عموماً التكوين الإكسوتيرمي القوي لهاليد الفلز، وهذا الشيء مُلفت للنظر خصوصاً بالنسبة

لعناصر المجموعة الثانية (ب) ، Hg ، Cd ، Zn ، لأن المثيلات في كل حالة تعد مركبات إندوثيرمية.

وعلى الرغم من أن Hg و Cd يتفاعلان بصورة مباشرة مع أيوديد المثل فقط بوجود الضوء، والذي يُبدئ تفكك الهاليد العضوي متعادل الجزئين إلى I, CH_2 ، وأن الخارصين كمزدوج من الخارصين - النحاس يتفاعل بسهولة ليعطي أيوديد الخارصين المثلي.

كما أن قوة الروابط $\text{M}-\text{C}$ في العناصر (ب) تنحدر بحده عند الانتقال من عناصر الدورة الطويلة الثانية مثل Sb ، Sn إلى عناصر الدورة الطويلة الثالثة مثل Bi ، Pb .

وإن الألكيلات كل من Hg ، Ti ، Pb ، Bi تعد جميعها مركبات قوية الإندوثيرمية، وإن حرارات تكوينها غير المجمدة لا تعادل بتكوينها الهاليدات الإكسوترمية عندما تعامل الفلزات مع الهاليدات الألكيلية.

ووجد أن حرارات التفاعل المحسوبة لهاليدات المثل المتفاعلة مع الفلزات تقترح بأن CH_3F يجب أن يتفاعل إكسوترميًا أكثر من الهاليدات الأخرى. أما من الناحية العملية فقد وجد أن فلوريد المثل يتفاعل بصعوبة بالغة جدًا.

وعلى الرغم من أن الميكانيكية التفصيلية لمهاجمة هاليد المثل للفلز تتغير عادة بتغير الفلز المعني، فإن طاقة التنشيط تعزى دائماً تقريباً إلى قوة الرابطة كربون - هالوجين التي تتكسر.

كما أن طاقات الرابطة كربون - هالوجين تنحدر من $\text{C}-\text{F}$ (105 تقريباً)، $\text{C}-\text{Cl}$ (79 تقريباً)، $\text{C}-\text{Br}$ (66 تقريباً) إلى $\text{C}-\text{I}$ (57 كيلو سرعة / مول تقريباً).

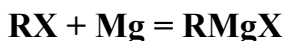
بينما معدل السرعات للهاليدات العضوية للفلزات ترتفع عادة كما يأتي: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$. ويعد هذا مثالا آخر للتفاعلات التي هي ثيرموداينميكياً مناسبة جداً، ولكنه مسيطر عليها بواسطة عوامل الحركة.

2- تطبيقات تفاعل الفلزات والهاليدات العضوية:

إن التفاعل بين الفلزات والهاليدات العضوية هو غالبًا يكون مناسب لتحضير مركبات عضوية فلزية للعناصر الأكثر إيجابية كهربائية. وعلى مستوى المعمل، فإن مشتقات الـ Li ، Mg ، Al ، تحضر دائمًا بهذه الطريقة نظرًا لأهميتها الشديدة في التحضيرات المختلفة.

إن مركبات الليثيوم العضوية يمكن تحضيرها بفعل فلز الليثيوم على هاليدات الألكيل أو الأريل، في مذيبات كالأثير أو الهيدروكربون . وإن الكلوريدات تفضل على البروميدات في سلاسل الألكيل مع استثناء هام لأيوديد الميثيل، حيث إنه من غير الممكن استعمال الأيوديدات؛ لأنها تتفاعل بشدة عالية مع مركب الليثيوم العضوي .

ويتفاعل المغنسيوم مع هاليدات الألكيل والأريل باستعمال الأثيرات ليكون كواشف جرينيارد كما يلي:



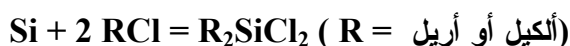
وعندما تكون $R =$ ألكيل، فإن الكلوريدات تستعمل كلما أمكن ذلك . فهي أرخص من البروميدات والأيوديدات، وعلى الرغم من تفاعلها البطيء جدًا مع المغنسيوم إلا أن التفاعلات الجانبية كازدواج ورتز أو حذف أوليفين لا تكون مهمة .

كما أن حصىلة كواشف جرينيارد المحضرة من كلوريدات أو بروميدات الألكيل الأولية عادة ما تكون أكبر من 80% . بينما الهاليدات الثانوية والثالثية، خصوصًا البروميدات والأيوديدات لا تعطي حصىلة مقبولة . وعند استعمال بروميد البيوتيل الثالثي كمثال، فإن كمية كبيرة من البيوتين تتحرر بواسطة تفاعل الحذف.

كذلك يمكن الحصول على حصىلة منخفضة من ناتج بروميد المغنسيوم ثلاثي - البيوتيل . ونجد أن فلوريدات الألكيل تتفاعل ببطء شديد؛ لذلك لا تكون مواد مناسبة في تحضير كواشف جرينيارد $RMgF$ منها.

وفي حسابات الخمول الحركي للرابطة C-F لكي تهاجم، يمكن الحصول على محاصيل جيدة من فلوريد المغنسيوم الألكيلي فقط عند غلي المتفاعلات ارتدادياً في رباعي هيدرو الفيوران (THF) بوصفه مذيباً ولعدة أيام باستعمال اليود أو ثنائي بروميد الإثيلين كمحفزات .

ونجد أن الألمنيوم يتفاعل مع عدد محدود من هاليدات الأريل والألكيل، ليكون $R_3Al_2X_3$. وعندما تمرر الهاليدات العضوية المتطايرة على السيليكون الممزوج مع فلز كالنحاس، وتسخين المزيج إلى درجة 250-400°م فإن مركبات سيليكون عضوية تنتج وخصوصاً R_2SiCl_2 كما يلي :



إن هاليدات السيليكون العضوية تعد نواتج وسطية مهمة في صناعة السيليكون . وعلى أية حال فإن هذا الأمر ليس مقتصرًا على كيمياء السيليكون، وإن كانت في هذا الحقل تكمن أهميته الرئيسية .

إلا أن تفاعلات مشابهة بين هاليدات الألكيل والفلزات وأشياء الفلزات مثل: Ga ، Sn ، p ، As ، Sb قد تحدث أيضاً. ولقد وجد قديماً أن الزرنيخ يتفاعل مع أيوديد المثل في أنبوبة مسدودة كما يلي:



وبعد ذلك فقد ظهر أنه عند إمرار بروميد المثل على مزيج مسخن من الزرنيخ - النحاس، فإن التفاعل الآتي يحدث :



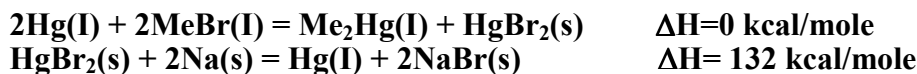
3- تحضير نواتج عضوية فلزية بطريقة السبكة :

حتى الآن كنا مهتمين بتفاعلات العناصر الأكثر إيجابية كهربائية فقط. وقد لاحظنا بالنسبة للعناصر الأثقل مثل: Hg ، Ti ، Pb ، Bi أن ألكيلات وأريلاتها هي مركبات إندوثيرمية (ماصة للحرارة) وحتى التفاعلات بين الفلز والهاليد العضوي قد تكون إندوثيرمية .

بالرغم من ارتفاع حرارة التكوين للهاليد الفلزي والتي تميل لدفع التفاعل إلى اليمين. إلا أننا نجد في مثل هذه الحالات أن التحضيرات المباشرة يمكن

استعمالها؛ وذلك بأخذ سبيكة من الفلز مع أحد الفلزات القلوية كالصوديوم بدلا من الفلز وحده .

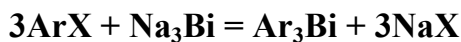
وهنا فيكون هاليد الصوديوم الإكسوثيرمي الباعث للحرارة بقوة يجهز بقوة دافعة. وبهذه الطريقة يمكن تحضير ألكيلات وأريلات كل من Ti ، Hg ، Sn ، Pb ، Bi ، مثل :



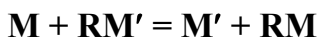
ونجد أن طريقة السبيكة قد استعملت لتحضير رباعي مثيل ورباعي أثيل الرصاص صناعياً، كمواضع مضافة إلى البترول لمنع الفرقة. وتعد هذه طريقة صناعية لتحضير نواتج عضوية فلزية بكميات كبيرة كما يلي:



وبطريقة مشابهة فإن ثلاثي أريلات البزموت قد حضرها لأول مرة العالم " ميخائيل " بتفاعل مسحوق سبيكة البزموت - صوديوم مع هاليدات الأريل كما يلي:



وعندما يحدث تفاعل بين فلز ومركب عضوي فلزي لفلز آخر يكون الناتج كما يلي :

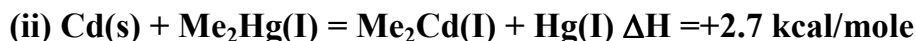
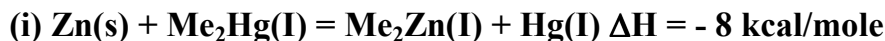


ونجد أن هذه الطريقة تعتمد على الفرق بين الطاقات الحرة لتكوين كل من الصنفين RM ، RM' ؛ ولأن قيم ΔG° للمركبات العضوية الفلزية متوفرة في حالات قليلة جداً، فإن ΔH° (حرارات التكوين) سوف تستعمل لتدل على الإمكانية التيرموديناميكية لتفاعلات من هذا النوع .

ويتوقع بأن مركبات عضوية فلزية إندوثيرمية أو إكسوثيرمية ضعيفة سوف تعتبر كواشف (RM) لها استعمالات متنوعة عديدة في تفاعلات من هذا

النوع؛ لأن هذه المركبات قد وجدت بين العناصر (ب) الثقيلة
(Bi ، Pb ، Ti ، Hg) .

ومن هذه المركبات التي هي مستقرة تجاه الأكسدة وبالإمكان تحضيرها بسهولة علمًا بأنها سامة هي مركبات الزئبق العضوية، حيث لها استعمالات واسعة جدًا. ولنأخذ بعين الاعتبار حرارات التفاعل بين ثنائي مثيل الزئبق، والخاصين، والكاديوم كما يلي:



ويتضح مما سبق أن تفاعل الخاصين يمضي بصورة تامة إلى حد الاكتمال، في حين أن مزيجًا متوازنًا يلاحظ في حالة الكاديوم. وعليه فإنه لا ينصح بالتعامل مع مركبات الكاديوم العضوية المتطايرة في جهاز تفريغ يحتوي على الزئبق، خشية من حدوث التفاعل (ii) بالاتجاه العكسي.

وهناك عناصر أخرى تتفاعل بصورة مناسبة مع مركبات ثنائي ألكيل أو ثنائي أريل الزئبق التي تشتمل على الفلزات القلوية، وفلزات الأتربة القلوية، وهي: Te ، Se ، Bi ، Sb ، Pb ، Sn ، Ga ، Al .

وفي بعض الحالات فإن تكوين ملغم الفلز يساعد على حدوث التفاعل. وعندما تتفاعل العناصر الانتقالية تعطي فلز الزئبق وخليط من هيدروكربونات. وإن أنواعًا غير مستقرة من مركبات عضوية للفلز الانتقالي قد تتكون في البداية فقط لكي تتجزأ بعدئذ، وتكون التفاعلات تقريبًا متشابهة كما يلي:



ويجب ملاحظة أن حرارة تكوين المركب العضوي للعنصر هي العامل المسيطر. وأن ترتيب الإزاحة لعنصر بآخر في مثل هذه التفاعلات كان في الماضي غالبًا ما يعزى إلى السلاسل الكيميائية الكهربائية.

ونجد أن أي عنصر يقع عاليًا في هذه السلاسل سوف يعمل على إزاحة عنصر آخر من مشتقاته العضوية الفلزية كما يزيحه من أملاحه تمامًا. وتعد هذه القاعدة سارية المفعول بالنسبة للعناصر الفلزية.

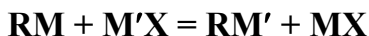
وكما لاحظنا فإنه عند أخذ اللافلزات وأشباه الفلزات مثل **P ، As ، Sb ، Bi** بعين الاعتبار فإن من المستحسن - وذو معنى أكثر - أن نأخذ ΔH_f° بعين الاعتبار فضلًا عن أي موقع في السلاسل الكهروكيميائية.

تبين أن عملية نقل مجموعات الألكيل أو الأريل من عنصر إلى آخر قد لا تكون كاملة بالضرورة. وهكذا فإن أريلات المجموعتين الرابعة (ب) والخامسة (ب) تتفاعل مع الفلزات القلوية باستعمال الأثيرات كمذيبات أو باستعمال سائل الأمونيا، كما يلي:



4- تفاعلات المركبات العضوية الفلزية مع هاليدات الفلز:

يمكننا أن نبين تفاعلات المركبات العضوية الفلزية مع هاليدات الفلز كما بالتفاعل التالي:



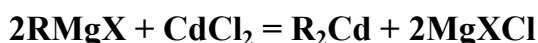
ونجد أن هذه التفاعلات تتضمن طريقة عامة ومهمة لتحضير مركبات عضوية للعناصر، ولربما تعد من أكثر الطرق الشائعة والمتعددة الاستعمالات بالنسبة لجميع الطرق المعملية.

وهنا فإن الاختلافات بين حرارات تكوين الكلوريدات والمثيلات لنفس العنصر، $\Delta H_f^\circ (\text{MMe}_n) - \Delta H_f^\circ (\text{MCl}_n)$ قد رسمت بيانيًا مع العدد الذري لعدد من العناصر (ب). ونلاحظ أنه عند الاتجاه إلى أسفل المجموعة الرابعة (ب) (C إلى Sn) أو المجموعة الخامسة (ب) (N إلى Bi)، فإن الكلوريد يصبح مفضل تصاعديًا نسبة للمثيل.

وهذا هو أيضاً اتجاه عام لزيادة الفلزية أو خاصية الإيجابية الكهربائية للعناصر. هكذا وبصورة عامة فإن فحوى الموضوع هو في اتحاد الهالوجين مع عنصر آخر ذي إيجابية كهربائية أكبر واتحاد الجذر العضوي مع عنصر ذي سالبية كهربائية أكبر من المزدوج.

وفي الغالب فإن الكواشف الأكثر تعدداً في استعمالاتها في تحضيرات من هذا النوع هي: المشتقات العضوية للعناصر الأكثر إيجابية كهربائية، خصوصاً بسبب تحضيرها البسيط، تلك هي مركبات Mg ، Li .

وهذه تتفاعل بسرعة وإكسوثيرمياً مع هاليدات العناصر الأكثر سالبية كهربائية. والأمثلة على ذلك كثيرة جداً؛ لذلك فإننا نعطي واحداً منها هنا لأجل التوضيح كما بالتفاعل التالي:



ولقد وجد أن ألكيلات الكاديوم تعد كواشف مهمة في الكيمياء العضوية لتحويل هاليدات الأسيل إلى الكيتونات. فقد حضرت وهي في وضعها الأصلي بواسطة الإضافة المباشرة لـ $CdCl_2$ اللامائي إلى محلول أيثري من كاشف جرينيارد.

كما أن مركبات الليثيوم العضوية تعد أكثر فعالية من كواشف جرينيارد، وفي حالات معينة تسمح بحدوث تفاعل تعويضي أكثر اكتمالاً. وعلى سبيل المثال، إن كواشف جرينيارد تعوض ذرتين فقط من الكلور الموجود في كلوريد الليثيوم (III) عندما يكون الأثير الإثيل هو المذيب، بينما ألكيلات الليثيوم بإمكانها تعويض جميع ذرات الكلور الثلاثة كما يلي:



وبصورة مشابهة فإن $(Et_3P)_2PtBr_2$ يعطي مشتق ثنائي الميثيل $PtMe_2-(Et_3P)_2$ عند معاملته مع ميثيل الليثيوم في حين يعطي كاشف جرينيارد معقد أحادي الميثيل فقط $(Et_3P)_2PtMeBr$.

وهناك عامل آخر يؤثر على الاختيارية بين مركبات الليثيوم العضوية وكواشف جرينيارد هو استقرارية الناتج تجاه التحلل المائي . فالمركبات الناتجة من تفاعل جرينيارد تُعد أكثر ملائمة لاستخلاصها بواسطة التحلل المائي لمزيج التفاعل بحامض الهيروكلوريك المخفف، ومحلول مشبع من كلوريد الأمونيوم أو الماء لتحطيم زيادة كاشف جرينيارد وكذلك لإذابة أملاح المغنسيوم.

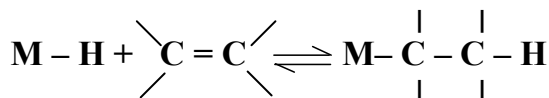
ثم تتبع العملية بفصل الطبقة العضوية ثم التجفيف وأخيراً إزالة المذيب، كما أن حذف خطوة التحلل المائي يؤدي إلى تكوّن مزيج يصعب عنده فصل الناتج المرغوب فيه عن المعقدات الأيثرية لهاليدات المغنسيوم للزجة القوام المتكونة كنواتج ثانوية.

وهذه النواتج تكون أكثر صعوبة في الفصل خصوصاً عند وجود البروميدات أو الأيوديدات. ومن جانب آخر فإن ألكيل الليثيوم يمكن تحضيره باستعمال الأيثر البترولي، حيث إن هاليدات الليثيوم المتكونة تكون غير ذائبة تماماً.

أما النواتج الحساسة للماء فبالإمكان استخلاصها بواسطة الترشيح للتخلص من هاليد الليثيوم غير الذائب ثم تبخير الراشح في جو جاف.

5- إدخال الأوليفينات والأستيلينات بين روابط فلز - هيدروجين:

إن هذه التفاعلات يمكن تمثيلها بالمعادلة العامة التالية:



وإن أكثر الأمثلة أهمية تتعلق بالعناصر Si ، Al ، B (إن إضافات هيدريدات اللافلز H - S، H - O، H - P، H - N وهالوجين H - إلى الأوليفينات والأستيلينات غير واردة هنا).

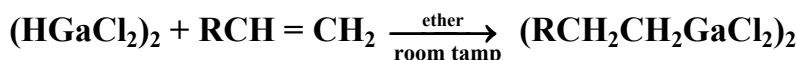
وهذه التفاعلات ليست بالسهولة التي تقترحها المعادلة، وقد تم ملاحظة ميكانيكات مختلفة عديدة بإمكانها أن تعمل هنا، حتى في تفاعلات هيدريدات عنصر واحد مثل السيليكون.

البورون والألمنيوم (Boron and Aluminum):

إن إضافة هيدريدات البورون وهيدريدات الألمنيوم إلى الأوليفينات هي عمليات ذات تطبيقات واسعة. ومن المعروف سابقاً أن عملية الهدرجة البورونية (hydroboration) تشمل طريقة مختبرية بسيطة لتحضير ألكيلات البورون.

ومن ثم تحضير مركبات عضوية واسعة الانتشار من مواد أولية سهلة الحصول. وتعد الأخيرة طريقة مهمة صناعياً ونجد أن إضافة هيدريدات البورون وهو عادة ثنائي البورون **diborane** أو هيدريدات البورون الألكيلية مثل: $(RBH_2)_2$ ، أو $(R_2BH_2)_2$ ، إلى الأوليفينات تحدث تحت ظروف معتدلة في درجة حرارة المحيط وباستعمال الأثير كمذيب.

إن وظيفة الأثيرات غير واضحة؛ فقد تعمل على تحفيز بعض التفاعلات في حين ليس لها دور أساسي في حالات أخرى. وإن الإضافة المماثلة لروابط **Ga-H** إلى الأوليفينات قد تم توضيحها حديثاً. وعلى سبيل المثال: فإن **Et₂GaH** يضيف 1- ديكين ليعطي **Et₂GaC₁₀H₂₁** وكذلك فإن الدايمر $(GaHCl_2)_2$ يضيف الأوليفينات وخاصة طرفية الرابطة المزدوجة.



إن إضافة هيدريدات الفلز الانتقالي إلى الأوليفينات ووظيفة هكذا تفاعلات في عمليات التحفيز قد تم بيانها فيما سبق.

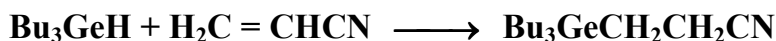
6- إضافة هيدريدات عناصر المجموعة الرابعة إلى الأوليفينات:

لو انحدرنّا بالمجموعة الرابعة في الجدول الدوري تنازلياً من **Si** إلى **Ge** إلى **Sn** إلى **Pb**، فإن سهولة إضافة الهيدريدات (مثل R_3MH) إلى الأوليفينات تزداد بشكل ملحوظ بانخفاض قوة الروابط **M-H**.

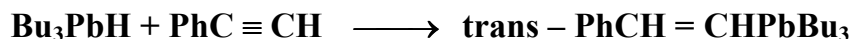
وهكذا فإن ثلاثي ألكيل السيليكون يحتاج إلى أن يسخن إلى 300°م تحت ضغوط من الأوليفين على الأقل 300 جو، أو أن يشعع التفاعل بالأشعة فوق

البنفسجية، أو أن يحفز التفاعل بواسطة البيروكسيدات مثلاً أو بعض الأملاح الفلزية، أو أمينات ثالثة.

أما ثلاثي ألكيل الجبرمانيوم، وثلاثي ألكيل القصدير، فإنهما يضافان إلى الروابط كربون - كربون المزدوجة طرفية الموقع المنشطة في 120°م و 90°م على التوالي، والمحفز غير ضروري هنا، مثل ما يلي:

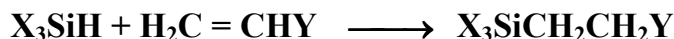


كما أن هيدريد ثلاثي نورمال - بيوتيل الرصاص يعد فعالاً إلى درجة بحيث يضاف بسرعة إلى الأوليفينات والأستيلينات في محلول أثيري وبدون استعمال محفز وحتى في درجة الصفر المئوي، مثل ما يلي:



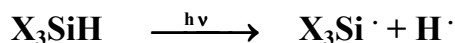
الهدرجة السيليكونية:

إن إضافة الروابط Si-H إلى الأوليفينات والأستيلينات لها أهمية صناعية في إنتاج مواد وسطية للصناعات السيليكونية.

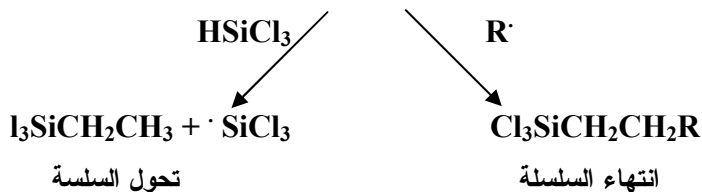


وقد تحدث بالإضافة بواسطة التفاعل الحراري تحت ضغط معين، لكنها تحدث بصورة أفضل عند تشعيع المواد بالأشعة فوق البنفسجية أو تحفيزها بإضافة محفز.

كما أن التفاعلات الحرارية، الضوئية، أو المحفزة بواسطة البيروكسيد تتضمن ميكانيكيات سلسلة الجذر - الحر. وهذه الجذور تنتج في البداية من هيدريد السيليكون كما يلي:



والتي تضاف بعدئذ إلى الأوليفين بطرق مختلفة كما يلي:



إن مرحلة تكاثر السلسلة عادة ليست مهمة جداً، على اعتبار أن جذور السلاسل هي عوامل تحول للسلسلة جيدة جداً.

إن عمليات التحفيز بواسطة أملاح فلز انتقالي، مثل H_2PtCl_6 ، PtCl_2] (Cyclohexene) ، ربما تستخدم معقد أوليفيني للبلاتين (ثنائي التكافؤ) ونواتج وسطية تحتوي على الروابط Pt-Si التساهمية.

7- تكوين روابط فلز - كربون بواسطة تفاعلات إدخال أخرى:

إن إضافة هيدريدات الفلز إلى روابط كربون - كربون المزدوجة أو الثلاثية هي حالة خاصة لنوع عام جداً من التفاعل الذي يتضمن إضافة الأصناف A-B إلى نظام غير مشبع $X=Y$ (أو $X \equiv Y$) كما يلي:



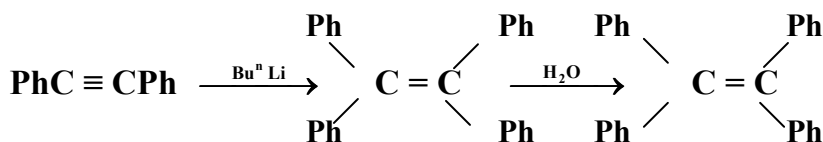
وهنا نناقش أمثلة لهذا النوع العام الذي يتضمن إضافة الروابط بين الفلزات وعناصر فيما عدا الهيدروجين (A = فلز ، B = C ، -N ، -P ، -O ، -Hal ، -Metal ، إلخ)، إلى الأوليفينات والأستيلينات.

وبصورة شكلية فإن تفاعلات مشابهة تتضمن إضافة هذه الروابط إلى الأصناف $Y = X$ ، عندما $C \neq Y$ (مثل الإضافة إلى $C = O$ ، $C = N$ ، إلخ) قد نوقشت بصورة مختصرة فيما سبق، على اعتبار أنها لا تؤدي إلى تكوين روابط M-C جديدة.

إن الروابط فلز - كربون المستقطبة كالموجودة في المركبات العضوية الفلزية للعناصر الأكثر إيجابية كهربائية، بالإمكان إضافتها إلى الأوليفينات

والأستيلينات، خصوصاً عندما تكون الأخيرة حاملة لمجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات التي: إما أن تزيد من استقطاب الرابطة $C = C$ أو $C \equiv C$ ، أو بإمكانها تثبيت شحنة سالبة في الحالة الانتقالية.

وهكذا فإن بيوتيل الليثيوم يضاف إلى ثنائي فنيل الأسيتلين باستعمال الأيثر الإيثيلي وليس البنثن كمنذيب. وإن ترانس - بيوتيل السستلين (trans - burtylstilbene) قد يستخلص بعد التحلل المائي، مبيناً بأن إضافة السيس هي التي تحدث:



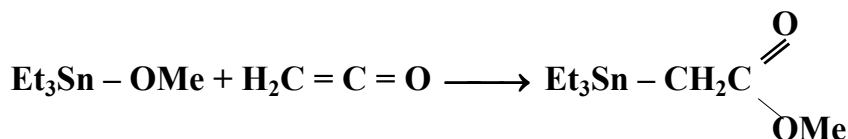
إن سلاسل من تفاعلات للإدخال تحدث عندما يتفاعل عادي - بيوتيل الليثيوم مع الإثيلين تحت ضغط عالي (10000 إلى 15000 باي). وإن متعدد الإثيلين الشمعي ذا الوزن الجزيئي الذي يقدر بحوالي 17000 ينتج من التفاعل كما يلي:



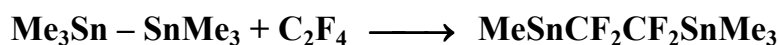
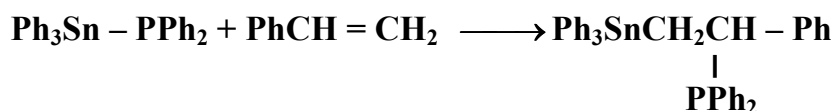
كذلك فإن البلمرة (البلمرة المنخفضة) (telomerisation) تحدث للإثيلين مع ثلاثي إيثيل الألمنيوم. كما إن كواشف جرينيارد خلافاً للمركبات العضوية لليثيوم وللألمنيوم لا تضاف عادة إلى الأوليفينات أو الأسيتيلينات.

وأيضاً إن إضافة $M - M$ و $O - M$ ، $P - M$ ، $N - M$ إلى الأوليفينات والأسيتيلينات قد تحدث في بعض الأحيان، خصوصاً عندما تكون هذه الروابط ضعيفة، كما هو الحال مع العناصر الأثقل مثل Sn و Pb. وإن تفاعلات من هذا النوع تعد مناسبة عندما يكون الأوليفين

أو الأسيتيلين حاملاً لمجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات
مثل COOMe - أو CN - .



(محفز بواسطة مصادر للجذر الحر)

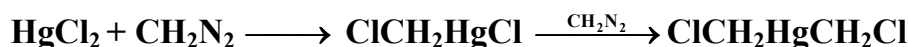
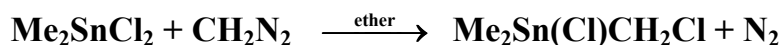
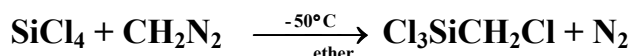


8- استعمال مركبات الدايزو في تكوين روابط فلز - كربون :

إن استعمال مركبات الدايزو في تكوين روابط فلز - كربون
قد قسمت بصورة ملائمة على قسمين - تفاعلات مركبات
الدايزو (أ) الأليفاتية و (ب) الأروماتية.

(أ) مركبات الدايزو الأليفاتية:

إن الدايزوميثان ومركبات الدايزوميثان المعوضة (مثل الدايزواسيتيك أستر)
تتفاعل مع هاليدات فلزية عديدة أو هيدريدات فلزية تحت ظروف معتدلة، وذلك
بإدخال مجموعة الميثيلين:



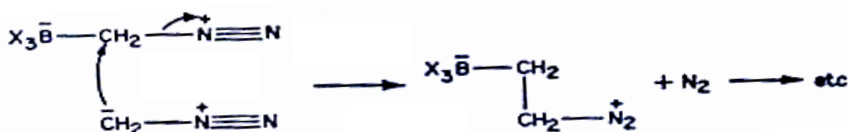
إن عملية استبدال كل المجاميع $\text{M} - \text{Cl}$ غالباً ما تكون صعبة أو
مستحيلة، وحينما تكون المادة الداخلة في التفاعل مستقبلة قوية لزوج

الإلكترونات مثل X_3B ($R, Cl = X$) أو X_3Al ، فإن عملية تكوين متبلمر المثيلين تكون بالغة التعقيد.

وفي هذه الحالات فإن الخطوة البدائية في التفاعل تتضمن تناسق مجموعة CH_2 من الدايزوميثان مع أوربييتال p - الفارغ في البورون.



وهذه متبوعة بخطوات سريعة لاحقة وذلك بحذف النيتروجين وعملية البلمرة:

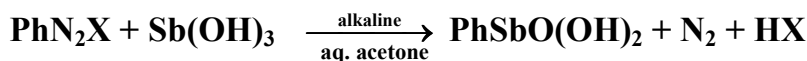
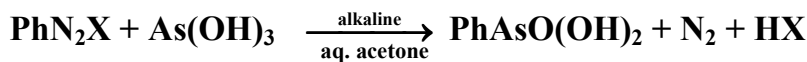


(ب) تفاعل أملاح الدايزونيوم الأورماتية مع هاليدات أو أوكسيدات فلزية وشبه فلزية في محاليل مائية:

إن هذه الطريقة يمكن تطبيقها على مدى واسع مع العناصر الثقيلة وشبه الفلزية. وهناك شرطان يجب أن يتوفرا لهذه الطريقة لكي تطبق بنجاح؛ الأول: إذا كانت هناك أوساط مائية تستعمل، وعليه فيجب أن يكون الناتج غير قابل للتحلل المائي.

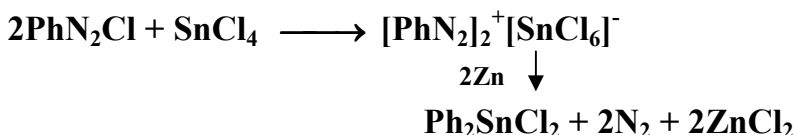
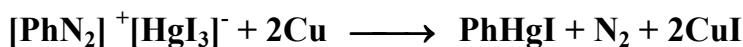
وهذا يجعل منها طريقة محدودة الاستعمال لأريلات Hg ، Ti وعناصر المجموعتين الرابعة (أ) والخامسة (أ). ثانيًا: أن العنصر المستعمل يجب أن يكون حساسًا تجاه المهاجمة الإلكترونية بواسطة أيون الأريل دايزونيوم ArN_2^+ .

إن أفضل الاستعمالات المعروفة لهذه الطريقة وربما أكثرها نجاحًا هو تفاعل بارت في تحضير أحماض الأريل الزرنيخية، وكذلك تفاعل شميدت في كيمياء الأنتمون مثل ما يلي:



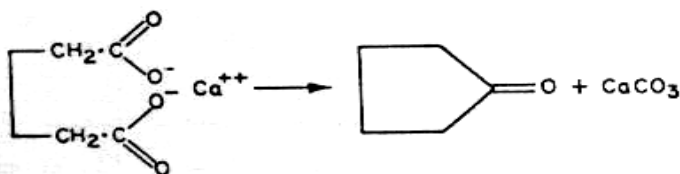
ومما يجب ملاحظته هنا بأن أي من العنصرين **As** أو **Sb** حدث له تأكسد من حالة التكافؤ الثلاثية إلى الحالة الخماسية. وقد وسّع هذا التفاعل أحد العلماء، وذلك بتحضير المشتقات الأريلية للعناصر (ب) الثقيلة، مثل: **Hg** ، **Ti** ، **Sn** ، **Pb** ، **Bi** ، لكن حصيلة التفاعل غالبًا ما تكون بسيطة.

وعادة فإن الأملاح المزدوجة للهاليد الفلزي مع ملح الدايزونيوم هي التي تستخلص أولاً، ثم تختزل بفلز النحاس أو الخارصين، مثل:



9- سحب مجموعة كاربوكسيل من أملاح الفلزات (ب) الثقيلة :

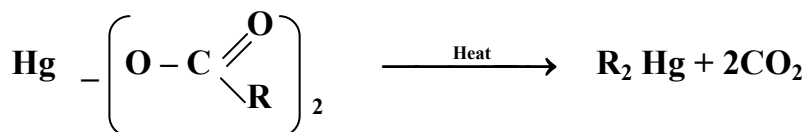
كما هو معروف جيداً، فإن عملية سحب مجموعة الكاربوكسيل من أملاح الكالسيوم أو الباريوم للأحماض الأليفاتية تؤدي إلى تكوين الكيتونات ، كما يلي:



أي أن عملية سحب مجموعة الكاربوكسيل من أملاح معينة للأحماض العضوية للعناصر (ب) الثقيلة تؤدي على أية حال إلى تكوين روابط فلز -

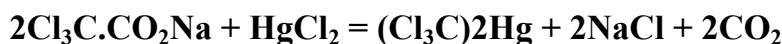
كربون، وبصورة عامة فمن الضروري أن تحتوي الأحماض العضوية على مجموعات ساحبة للإلكترونات.

وإن معظم الأمثلة تأتي من كيمياء الفلزات Hg ، Sn أو Pb ،
مثال:

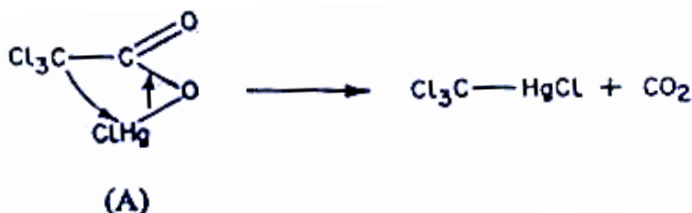


إن تبايناً في تأثير الحرارة على بنزوات الزئبق يحدث عندما يكون التعويض على الحلقة الأروماتية في الموقع أورثو بالنسبة لمجموعة الكربوكسيل؛ لذلك فإن ثلاثي كلورواسيتات الزئبق يفقد مجموعة الكربوكسيل من السرعة بمكان بحيث لم يتم استخلاصه كمركب حتى الآن.

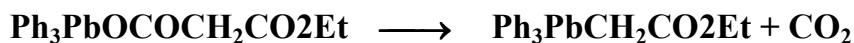
وإن بس (ثلاثي كلورومثيل) الزئبق تم الحصول عليه بحصيلة جيدة من تفاعل ثلاثي كلورواسيتات الصوديوم مع هاليدات الزئبق باستعمال مزيج من الإيثيلين جلايكول والأثير الميثيلي كمذيب:



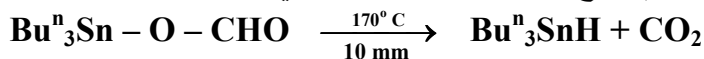
وعلى فرض أن التفاعل يستخدم الناتج الوسيطى (A):



وبصورة مشابهة فإن بعض أملاح ثلاثي فنييل - الرصاص للأحماض العضوية الحاوية على مجموعات معوضة ساحبة للإلكترونات تفقد مجموعة الكربوكسيل عند تسخينها إلى درجة حوالي 160°C تحت ضغط منخفض، مثل:

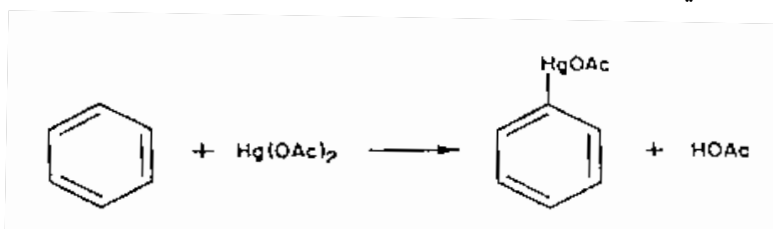


كما أن هناك تفاعلا غريباً فوق العادة لهذا النوع ألا وهو تحليل فورمات ثلاثي بيوتيل القصدير الذي ينتج عنه تكوين هيدريد ثلاثي بيوتيل القصدير:

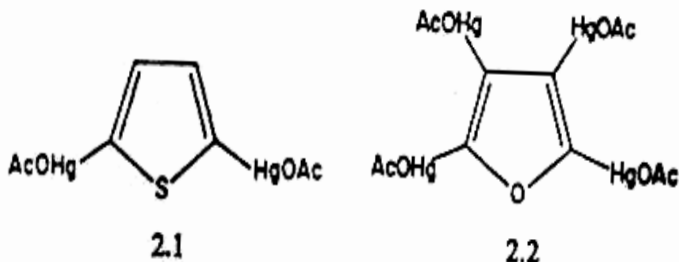


10- تفاعل المركبات الأروماتية مع الزئبق:

إن المركبات الأروماتية تخضع لتفاعلات التعويض الإلكتروفيلية بواسطة الكاتيونات الحاوية على الزئبق أي HgX^+ . وإن خلاص الزئبق في الكحول الإيثيلي هي التي تستعمل عادة؛ لأن كلا من البنزين والطورلين يتفاعلا مع الزئبق بلطف بواسطة هذا الكاشف وعند درجة الغليان ليعطيان مشتقات أحادية التعويض كما يلي:



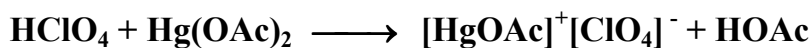
إن المركبات الأروماتية والتي تكون حساسة تجاه التعويض للالكتروفيلي أكثر من البنزين تكون أكثر عرضة للمهاجمة، وهكذا فإن الثايوفين يعطي 2 ، 5 - ثنائي زئبقاسيتات الثايوفين (2.1) وإن الفيوران يعطي 2 ، 3 ، 4 ، 5 - رباعي زئبقاسيتات الفيوران (2.2) عند تفاعلها مع خلاص الزئبق في الكحول الإيثيلي المغلي:



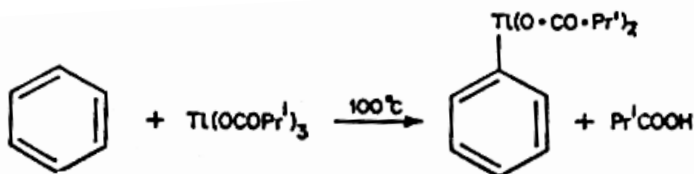
وإن أفضلية زئبقة الثايوفين تتضمن طريقة جيدة لإزاحته من البنزين التجاري. كما أن الدراسات الحركية لزئبقة المركبات الأروماتية تبين أن التفاعل هو تفاعل من المرتبة الأولى في كل من المركب الأروماتي وفي خلاات الزئبق.

$$\text{Rate} \propto [\text{ArH}] [\text{Hg}(\text{OAc})_2]$$

وهذا التفاعل يكون محفزاً بواسطة أحماض قوية، ضعيفة التناسق (مثل HClO_4)، وإن عملية إضافة الحامض تساهم في التحفيز إلى درجة بحيث تكون النسبة المولية من $\text{Hg}(\text{OAc})_2 : \text{HClO}_4 = 1 : 1$ ، مقترحة بذلك تكوين معقدًا بنسبة 1 : 1، معتدل الاستقرار كما يلي:



وحتى عند وجود كمية قليلة من حامض البيركلوريك، فإن الطولين يتفاعل مع الزئبق بسرعة في درجة حرارة المحيط. إن أملاح الثاليوم تعمل على فلزية البنزين والثايوفين بصورة مشابهة، مثل:



11- تفاعل الأوليفينات والأستيلينات مع الزئبق:

إن إضافة أملاح الزئبق إلى الأوليفينات للحصول على نواتج حاوية على روابط زئبق - كربون قد أتم هوفمان وساند اكتشافها، وحصل على سلسلتين من النواتج، (A) و (B)، طبقاً لظروف التفاعل.

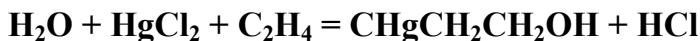


(A)



(B)

وثابت الاتزان للتفاعل التالي:

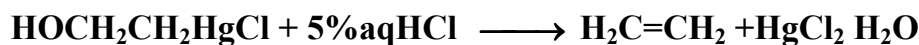


يكون كما يلي:

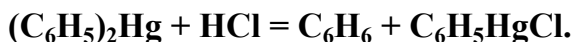
$$K = \frac{[\text{CHgCH}_2\text{CH}_2\text{OH}][\text{HCl}]}{[\text{HgCl}_2][\text{C}_2\text{H}_4]} = 3.0 \text{ at } 25^\circ\text{C. The}$$

وقد ينحرف التفاعل إلى اليمين، وذلك بإضافة محلول قاعدة خلال إمرار غاز الإيثيلين؛ لإزاحة حامض الهيدروكلوريك المتكون من التفاعل، كما أن أطياف الرنين المغناطيسي لبروتونات المركب (A) تبرهن على أنه يمتلك التركيب الحاوي على رابطة - سيجما بين الزئبق - كربون وليس معقد - باي كما اعتقد سابقاً.

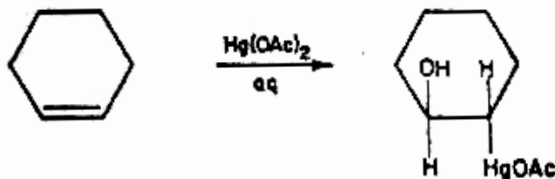
وعلى أية حال فإن بعضاً من تفاعلاته هي ليست نموذجية لألكيلات الزئبق. وعلى سبيل المثال؛ فإن الأحماض المعدنية تحرر الأوليفين بسهولة أفضل من أن تنتج الكحول، مثل:



على خلاف التفاعل:

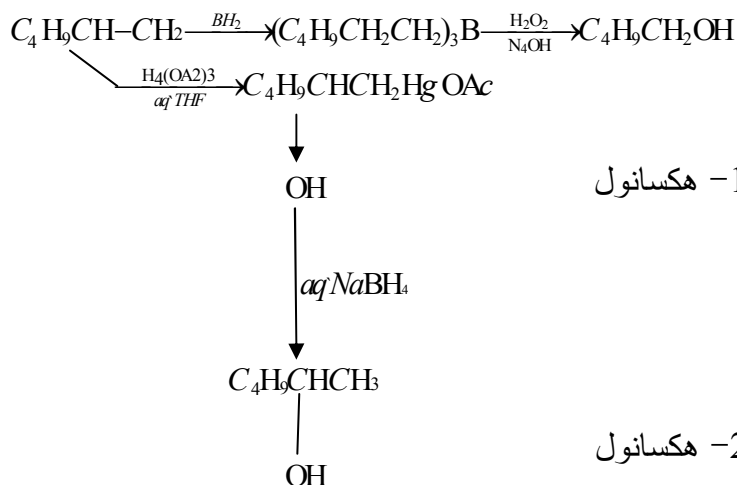


كما أن إضافة أملاح الزئبق إلى الأوليفينات تشرع عموماً بالشكل الفراغي - النوعي ترانس (trans). وهكذا فإن الهكسين الخلفي يعطي المركب التالي عند تفاعله مع خلات الزئبق كما يلي:



ونجد أن الزئبقية الأوكسجينية [سحب الزئبق] قد تم اقتراحها على هذا النمط كونها طريقة معتدلة لتميؤ ماركونيكوف لروابط كربون - كربون المزدوجة .

فإنه بالإمكان استعمال الهدرجة البورونية ماكونيكوف. والتفاعل الآتيان للـ 1 - هكسين في أدناه هما للمقارنة:



إن الزئبقية الأوكسجينية تمتلك مجموعة من المميزات للإضافة الإلكتروفيلية، من حيث إن قاعدة ماركونيكوف تخضع لها، وإن إضافة الترانس تكون ملاحظة هنا، كما أن المجاميع المعوضة الساحبة للإلكترونات تعمل على عرقلتها.

كما أن مركبات عديدة قد تم الحصول عليها بواسطة تفاعل الأسيتيلينات مع محاليل أملاح الزئبق. وهكذا فإن مشتقات بلورية من $\text{RC} \equiv \text{C} - \text{Hg} - \text{C} \equiv \text{CR}$ قد حصل عليها من تفاعل أوكسيد الزئبق مع $\text{RC} \equiv \text{CR}$.

ونجد أن المواد البلورية $\text{RHgC} \equiv \text{CHgR}$ تتكون هي الأخرى عندما يتفاعل RHgX مع الأسيتيلين نفسه في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية. وكخاصية مهمة لهذه المركبات هي استعدادها التام للتحلل المائي إلى الألديهيدات.

ومن المحتمل أن تعمل عملية تميؤ الأسيتيلين إلى الأسيتالديهد على نشوء نواتج وسطية من هذا القبيل.

" الأسئلة "

- 1- اشرح التفاعل بين الفلز ومركب هالوجيني عضوي . موضحًا إجابتك بالأمثلة والمعادلات كلما أمكن ذلك .
- 2- وضح بالتفصيل أهم تطبيقات تفاعل الفلزات والهاليدات العضوية.
- 3- بين كيف يمكن توضيح نواتج عضوية فلزية بطريقة السبكة .
- 4- اشرح شرحًا وافيًا تفاعلات المركبات العضوية الفلزية مع هاليدات الفلز .
- 5- وضح كيف يمكن إدخال الأوليفينات والأستيلينات بين روابط فلز - هيدروجين .
- 6- اشرح عملية إضافة هيدريدات البورون وهيدريدات الألمونيوم إلى الأوليفينات.
- 7- بين بالشرح عملية إضافة هيدريدات عناصر المجموعة الرابعة إلى الأوليفينات.
- 8- تكلم عن روابط فلز - كربون بواسطة تفاعلات إدخال أخرى.
- 9- وضح كيف يمكن استعمال مركبات الدايزو في تكوين روابط فلز - كربون .
- 10- اشرح شرحًا وافيًا تفاعل المركبات الأروماتية مع الزئبق، وكذلك تفاعل الأوليفينات والأستيلينات مع الزئبق.

* * *