

الباب السادس

المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الأولى

مقدمة:

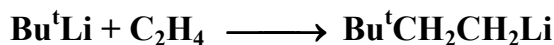
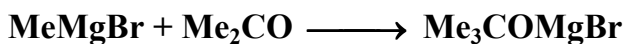
في هذا الباب سنتناول عناصر المجموعة الرئيسية فقط بعين الاعتبار، والمقصود بذلك هي الفلزات القلوية، والمجاميع الثنائية (أ)، والثنائية (ب)، والبورون، والألومنيوم والمجموعة الثالثة (ب).

ومن الأفضل اعتبار كل من النحاس، والفضة، والذهب عناصر انتقالية، حيث إن مدارات **d** فيها تشارك على مدى واسع في كيميائها. وإن السكندنيوم، الليثيوم، واللانثانوم قد صنفت بصورة عامة مع سلاسل اللانثانيدات.

ونجد أن هناك جزءًا قليلاً من الكيمياء العضوية للكاليوم، السترونشيوم، الباريوم والراديوم معروف أو مفهوم، وفيما يتعلق بالمجموعة الثنائية فسوف تناقش كيمياء كل من البريليوم، المغنسيوم وعناصر تحت المجموعة، والخاصين، والكاديوم والزنك بصورة مفصلة إلى حد ما.

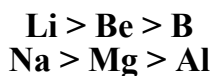
ولقد تبين أن معظم أصناف المركبات العضوية الفلزية التي وجد لها استعمال واسع ككواشف تحضيرية هي مشتقات لعناصر أخذت بعين الاعتبار في هذا الباب. وفي معظم الحالات فإن أهميتها التحضيرية تعود إلى استقطاب الرابطة فلز - كربون.

وعلى سبيل المثال، فإن فعالية ألكيلات الليثيوم وكواشف جرينيارد تعود بصورة كبيرة إلى استقطاب الروابط $\text{Mg}(\delta+) - \text{C}(\delta-)$, $\text{Li}(\delta+) - \text{C}(\delta-)$ التي تتفاعل بسرعة مع المجاميع المستقطبة أو في بعض الحالات الخاصة القابلة للاستقطاب كما يلي:



وكما هو متوقع على هذا الأساس، فإن الفعاليات النسبية لمعظم الكواشف للمركبات العضوية لعناصر المجاميع الدورية الثلاثة الأولى تجري بصورة موازية لخاصية الإيجابية الكهربائية للفلز.

وهكذا فإن ألكيلات الفلزات القلوية ذات الإيجابية الكهربائية العالية هي أكثر فعالية من ألكيلات عناصر المجموعتين الثانية أو الثالثة. وبالاتفاق مع السالبة الكهربائية التي تزداد عند التحول من اليسار إلى اليمين في المجموعة الدورية المعطاة، فهناك تغير متماثل في فعالية الألكيلات كما يلي:



الصفات العامة:

أ- الفلزات القلوية:

ضمن مجموعة الفلزات القلوية، فإن مركبات الليثيوم العضوية تميل إلى الاختلاف عن تلك التابعة للصدويوم والتابعة للفلزات القلوية الأثقل، خصوصاً عندما لا يكون هناك وسائل تجعل من الشحنة السالبة الموجودة على الكربون المرتبط بالفلز القلوي تنتشر فوق عدة ذرات كربون أخرى.

إن مركبات مثل بيوتيل الصدويوم العادي (**n**) - بيوتيل البوتاسيوم العادي (**n**) لا تذوب في الهيدروكربونات المشبعة، ولكنها تتفاعل مع بقية الأنواع الأخرى جميعاً، وبصورة عامة فإن خواصها تعد مطابقة للتكوين الأيوني التالي:



كما أن الفعالية النيوكليوفيلية الكثيفة لهذه المركبات ترجع إلى وجود وحدة كاملة تقريباً للشحنة السالبة على إحدى ذرات الكربون. ومن ناحية أخرى فإن بيوتيل الليثيوم العادي (**n**) هو سائل عديم اللون ويذوب بسهولة في الهيدروكربونات المشبعة.

وكمركب سداسي الجزيئة تركيبية $(\text{Bu}^n\text{Li})_6$ ، فيعتقد بأنه يمتلك تكويناً تساهمياً ذا نقص إلكتروني بالرغم من أن روابط الليثيوم - كربون هي عالية الاستقطاب بكل تأكيد كما أن زيادة الخاصية التساهمية لألكيلات الليثيوم ربما تعود بصورة رئيسية إلى نصف القطر الأصغر وقوة الاستقطاب الأعلى لذرة الليثيوم نسبة إلى ذرة الصوديوم.

وعلى أية حال، تجدر الإشارة إلى أنه حتى لو كانت ألكيلات الفلز القلوي جميعها أيونية، فحيثما وجد الكاتيون الأكبر والأنيون الأصغر تكون قابلية الذوبان أقل. وعلى سبيل المثال، فإن مثيلات الليثيوم والصوديوم تكون متراكمت رباعية الجزيئة $(\text{MeM})_4$.

كما أن عدم قابلية مثيل الليثيوم للذوبان في الهيدروكربونات ربما ومن المرجح كثيراً يعود إلى التداخل الألكتروستاتيكي بين ذرات الليثيوم الموجبة لإحدى رباعية الجزيئة وذرات الكربون السالبة لرباعي الجزيئة المجاور.

وإن ثلاثي - بيوتيل الليثيوم يكون تترامر كذلك، لكن وبسبب الحجم الأكبر لمجموعة البيوتيل الثالثة مقارنة بمجموعة المثل، فإن القوى الألكتروستاتيكية بين وحدات التترامر ستكون أقل في $(\text{Bu}^t\text{Li})_4$ وبصورة جديرة بالاعتبار عما هو عليه في $(\text{MeLi})_4$.

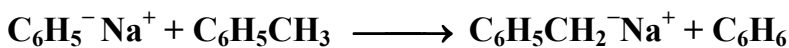
وهذه الأسباب مجتمعة تعد مدعاة ليس لذوبان ثلاثي - بيوتيل الليثيوم في الهكسان وحسب، بل كذلك مادة متطايرة أكبر بكثير من مثيل الليثيوم. وعلى العكس من ذلك فعند تثبيت حجم مجموعة الألكيل ورفع حجم الفلز القلوي فإن هذا يؤدي إلى زيادة التداخل بين المترامات المتجاورة.

ولهذا وبصورة عامة، فإن ألكيلات الصوديوم يجب أن تكون أقل ذوباناً من ألكيلات الليثيوم. إن زيادة الخاصية الأيونية لروابط الصوديوم - كربون نسبة لروابط الليثيوم - كربون يجب بطبيعة الحال أن تنمي هذا التأثير.

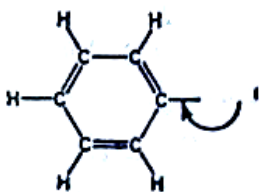
كما أن تركيب مثيل البوتاسيوم يكون مختلفاً عن تركيب كل من مثيل الليثيوم ومثيل الصوديوم، فهو مطابق للتركيب الأيوني K^+Me^- ، فكل مجموعة مثيل تكون محاطة بست ذرات بوتاسيوم في تركيب منشوري ثلاثي التماثل.

وحيث إنه بإمكان الشحنة السالبة على الجذور العضوية أن تنتشر على عدة ذرات كربون، وبالتالي فسوف يصبح صافي الشحنة على كل ذرة كربون أقل من وحدة واحدة، وإن الفعالية النيوكليوفيلية لأيون الكاربونيوم ستصبح كذلك أقل.

وهذا التأثير يكون واضحاً في عدد كبير من المركبات العضوية للفلزات القلوية، وتكون عادة مصحوبة بظهور ألوان زاهية. على سبيل المثال، فإن بنزيل الصوديوم يكون أحمر اللون براق، والذي لا يهاجم الأيثر هو أقل فعالية من فنيل الصوديوم، حيث إنه عديم اللون والذي يهاجم الأيثر. وهو يتكون عندما يتفاعل فنيل الصوديوم مع الطولوين كما يلي:

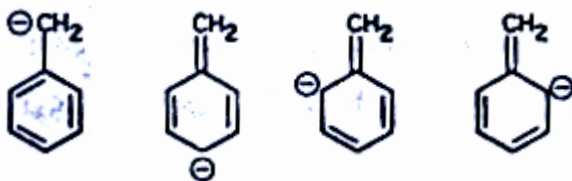


في حين أن الشحنة السالبة على الأنيون الفينيلي تكون محصورة بصورة رئيسية على مدار واحد زوجي الأشغال لنظام سيجما.



مدار sp^2 زوجي الأشغال

فإن الشحنة السالبة على أيون البنزيل تكون متوزعة بصورة رئيسية على أربع ذرات كربون كما هو موضح بالصيغة الآتية:

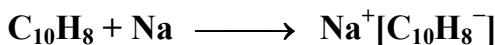


وإن مثال سايكلوبنتادايبيزيدات الفلزات القلوية $M^+C_5H_5^-$ ، والتي تكون فيها الشحنة السالبة منتشرة على كل مجموعات **CH** الخمس للأنيون الأروماتي، كما أن صنفاً كبيراً من المركبات العضوية للفلزات القلوية ذات الشحنة المنتشرة يتألف من مركبات لنواتج إضافة حاصلة بين الفلزات القلوية والهيدروكاربونات الأروماتية ثنائية أو متعددة النواة.

فالنفتالين مثلاً يتفاعل مع الصوديوم باستعمال الأثيرات مانحة الإلكترونات بقوة مثل: رباعي هيدرو الفيوران **THF** أو **1, 2** - ثنائي ميثوكسي إيثنان، وهذا التفاعل يتضمن انتقال إلكترون من الصوديوم إلى المدار الجزيئي - باي الفارغ والأقل طاقة التابع للمركب الأروماتي.

ونجد أن الانتقال الإلكتروني يكون عادةً متنوعاً بتزاوب كل من كاتيونات الصوديوم وأنيونات الهيدروكاربون. وإن هذه المركبات الملونة البراقة هي عبارة عن أملاح، وتتواجد بصورة عامة كأزواج أيونية في هذه المذيبات والتي لا تكون مستقطبة بشدة.

إن ذرات الفلز القلوي يجب ألا تعد مقترنة بأي ذرة من ذرات الكربون، حيث إن الشحنة السالبة تنتشر على كل مدار - باي الممتد والمستخدم هنا كما يلي:



إن مركبات الإضافة كنفثالين - الصوديوم أو الليثيوم $Li^+[C_{10}H_8^-]$ يجب أن يتم تمييزها عن مركبات التعويض مثل **1** - أو **2** - نفثيل - ليثيوم ، $C_{10}H_7Li$. حيث إن عملية تكوين أنيونات الهيدروكاربون تعد خاصية نموذجية تمتاز بها الفلزات القلوية فقط، بسبب جهود تأينها المنخفضة نسبياً.

وإن الهيدروكاربونات الأروماتية والتي ألفتها الإلكترونية عالية تكون هي الأخرى أنيونات عند تفاعلها مع بعض فلزات المجموعة الثانية ذات الإيجابية الكهربائية الكبيرة (مثل **Ca ، Mg**) .

ب- فلزات المجموعة الثانية:

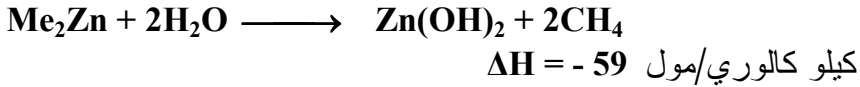
إن المشتقات العضوية لهذه الفلزات تبين تدرجاً مدهشاً في الخواص، خصوصاً الفعالية الكيميائية العامة، التي تسري بصورة موازية للسالبية الكهربائية للعناصر.

ووجد أن التحلل المائي لثنائي ميثيل الزئبق تفاعل طارد للحرارة كما يلي:



وهكذا فالحقيقة إن ثنائي ميثيل الزئبق ومعظم مركبات الزئبق العضوية الأخرى غير قابلة للتحلل المائي، ويعد هذا مثالا لاستقراريتها الحركية بدلا من استقراريتها الثيرموداينميكية.

ونجد أن التغير في الطاقة الحرة للتحلل يكون أكثر سالبية من -2 إلى حد بعيد على حساب تكوين مولين من الغاز. وإن التحلل المائي لألكيلات العناصر الأخف يكون طارداً للحرارة إلى حد بعيد، مثل ما يلي:



إن ألكيلات العناصر **Be** ، **Mg** ، **Zn** ، **Cd** تعد غير مستقرة تجاه التحلل المائي من الناحيتين الثيرموداينميكية والحركية. وإن الاستقرارية الحركية لألكيلات الزئبق تجاه الماء، وكذلك التحلل المائي البطيء لألكيلات الكاديوم ربما تكون متعلقة بقابليتها الضعيفة نسبياً على استقبال الإلكترونات أي حامض لويس.

كما أن تفاعل ألكيلات عناصر المجاميع الثلاثة الأولى مع الماء، **ROH** أو **RNH** يعتقد بأنه يشرع خلال حالة انتقالية، حيث إن قاعدة لويس تتناسق مع ألكيل الفلز. وإن النقص في الفعالية مع تزايد السالبية الكهربائية حسب التسلسل: (خارصين، كاديوم، زئبق) يكون موضعاً بتفاعل ثنائي المثيلات مع الماء.

حيث إن ثنائي مثل - الخارصين يتحلل مائياً مع انفجار عنيف، بينما الكادميوم بطيء ولكن الزئبق لا يتحلل مطلقاً، وإن التأثيرات الحاصلة بسبب استقطابية الروابط فلز - كربون تكون هي السائدة في هذه المجموعة، نسبة إلى التأثيرات الحاصلة بسبب معدل طاقة الرابطة فلز - كربون.

ونجد أن السيليكون وجميع عناصر المجموعة الرابعة (ب) تمتلك على الأغلب نفس السالبية الكهربائية (تقريباً 1.8)، لذلك فإن جميع روابط فلز - كربون تمتلك نوعاً ما استقطابية متشابهة، وإن العامل المسيطر إذن هو الانخفاض في طاقة الرابطة بزيادة العدد الذري، وينتج عن ذلك بأن تكون الفعالية حسب الترتيب الآتي: $Pb > Sn > Ge > Si$.

إن المشتقات العضوية لمعظم عناصر المجموعة الثانية ذات الإيجابية الكهربائية القصوى مثل Ca ، Sr و Ba قد درست بصورة قليلة، وإن كمية محدودة فقط من المعلومات التي يعول عليها تعد متوفرة. كما أن المشتقات العضوية للكالسيوم تبدو كأنها مشابهة نوعاً ما للمشتقات العضوية لليثيوم، وعلى سبيل المثال من ناحية مهاجمتها للأثيرات وللأوليفينات.

ونجد أن المغنسيوم والبيريليوم يكونان مشتقات عضوية تكون تساهمية في التركيب أساساً وفعالة جداً، إن الروابط $M - C$ تكون مستقطبة بقوة؛ وهي تشابه مركبات الليثيوم العضوية من عدة وجوه.

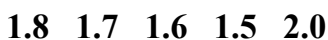
كما أن المكانة الخاصة التي تحتلها كواشف جرينيارد تعزى إلى كل من فعاليتها المقرونة باستقراريتها في المحلول الأثيري، على العكس من RLi والسهولة النسبية لتحضيرها من فلز المغنسيوم، الذي هو نفسه فلز نادر ضمن الفلزات ذات الإيجابية الكهربائية الكبيرة من حيث سهولة توفره، ويحتاج إلى تنظيف قليل من نواتج الصدأ قبل الاستعمال أو قد لا يحتاج إلى تنظيف أساساً.

(ج) عناصر المجموعة الثالثة:

نرى مركبات كل من البورون، والألمنيوم، والجاليوم، والأندنيوم والثاليوم، حيث إن مشتقات البورون والألمنيوم تعد أهم من مشتقات فلزات المجموعة الثالثة (ب) إلى حد بعيد. وكما ذكر بالنسبة لعناصر المجموعة الثانية فإن الفعالية الكيميائية العامة وخاصة استقبال الإلكترونات من قبل ثلاثي ألكيلاتهما تعزى إلى السالبية الكهربائية للعناصر كما يلي:



الفعالية وقوة استقبال



الإلكترونات من قبل Me_3M

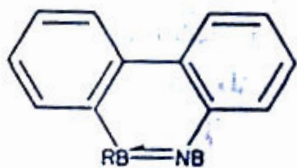
إن معدل طاقات تفكك الرابطة في ثلاثي مثيل عناصر المجموعة الثالثة تهبط بزيادة العدد الذري ($8.3=\text{B}$) ; ($5.9=\text{Al}$) ; ($5.9=\text{Ga}$). كما لا يوجد هناك فرق كبير بين فعاليتي Me_3Al و Me_3Ga ، نوعًا ما فإن كلا المركبين يمتلك معدل طاقات رابطة متشابهة كما أن فرق السالبية الكهربائية بينهما قليل.

وفي حالة البورون والألمنيوم من ناحية أخرى فإن كلا التأثيرين يعملان في الاتجاه نفسه، وإن ثلاثي مثيل البوران هو أقل فعالية بكثير من ثلاثي مثيل لعنصر من عناصر المجموعة الثالثة يكون قابلاً للانتهاب في الهواء.

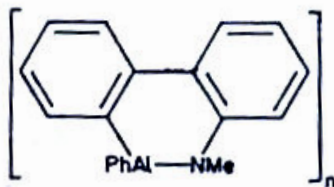
ومن بين فلزات وأشباه فلزات المجموعة الرئيسية فإن البورون فقط ويحتل البيريديوم أيضًا يكونان مركبات من حيث إن الدرجة الأساسية لترباط $(p-p)\pi$ من المرجح حدوثها - وهذه الخاصية تكون ملاحظة بوضوح خصوصًا في مركبات عديدة للبورون - نيتروجين.

ولكنها واضحة أيضًا في الروابط $\text{B} - \text{O}$ ، $\text{B} - \text{X}$. على سبيل المثال: فإن حلقة المركب الحلقي غير المتجانس في مركب الـ BN فينانثرين المناظر (A) تبرهن بوضوح الخاصية الأروماتية،

بينما مركب ال AIN المناظر يكون متعدد الجزيئة، حيث إن الحلقة غير المتجانسة للمركب الحلقي لا تمتلك الخاصية الأروماتية.



(A)



(B)

إن الفرق يعود بصورة رئيسية إلى التفاوت بين جزء دالة الموجة الأسيية لـ B_2p ، Al_3p ، ولكي يكون الترابط $(p-p)\pi$ ذا أهمية يجب أن يكون هناك جيداً. وحيث إن دالة موجة B_2p تعطي باعتدال تداخلا جيداً نوعاً ما مع N_2p ، وإن Al_3p الأكبر حجماً بكثير فلن تتداخل دالة موجته، وإضافة إلى ذلك فهو يمتلك عقدة تجعل هذه الأمور أكثر رداءة. حيث إن اعتبارات مشابهة تعمل بصورة أكبر مع ذرات أكبر حجماً من عناصر المجموعة الثالثة.

إن مركبات البورون العضوية تبدو كأنها نواتج وسطية في تفاعلات لعمليات تحضيرية متعددة ومفيدة جداً، وإن ألكيلات الألمنيوم تبدو أنها ثالث أكبر مجموعة من مجموعات المركبات العضوية الفلزية المحضرة صناعياً، ويعد ألكيل الرصاص مانع الفرقة وبوليمرات السيليكون.

أشكال تركيبية لألكيلات الفلز:

إن بعض ألكيلات عناصر المجاميع الثلاثة الأولى ترتبط تساهمياً بشكل مونمرات، بينما الأخرى تضم " جزيئات ذات نقص إلكتروني " وأخرى قد تمتلك تراكيب أيونية.

ولا تعرف ألكيلات أو أريلات للفلز القلوي بشكلها المونمري، باعتبار أن تراكيبها البلورية، والتي تم تحقيقها تشير إلى أنها تحتوي على

نقص - إلكتروني، مثل $(MeLi)_4$ ، أو تراكيب أيونية (K^+Me^-) . إن ثنائي ألكيلات الفلزات الخفيفة للمجموعة الثانية غالبًا ما تكون بشكل دايمرت أو بوليمرات لديها نقص إلكتروني.

لكن ثنائي ألكيلات الخارصين، والكاديوم والزنابق تكون بشكل مونمرات ذات تركيب خطي كما هو متوقع من اشتراك مدار s (للفلز) واحد، ومدار p واحد (باشتراك أو عدم اشتراك المدار dz^2). وهذا النمط يكون أكثر تعقيدًا مع عناصر المجموعة الثالثة. بينما ثلاثي ألكيل البورونات تكون مونمرية التركيب.

وإن هيدريدات البورون (وهيدريدات الألكيل) والمركبات متعددة البورون تكون تراكيب فيها نقص إلكتروني. إن ألكيلات الألمنيوم وهيدريدات الألكيل اعتياديًا تكون بشكل دايمرات أو ترايمرات ذات نقص إلكتروني.

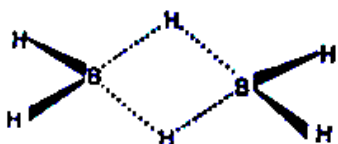
إن ثلاثي ألكيلات الجاليوم تكون مونمرية على الرغم من أن ثلاثي الفينيل (Tri Vinyl) يكون على شكل دايمر، وأن ثلاثي مثل الأنديموم يكون بشكل تترامر ضعيف الترابط في الحالة الصلبة، ومن جهة أخرى، فإن جميع مركبات ثلاثي ألكيلات الأنديموم والثاليوم تظهر كأنها مونمرات.

إن ثلاثي مثل البوران يمتلك درجة الغليان (-22°م) أقل من أي هيدروكربون له أربع ذرات كربون ويكون في حالته البخارية بشكل مونمر. ولما كان باستطاعة ذرة البورون تكوين ثلاثة روابط في مستوى واحد باستعمال المدار $2s$ والمدارين من $2p$ فهناك مشاركة بستة إلكترونات فقط.

بما أن $2p$ الثالث سيكون شاغراً في أحد المعاني، فإن المقصود بذلك هو: أن عدد الإلكترونات في الغلاف الإلكتروني يهبط إلى أقل من النظام الثماني، فقد يوصف ثلاثي مثل البوران على أنه جزيئة ناقصة إلكترونياً.

وهذا هو العرف نفسه بالنسبة لوصف أيون الكاربونيوم R_3C^+ على اعتباره ناقصاً إلكترونياً.

وإن أحسن مثال معروف لجزيئة ناقصة إلكترونياً بهذا المعنى هو المركب ثنائي البوران B_2H_6 ، من حيث إن كل ذرة بورون تعمل على استعمال مدار $2S$ وجميع مدارات $2p$:



$$: 2BH_3 \quad \Delta H = 33 \text{ كيلوكالوري/مول}$$

كما أن بإمكان كل من ذرتي الهيدروجين في الجزء الجسري BH_2B في ثنائي البوران أن تأخذ اتجاهًا واحدًا مألوفًا في الترابط، والتي تُعد على أنها مرتبطة إلى ذرتي بورون بواسطة مدار ذي ثلاثة مراكز والمشتق من المدارات الذرية $Bsp^3 + Hs + Bsp^3$.

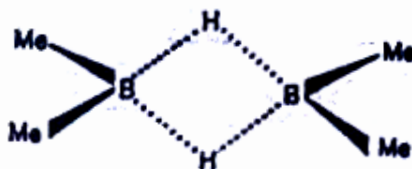
كما أن هناك عددًا كافيًا من إلكترونات التكافؤ (12) لأن تقدم ثمانية منها لروابط $B - H$ الطرفية الاعتيادية ذات الزوج الإلكتروني الواحد، وإلكترونين كل واحد منها لرابطة $B \cdots H \cdots B$ الجسرية. ولما كان كل واحد من المدارين الجزيئيين ذي الثلاثة مراكز يحمل إلكترونين؛ لذلك فمن المعقول اعتبار كل رابطة $B \cdots H$ في BH_2B الجسرية نصف رابطة، وتقليديًا فهي تمثل بالخط المنقط.

إذن بهذا المعنى فإن من المستحسن وصف تركيب الجزيئة الناقصة إلكترونياً بلغة المدارات الجزيئية المنتشرة، وهناك بضع إلكترونات، كل اثنين منها تسمح بتكوين رابطة بين أزواج الذرات التي تكون متقاربة مع بعضها إلى درجة بحيث يمكن اعتبارها مترابطة تساهمياً.

وفي أغلب الأحيان، وخصوصاً في حالة الألكيلات أو الهيدريدات الجسرية، تكون هذه الجزيئات حاوية على مجموعة (n) من الذرات محمولة سويًا بشكل تساهمي بواسطة عدد من الإلكترونات أقل من (2n - 2).

ووجد أن المحتوى الحراري في وحدة كتلة مول واحد (أي الإنثاليبي) من ثنائي البوران هو أقل من إنثاليبي مولين من BH_3 بـ 33 كيلو سعر، وهذا الفرق يكون جزئيًا (على الأقل) بسبب الحجم الكبير المتاح للزوج الإلكتروني المكوّن للجسر $B \cdots H \cdots B$ نسبة إلى الرابطة (الزوج الإلكتروني) $B - H$ المفردة.

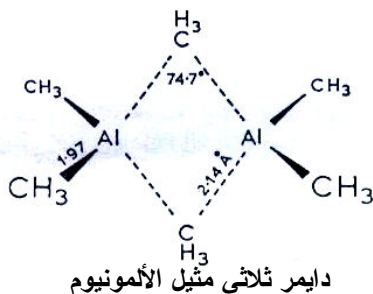
وعند تعويض ذرات الهيدروجين بمجاميع ألكيل ينتج دايمرات تحتوي على الجسر BH_2B بدلا من جسور مجموعة المثيل، كما يحصل في دايمر ثلاثي مثيل الألمنيوم وحتى مرحلة رباعي - الكيل ثنائي البوران، مثل $Me_4B_2H_2$:



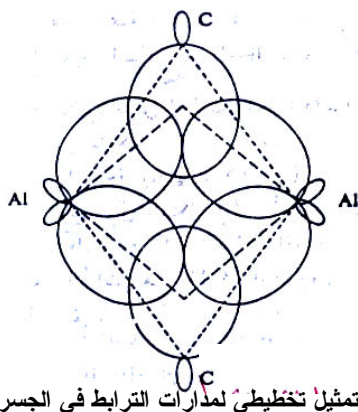
إن ثلاثي مثيل، البوران المونومري يمتلك مدار $2p$ الفارغ على ذرة البورون، والذي قد يتداخل بشكل ضعيف مع مجموعات المثيل. ويعتقد أن أسبابًا تعود إلى الإعاقة الفراغية تكون هي العقبة أمام تكوين الدايمر Me_6B_2 .

وعلى سبيل المثال، فإن المسافة بين $C - C$ عبر الحلقة رباعية الذرات في الدايمر هي فقط 2.9 أنجستروم والتي تعد قصيرة جدًا، كما أن المسافة بين $B - B$ تكون أقصر من ذلك. وعلى سبيل المقارنة، فإن ثلاثي مثيل الألمنيوم يكون دايمرًا له إنثاليبي قيمتها 20 كيلو سعر أقل من تلك التي يمتلكها مولين من المونمر وكلاهما في الطور الغازي.

إن الدايمر الصلب المتبلور ودرجة انصهاره 15°م يشتمل على شبكة جزيئية للدايمرات، الذي تركيبه موضح في الشكل التالي، أما في حالة ذرة الألمنيوم التي هي أكبر من ذرة البورون فليس هناك مشكلة إعاقة فراغية، وإن المسافة بين C - C عبر الحلقة رباعية الذرات هي 3.41 أنجستروم. إن ذرات الكربون الجسرية تعتبر خماسية التناسق.



كما أن دايمرة المركب Me_3Al تعزى إلى مثيل الألمنيوم إلى استعمال جميع مداراته الذرية الأربعة المتاحة ذات الطاقة المنخفضة ($3p + 3s$ ثلاثة). كما أن روابط $\text{Al} - \text{C} - \text{Al}$ الجسرية تعد بشكل مألوف على أنها تتكون بواسطة مدارات جزيئية ذات ثلاث مراكز ($\text{Al } sp^3 + \text{C } sp^3 + \text{Al } sp^3$)، كما بالشكل التالي:



وإن الزاوية $\text{Al} - \text{C} - \text{Al}$ الصغيرة نوعاً ما، 74.7 ± 0.4 درجة، تنتج من متطلبات تداخل جيد- الزوايا الأصغر تنتج بسبب زيادة التناظر بين $\text{Al} - \text{Al}$. حيث إن المسافة بين $\text{Al} - \text{Al}$ ، التي هي 2.6 أنجستروم تكون أكثر

بقليل من ضعف نصف القطر التساهمي للرابطة المفردة لـ Al (1.26 أنجستروم).

وإن الروابط $Al - C$ تكون كما هو متوقع لأي كمية لأنصاف الروابط هي أطول من الروابط $Al - C$ الطرفية. ووجد أن أطياف الرنين المغناطيسي لبروتونات الدايمر Me_6Al_2 يجب أن تميز بين نوعي مجموعتي المثلث المختلفتين (الجسرية والطرفية).

لذلك نجد في درجة حرارة المحيط وجود رنين مفرد ناشئ عن سرعة مبادلة مجموعات المثلث، إما في درجة $-75^\circ C$ (في المحلول) فيلاحظ وجود رنينين نسبة مساحتهما كنسبة $2:1$ ، وفي درجة $-20^\circ C$ تقريباً فإن معدل عمر الشكل الخاص هو 3 ملي ثانية فقط.

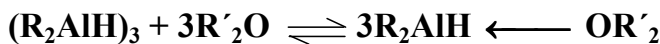
وقد لاحظنا أن الهيدروجين يكون جسراً ناقصاً إلكترونياً بين ذرات البورون، في حين لا يمكن لمجاميع المثلث أن تعمل ذلك. وفي حالة الألمنيوم فإن الهيدروجين يبدو بدون أي شك أنه يكون جسوراً ناقصة إلكترونياً أقوى في $Al \cdots H \cdots Al$ مما هو عليه في $Al \cdots Me \cdots Al$.

وهذا يعود دون شك إلى خاصية عدم الاتجاهية لمدارات H_{1s} التي تؤدي إلى تداخل جيد عند جميع الزوايا، كما أن هيدريدات ثنائي الكيل الألمنيوم، تكون ترايمرية التركيب في المذيبات الهيدروكاربونية.

وإن حرارة التفكك (**heat of association**) هي 15-20 كيلوسعر/مول للجسر الهيدروجي، مقارنة بـ 10 كيلوسعر / مول للجسر المثلي في Me_6Al_2 .

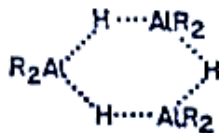
كما أن امتصاص الأشعة تحت الحمراء بسبب امتطاط الرابط $Al - H$ يكون بشكل عريض حتى في المحاليل المخففة لـ $(R_2AlH)_3$ ناشئاً عن مدى التراكيب المسموح بها بواسطة التداخل الجيد مع مدار H_{1s} على نطاق عدة زوايا.

وإن هيدريدات ثنائي الألكيل تفض بلمرتها جزئياً فقط عند تفاعلها مع الأثيرات كما يلي:



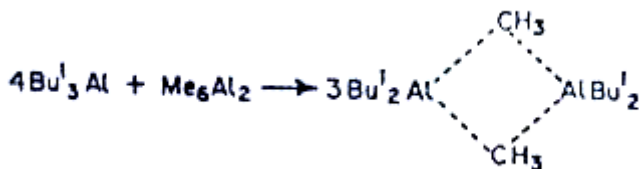
وذلك على العكس من R_6Al_2 والذي يتفاعل عموماً بشكل تام.

وإن إضافة زيادة من الأثير تؤدي إلى انحراف الاتزان في أعلاه إلى اليمين، وإن امتصاصات (Al - H) الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الناتجة تكون حادة كما هو متوقع بالنسبة لمركبات لها تركيب منفرد محدد كما يلي:



ونجد أن ثلاثي مثيل الألمنيوم يكون أكثر مجموعة ثلاثي الكيلات الألمنيوم اقتراناً. وهناك بعض التفكك يكون ظاهراً في التراكيز القليلة جداً من ثلاثي إيثيل -، ثلاثي بروبييل العادي، وثلاثي بيوتيل الألمنيوم العادي في البنزين. وهذا يعزى إلى عظم التداخل الفراغي بين مجموعة الألكيل الجسرية والطرفية مما هو عليه في حالة Me_6Al_2 .

وكما هو متوقع، فإن هذا التأثير يكون معززاً في ألكيلات متفرغة السلسلة، Pr^i_3Al ، Bu^i_3Al ، $(Me_3CCH_2)_3Al$ كونها مونمرية، وإن الخاصية الجسرية الجيدة لمجموعة المثل ينتج عنها تكوين أصنافاً (دايمرية)، وذلك عندما يتفاعل Me_6Al_2 مع Bu^i_3Al كما يلي:



وحيث إنه يظهر أن ألكيلات المونمرية فقط تدخل تفاعلات مهمة مع الأوليفينات، فإن إضافة Me_6Al_2 إلى ألكيلات أخرى تؤدي إلى خفض فعاليتها تجاه الأوليفينات عن طريق تحويلها إلى دايمرات.

كما إن مجموعة الفينيل يبدو أن لها استعدادًا للعمل كمجاميع جسرية أكبر حتى من مجموعة المثل، حيث إن مجموعات الفينيل الجسرية في Ph_6Al_2 تكون واقعة في نفس المستوى.

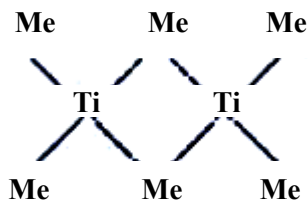
وإن ذرتي الفلز تكونان موضوعتين بشكل متناظر فوق وتحت هذا المستوى. وكما هو الحال في Me_6Al_2 ، فإن الزاوية $\text{Al} - \text{C} - \text{Al}$ تكون منخفضة بعض الشيء أي 74 درجة في أحد التحليلات و 77 درجة في تحليل آخر.

كما أن ثلاثي مثل الجاليوم يكون مونمري في حالته البخارية، وذلك بواسطة الأشعة تحت الحمراء ورامان له، وكذلك في حالته السائلة. كما أن جزيئاته لها هيكل مستوي GaC_3 من نوع تماثل D_{3h} ، وليس واضحًا لماذا يكون ثلاثي مثل الجاليوم مونمري التركيب في حين أن ثلاثي مثل الألمنيوم يكون دايمريًا. علمًا بأن لكل من Al , Ga سالبية كهربائية متشابهة (1.6 , 1.8)، وأن أطوال الرابطة $\text{M} - \text{C}$ (الطرفية) هي (2.0 أنجستروم) في كلا المركبين. وربما هناك تغير بسيط في الثيرموداينميك قد يؤدي إلى اقتران Me_3Ga .

ومن المفيد ملاحظة أن ثلاثي فنيل الجاليوم يكون دايمريًا (حيث إن ذرة الكربون الجسرية لمجموعتي الألكينايل والألكاينايل التي تربط ذرتي Al هي أفضل مما هو عليه في مجموعة الألكيل)؛ ولذلك فإن ثلاثي فنيل الجاليوم يكون مونمريًا في الهيدروكاربونات.

ونجد أن ثلاثي مثل الأندسيوم يكون مونمريًا في حالته البخارية، وكذلك عندما يكون في محلول له، ولكنه يكون تترامريًا ضعيف الترابط في الحالة البلورية كما بالشكل التالي:

ووجد أن دراسة طيف رنين البروتون المغناطيسي للمركب Me_3Ti في المذيب PhCD_3 يبين أن عملية تبادل مجموعة الميثيل تكون من المرتبة الثانية و مترافقة بحالة انتقالية ناقصة - إلكترونياً وبطاقة فقط 6 كيلو سعر / مول أكبر من تلك التي يمتلكها مونمرين لنفس المركب:



إن المشتق الأستييليني $\text{Me}_2\text{TiCncph}$ ، يكون هو الآخر مونمرياً، في حين أن مشتقات In , Ga , Al المناظرة تكون جميعها دايمرية، وهكذا فإن الفلزات تكون ذات عدد تناسقي (2) فقط. وإن عملية الاقتران تكون معاقبة بواسطة تقارب ذرات الفلز إلى درجة متناهية والتي ينتج عنها تكون الدايمرات ذات مجموعة الألكيل الجسرية.

وبزيادة العدد الذري من ناحية أخرى فإن مشاركة مدارات p غير المستعملة تصبح أقل سهولة من حيث إن فرق الطاقة $ns - np$ يزداد. وإن أطيف رنين البروتون المغناطيسي للمركبين Me_2Zn ، Me_2Cd تبين أن عملية تبادل مجموعة الألكيل تحدث فيها بسرعة، كل واحدة منهما مع الأخرى. وكذلك مع ألكيلات أخرى كالمركب Me_3Al المعروف عنه بأنه يكون تراكيب ناقصة - إلكترونياً، وإن عملية التبادل في ثنائي ميثيل الزئبق تحصل هي الأخرى، لكنها بطيئة.

ونجد أن سايكلوبنتاداينيبيدات كل من الكالسيوم، والسترونتيوم. والباريوم، مثل $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}$ ، تعد معروفة وقد تملك تراكيب أيونية، وأن بس ثلاثي فنيل ميثيل الكالسيوم $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{Ca}(\text{THF})_6$ ذو اللون الأحمر البراق يبدو كأنه ملحاً. كما أن ثنائي ألكيلات وثنائي أريلات البريليوم والمغنسيوم تكون بدون استثناء تقريباً متصاحبة بتراكيب ناقصة - إلكترونياً. على خلاف كل

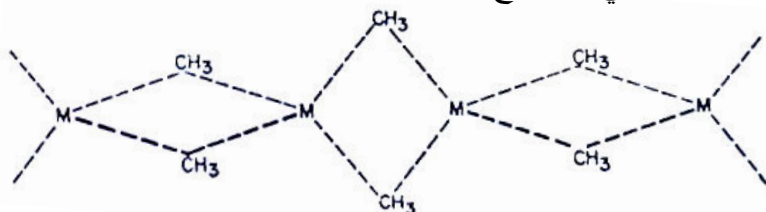
من مركبات السايكلوبنتا داينيل $(C_5H_5)_2Be$ ، $(C_5H_5)_2Mg$ والتي لها تراكيب ساندويشيه، والتي تكون ذرات الفلز فيها مضطجعة بين حلقتي C_5H_5 المتوازيتين.

وعليه فإن الشكل الهندسي لها يشتمل على تركيب أيوني $(C_5H_5^-)_2M^{2+}$ ، وإن توزيع الشحنة الحقيقية يعد غير معروف. ولما كان نظام إلكترونات - باي (π) في $C_5H_5^-$ يستقطب بسهولة، فإن خلاصة الشحنة الموجودة على ذرات الفلز لا يمكن أن تكون وحدتين كحد أعلى.

ونجد أن ذرة البريليوم في $(C_5H_5)Be$ قد تمت مشاهدتها بواسطة تحليل " حيود الإلكترون - التركيب البلوري " الذي أعطى موقع معدل فقط على بعد 1.5 أنجستروم تقريباً عن إحدى الحلقتين و 2.0 أنجستروم عن الحلقة الأخرى. وهذا يعني أنها تمتلك جهدين كهربائيين كحد أدنى على محور الدوران الخماسي.

ولما كانت ذرة أو أيون البريليوم صغيرة حيث نصف قطرها $1 \leftarrow 0.3$ أنجستروم، معتمداً على صافي الشحنة، فإن المسافة بين حلقة - حلقة (3.37 أنجستروم) غالباً ما تحدد بواسطة التناظر بين إلكترونات مدارات - باي في الحلقة. وإن موقع ذرة البريليوم غير المتناظر هو المسئول عن قيمة عزم ثنائي القطب غير المساوي للصفحة 2:2D في السايكلو هكسان.

ونجد أن المركبات الأخرى للنوع R_2M وهي فقط عندما تكون $Be = M$ أو Mg والتي تراكيبها معروفة جيداً هي، Bu_2Be ، Et_2Mg ، Me_2Be . Me_2Mg ، وإن الثلاثة مركبات الأولى منها هي بوليمرات ناقصة - إلكترونياً، وإن ذرات الفلز في ثنائي المثيلات تكون محاطة بأربع مجموعات مثل في ترتيب رباعي السطوح تقريباً.



وفي الصيغة السابقة فإن الخطوط المتقطعة تعني أنصاف - روابط.
 كما في الصيغة $\text{Me}_6\text{Al}_2 \cdot \text{B}_2\text{H}_6$ المذكورة سابقاً. وإن الزوايا $\text{M}-\text{C}-\text{M}$
 تكون صغيرة (كما في Me_6Al_2) لتسمح بتداخل مداري جيد، والتي قيمتها 66
 درجة في $(\text{Me}_2\text{Be})_n$ و 75 درجة في $(\text{Me}_2\text{Mg})_n$.

وإن المسافة $\text{Be}-\text{C}$ ، 1.93 أنجستروم تكون أكبر من طول الرابطة
 المفردة $\text{Be}-\text{C}$ في المونمر Bu^t_2Be . 1.699 أنجستروم، وكذلك فإن الرابطة
 $\text{Mg}-\text{C}$ في $(\text{Me}_2\text{Mg})_n$ هي نوعاً ما أطول، 2.24 أنجستروم
 مما هو عليه في $\text{EtMgBr}(\text{OEt})_2$ ، 2.16 أنجستروم التي تحتوي
 على الروابط $\text{Mg}-\text{C}$ المفردة.

ونجد أن ثنائي مثيل - البريليوم والمغنسيوم يختلفان في قابليتهما على
 التطاير. وإن البوليمرات على هذا الأساس لا تتبخر أبداً، كما أن مركب
 المغنسيوم يُعد مستقرًا للغاية 200°م تقريباً بدون تبخر. ويتجزأ بواسطة التحلل
 الحراري إلى الهيدروكربونات ومواد شبيهة - بالكاربيد عند درجات الحرارة
 العالية.

كذلك فإن ثنائي مثيل البريليوم يمتلك ضغطاً بخارياً مقداره 0.6 ملم
 زئبق بدرجة 100°م . 760 ملم زئبق بدرجة 220°م، وإن البخار يشتمل على
 مزيج من المونمر Me_2Be (المادة الرئيسية) والبوليمر $(\text{Me}_2\text{Be})_{2,3,\dots}$.

وإن محتوى البخار يعتمد على درجة الحرارة والضغط . وتحت
 الضغط المنخفض فقد لوحظ بواسطة حيود الإلكترون أن Me_2Be الغازي
 يشتمل على تركيب مونمري خطي، وأن المسافة بين $\text{Be}-\text{C}$ تكون مساوية إلى
 1.70 أنجستروم.

كما أن ثنائي أثيل المغنسيوم له تركيب بلوري مشابه إلى حد كبير
 من حيث المبدأ للتركيب البلوري للمركب Me_2Mg ، وهذا يعني أنه بوليمر
 ناقص- إلكترونياً ويحتوي على جسور من مجموعة المثيلين. وأن المسافة بين
 ذرة كربون مجموعة المثيلين لواحد من الجسور وإحدى ذرات كربون

مجموعة المثلث التابعة لمجموعة الأثيل الجسرية في الحلقة رباعية الذرات التالية تكون 3.76 أنجستروم.

وهذا الرقم هو أقل من المسافة الاعتيادية للتقارب المتراص بين ذرات الكربون غير - المترابط (4.0 أنجستروم تقريباً) بمقدار يضمن حصول بعض الشد الذي يمكن تقدير قيمته. وإذا حصل أن استبدلت ذرات المغنسيوم في بوليمر Et_2Mg بذرات البريليوم الأصغر حجماً، فإن المسافة $CH_2 --- CH_2$ هذه سوف تنخفض إلى 3.19 أنجستروم (حتى بالنسبة للزاوية $BeCBe$ التي قيمتها 60 درجة)، والتي تعتبر قصيرة جداً.

وهذا يبين سبب كون أن ثنائي الكيلات البريليوم الحاوية على ذرتي كربون أو أكثر في كل مجموعة ألكيل تكون بشكل دايمرات، وليست بوليمرات، والأمثلة على ذلك هي: $(Et_2Be)_2$ ، $(Pr^i_2Be)_2$ ، $(Bu^i_2Be)_2$.

كما أن ذرة البريليوم في كل دايمر سوف ترتبط بثلاث مجموعات ألكيل فقط مدارين فقط من مدارات $2p$ للفلز تكون مستعملة، وأن التدخل الفراغي بين هذه سوف يكون أقل في حالة البوليمرات من حيث إن كل ذرة Be فيها سترتبط بأربع مجموعات ألكيل.



ونجد أن التأثيرات الفراغية في ثنائي - ثالثي - بيوتيل البريليوم تمنع تكوين حتى الدايمرات، وهذا هو ثنائي ألكيل البريليوم الوحيد المعروف، الذي يحتوي على بريليوم ذي عدد تناسقي $2(sp)$ في درجة حرارة المحيط.

ونجد أن المجموعة $(Me_3Si)_2N-$ الثقيلة تُعد هي الأخرى كبيرة الحجم إلى درجة كافية بحيث ينتج عنها المركب $[(Me_3Si)_2N]_2Be$ الذي يكون بشكل مونمر، وهناك معلومات قليلة تختص بتركيب ألكيلات الفلزات

القلوية أقل مما هي عليه في حالة المركبات العضوية لعناصر المجموعتين الثانية والثالثة.

وفي الوقت نفسه هناك مجال أكبر في تكوين تراكيب معقدة نسبياً كما أن ألكيلات فلزات المجموعتين الثانية والثالثة، عندما تكون مونمرية فإنها تمتلك مدارين ومدار واحد من مدارات p الفارغة على التوالي.

ومما سبق حول الاقتران لتكوين دايمرات أو بوليمرات ناقصة - إلكترونياً من حيث إن ذرات الكربون الجسرية تكون ذات عدد تناسقي - 5 ، وإن ذرات الفلز ذات عدد تناسقي 4 ، وإن مونمرات لألكيلات الفلز القلوي تكون معروفة، لكنها تمتلك ثلاثة من مدارات p الفارغة.

وإن الدليل المتاح يشير إلى ميل ألكيلات الفلز القلوي للاقتران بهذه الطريقة لتسمح بالمشاركة في ترابط فلز - كربون لاثنين أو أكثر (ثلاثة عادة) من مدارات p ، وإن مثل الليثيوم يتربك من بلورات تترامرية.

ويمكن أن نلاحظ أن كل ذرة كربون في تركيبه تكون مرتبطة بثلاث ذرات هيدروجين (المجموعة CH_3) وله ثلاث ذرات ليثيوم متجاورة متساوية القرب؛ وهكذا فإن العدد التناسقي لذرة الكربون هو ستة على الأقل.

ونجد أن تركيبه يشتمل على شكلين رباعي السطوح متداخلين مع بعضهما غير متساويين؛ إحداهما Li_4 ، والآخر C_4 ، لكن الهيكل Li_4C_4 ممكن أن يظهر بشكل مكعب مشوه. إن أقصر المسافات (فيما عدا روابط CH) هي تلك التي بين الليثيوم والكربون ، 2.28 أنجستروم.

وإن الترابط الرئيسي الذي يجعل التترامر مع بعضه من المحتمل أن يكون بين الليثيوم والكربون. إن بالإمكان اعتبار كل ذرة ليثيوم وكل ذرة كربون مانحة لإلكترون واحد، إذن فإن ثمانية إلكترونات تحمل هيكل Li_4C_4 مع بعضه.

إن أحد المدارات الجزيئية (الأقل طاقة) تكون مشتقة من الاتحاد المتناظر لأربعة $Li\ 2s$ وأربعة C_{2s} مدارات ذرية، هذا سوف يتبع للإلكترونين. وإن ثلاثة مدارات جزيئية ترابطية أخرى متساوية بالطاقة، يمكن اشتقاقها من المدارات الذرية $Li\ 2p_z$ و $C\ 2p_z$ و $Li\ 2p_y$ وأخيراً $Li\ 2p_z$ و $C\ 2p_z$.

وهذه المدارات الجزيئية الثلاثة تشبع الإلكترونات الستة المتبقية، وإن المدارات الجزيئية غير الترابطية الأخرى بالإمكان بناؤها هي الأخرى، لكنها لن تحمل إلكترونات عندما تكون الجزيئة في حالتها الخاملة.

وطبقاً للمبدأ المذكور السابق، فإن للكربون عددًا تتناسقياً قدره ستة، وللليثيوم عدد تناسقي قدره ثلاثة، مع ذلك فإن المسافات $Li-Li$ تكون مساوية لـ 2.56 أنجستروم، والتي هي أقصر مما هو عليه في فلز الليثيوم (3.04 أنجستروم)، أو في Li_2 (2.54 أنجستروم) من ذرة الليثيوم في التترامر المحاور، وهذا هو التداخل الذي يجعل من مثيل - الليثيوم مركبًا غير متطاير وضئيل الذوبان في الهيدروكربونات.

كما أن لأثيل - الليثيوم تركيبًا أكثر تعقيدًا، فالتناظر الأسفل لمجاميع الأثيل ينتج عنه اقتران مستقيم (بدلاً من ثلاثي - الأبعاد) لوحدة التترامر. إن ثالثي - بيوتيل - الليثيوم يكون تترامريًا في المحلول، وله تركيب رباعي السطوح يشبه تركيب مثيل الليثيوم.

وهذا ما تم الاستدلال عليه بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء وأشعة رامان. إن ثقل مجموعة البيوتيل الثالثة يعمل على خفض التداخل بين التترامرات بشكل كبير، وإن $(Bu^tLi)_4$ يتسامى عند درجة 70°C تحت ضغط 0.1 ملم، ويُعد متطايرًا أكثر بكثير من $(MeLi)_4$.

إن أثيل الليثيوم يشتمل أساسًا على وحدات تترامرية مقترنة داخل أشرطة بواسطة تداخلات تترامر - تترامر في البلورة، كلاهما يذوب في الهيدروكربونات بشكل هكسامري $(EtLi)_6$ ، وكذلك فهو يتبخر كخليط من تترامر وهكسامر.

إن الكاشف نورمال بيوتيل - الليثيوم المستعمل بكثرة هو أيضاً هكسامري التركيب في محلول هيدروكاربوني له، لكن تركيب هذا الهكسامر غير معروف بشكل نهائي. إن مثيل - الليثيوم يُعد دايمري التركيب في كل من البنزين والسايكلوهكسان.

وقد يكون لهذا علاقة متينة بفعاليتها العالية (تجاه البروموبنزين مثلاً) مقارنة بـ $(\text{Bu}^n\text{Li})_6$ مثلاً. إن حالة ألكيلات الليثيوم في المذيبات المانحة للإلكترونات (مثل الأثير) قد ذكرت من قبل.

طرق لتحضير هذه المركبات:

الفلزات القلوية:

(أ) الليثيوم:

تعد ألكيلات الليثيوم فعالة إلى أبعد حد، وتكون حساسة للأوكسجين والرطوبة؛ لذلك يجب أن يؤخذ بعناية خاصة، وذلك باستعمال أجهزة جافة، ومذيبات جافة أو طرد الهواء عن طريق استعمال نيتروجين خالي من الأوكسجين. وبصورة عامة فإن أجهزة التحريك من النوع المغناطيسي تكون مفضلة على الأنواع الأخرى التي قد تسمح بدخول الهواء خلال سدادة المحرك.

1- فلز الليثيوم والهاليدات:

عندما يتطلب الأمر تحضير مركبات الليثيوم العضوية ككواشف، فيمكن الحصول عليها من التفاعل المألوف:



إن أحد الكواشف المستعملة بصورة شائعة جداً هو بيوتيل الليثيوم العادي، وإذا تطلب الأمر استعمال هذا المركب في المختبر، فربما من الأفضل شراؤه جاهزاً كمحلول (2M تقريباً، محسوباً على أنه مونمر) في الهكسان أو الهبتان، حيث إنه بالإمكان القيام بالتفاعل بين الليثيوم والهاليدات في البترول الخفيف، والهكسان، والبنزين أو الأثير.

ونجد أن كلوريد - بروميد - وأيوديد المثل جميعها تتفاعل بصورة ملائمة (في الأيثر كمذيب)، وإن أفضلية استعمال الأول كونه المحتوى الهاليدى المنخفض للناتج، كذلك كون LiCl ضئيل الذوبان في الأيثرات، أما كلوريدات الأريل فهي غالباً ما تكون غير فعالة بصورة كافية.

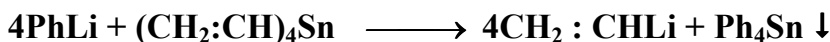
وتعد الحالة الفيزيائية لفلز الليثيوم مهمة، حيث إن التفاعل يكون غير مستعد للبدء إذا كان الفلز معطى بكمية كبيرة من ناتج التآكل. وبالإمكان الآن شراء شتات من الليثيوم المقطع بصورة دقيقة في زيت هيدروكاربوني تخين أو شمع. حيث بالإمكان إزالة هذا الزيت بعد غسله بالأيثر أو الهكسان.

وحيث إن الليثيوم يطوف فوقه، فإن وجود كميات صغيرة من الصوديوم يكون لها في بعض الأحيان تأثير كبير على الناتج RLi المستحصل من تفاعل الفلز مع RX ، ولحسن الحظ فإن الليثيوم التجاري يحتوي على كمية مناسبة من الصوديوم كشوائب.

2- فلزنة الترانز (ما وراء الفلزنة):

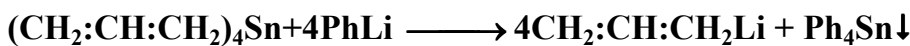
إن تفاعلات تبادل فلز - فلز هي غالباً ما تكون سريعة في درجة حرارة المحيط، خصوصاً عندما يكون أحد الفلزين على الأقل مركبات ناقصة - إلكترونيّاً بسهولة (بالتأكيد كما يفعل الليثيوم). وإن بعضاً من فلزنة الترانز هذه تزود بخطوات ملائمة للتخصير، خصوصاً عندما يكون أحد مكونات التوازن ضئيل الذوبان.

وعلى سبيل المثال، فإن فنيل الليثيوم عندما يلزم في المحلول لتفاعل الفينيلة اللاحقة فإن بالإمكان الحصول عليه بصورة ملائمة من تفاعل PhLi (المحضر نفسه من $\text{Ph Br} + 2\text{Li}$) مع رباعي فنيل القصدير في ثنائي أثيل الأيثر كما يلي:

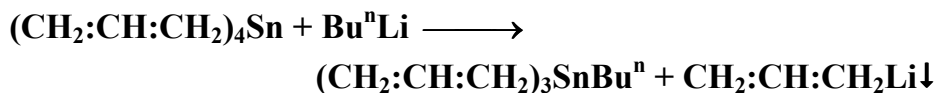


وعلى وجه التقريب فإن جرام واحد فقط من Ph_4Sn يكون قابلاً للذوبان في لتر واحد من الأيثر في درجة حرارة المحيط. إن بالإمكان

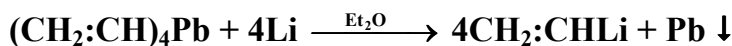
تحضير أليل الليثيوم (allyl-lithium) بطريقة مشابهة لما ذكر، في محلول له باستعمال الأيثر كمذيب كما يلي:



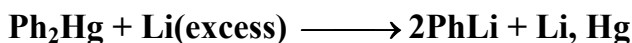
أو كراسب شديد الاحتراق باستعمال الهيدروكربون كمذيب كما يلي:



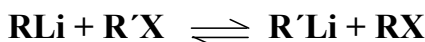
ونجد أن التفاعلات بين فلز الليثيوم والمركبات العضوية لفلزات أخرى عالية السالبة الكهربائية ليست مصنفة كما ينبغي على أنها واقعة ضمن موضوع فلزنة الترانس، لكنها ذكرت عند هذه النقطة. وعلى سبيل المثال هو التفاعل بين الليثيوم ورباعي فنيل الرصاص المحفز بواسطة كمية ضئيلة جداً من البنزوفينون كما يلي:



إن تفاعل ثنائي فنيل الزئبق مع الليثيوم غالباً ما يستخدم لغرض الحصول على فنيل الليثيوم الخالي من الهاليد كما يلي:



3- تبادل فلز - هالوجين :



وهذه التفاعلات تكون سريعة عموماً بدرجة حرارة المحيط أو دونها، فإن الفلز يصبح تفصيلاً مرتبط بالجزر العضوي الأكثر سالبية كهربائية، أو بالجزر الذي سوف يكون أيون كاربانيون أكثر استقراراً.

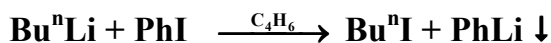
ولما كان بيوتيل الليثيوم العادي سهل التوفر فهو يعد مصدراً ملائماً جداً لمركبات أريل الليثيوم، حيث إن مجموعات الأريل أساساً تعد أكثر سالبية كهربائية من مجموعة بيوتيل العادي كما يلي:



ويعد هذا طريقاً واسع الاستعمال جداً لتحضير مركبات أريل الليثيوم، وإن بإمكان هاليدات أريل عديدة لا تتفاعل مع الليثيوم بصورة مقنعة أن تزود بأريلات ليثيوم وبحصيلة تفاعل عالية عند تفاعلها مع بيوتيل الليثيوم، مثل ما يلي:

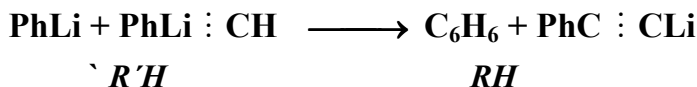


إن تحضير فنيل الليثيوم البلوري يعد تطبيقاً مفيداً وحديث العهد بالاستعمال كما يلي :



4- تبادل فلز - هيدروجين (فلزنة):

وهذه الطريقة تمثل التفاعل بين مركب الليثيوم العضوي. RLi والهيدروكربون R'H الذي هو أكثر حامضية من RH ، وكمثال بسيط على ذلك هو كما يلي:



كون فنيل الأستيلين أكثر حامضية من البنزين. ولما كانت الألكانات هي أقل حامضية من الهيدروكربونات الأروماتية والمركبات الحلقية الأروماتية غير المتجانسة، فإن بالإمكان الحصول على مشتقات الليثيوم الأخيرة بالتفاعل مع بيوتيل الليثيوم.



إن سير هذه التفاعلات هو أقل احتمالاً للتنبؤ به مما هو عليه في طريقة تبادل فلز - هالوجين، حيث إن مسألة الاتجاه يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار.

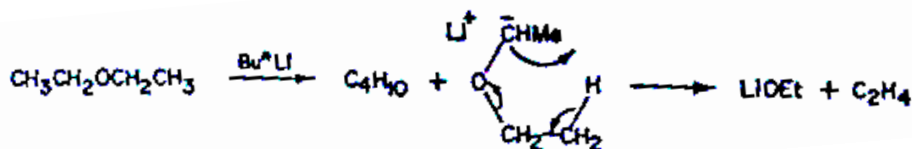
ويعتقد أن عملية الفلزنة تشتمل على مهاجمة بواسطة الجزء (الهيدروكربون) السينوكولوفيلي من كاشف الليثيوم العضوي على ذرة هيدروجين الجزيئة التي سوف يحصل لها الفلزنة.

وعلى سبيل المثال، فإن كلا من الأنيزول PhCF_3 يحصل لها فلزنة في الموقع أورثو بصورة رئيسية؛ وذلك بسبب التأثير الحثي للمجاميع -OMe و -CF_3 جاعلة الموقع أورثو أكثر حامضية.

وبصورة مشابهة فإن أي جذر لهيدروكربون أليفاتي يخمد فعالية ذرات الهيدروجين في الموقع أورثو، أيضاً فإن أيزوبروبيل البنزين، لا تحصل له فلزنة بواسطة بيوتيل الليثيوم في الأيثر، ولكنها تحصل بواسطة ألكيلات الصوديوم والبوتاسيوم في الموقعين ميتا وبارا.

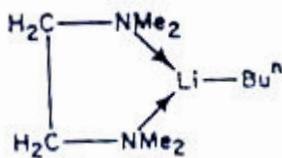
إن الخاصية النيوكليوفيلية لذرة الكربون المرتبطة بالليثيوم تظهر بأنها تزداد عندما يتناسق الليثيوم مع قاعدة، وهكذا فإن عملية فلزنة هيدروكربون معلومة الصيغة بواسطة بيوتيل الليثيوم تزداد بزيادة قوة قاعدية المذيب: الهيدروكربون $>$ الأيثر $>$ رباعي هيدروالفيوران THF $>$ الأمينات الثالثية.

وإن الصعوبة في استعمال الأيثرات (خصوصاً THF) مديباً تكمن في تجنب عملية الفلزنة للأيثر في موقع α بالنسبة للأوكسجين:

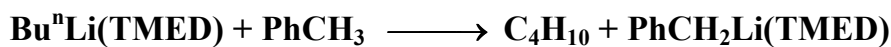


وهذه الصعوبة لا تنشأ بصورة مهمة مع الأمينات الثالثية، حيث إن الروابط CH المتاخمة للنيتروجين في الأمينات الثالثية أقل حساسية للمهاجمة النيوكليوفيلية من تلك المتاخمة للأوكسجين في الأيثرات.

كما إن معقد - بيوتيل الليثيوم العادي المتمخبل مع رباعي مثيل الإثيلين ثنائي الأمين (TMED) خصوصاً، يعتبر عامل فلزنة فعال.

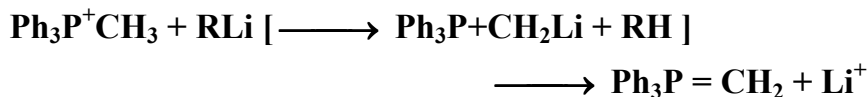


وإن هذا المعقد أحادي الجزيئة قابل للذوبان بشدة في المذيبات البارافينية، وإن الرابطة لـ ليثيوم - كربون تكون قوية الاستقطاب بشكل يمكن اعتبارها أحسن مصدر لأيونات الكربونين الفعالة جداً الذائبة والمتوفرة تبعاً؛ فهي تقلزن الطولين بدرجة حرارة المحيط معطية معقد الـ **TMED** لـ بنزيل الليثيوم كما يلي:

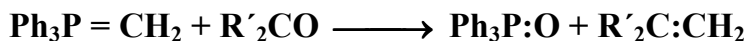


كذلك فإن الفيروسين يحصل له عملية فلزنة، ويعد تفاعله مع CO_2 يعطي حامض ثنائي الكربوكسيل بحصيلة عالية.

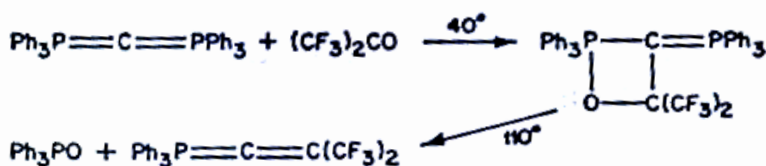
وهناك أنواع متعددة من تفاعلات الفلزنة تعد مهمة؛ لأنه ينتج عنها تكوين نواتج تفاعل وسطية مفيدة في التحضير. وأحد الأمثلة على ذلك هو فلزنة روابط CH التي تصبح حامضية نتيجة قربها إلى ذرة P^+ في أيون الفوسفونيوم معطية كواشف ويتك، مثل ما يلي:



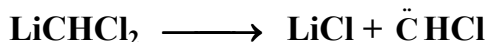
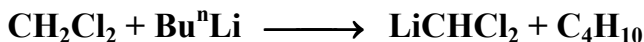
إن ناتجاً وسطياً يحتوي على رابطة C-Li قد لا يستخدم هنا على اعتبار أن الكاشف قد يتكون هو الآخر بصورة مباشرة بواسطة تجريد بروتون من أيون الفوسفونيوم. إن كواشف ويتك تتفاعل تحت شروط معتدلة مع مركبات الكربونيل كما يلي:



وفي بعض الحالات تم استخلاص ناتج وسطي من التفاعل الآتي:



وقد ينتج عن فلزنة الجيم - ثنائي الكلوريدات تكوين مؤقت للكاربينات التي قد تتفاعل بعدئذ لتكوين السايكلوبروبانات ونواتج أخرى.



كما أن بالإمكان تحليل فنيل - ومثيل - الليثيوم المحضران حديثاً في الأيثر بواسطة هذه الطريقة البسيطة وبصورة مرضية اعتيادياً. نجد أن سرعة مهاجمة RLi لثنائي أثيل الأيثر عند تركيز معين ودرجة حرارة معينة تزداد حسب الترتيب الآتي $\text{Bu}^t > \text{Bu}^s > \text{Et} > \text{Bu}^n > \text{Ph} > \text{Me} = \text{R}$.

الفلزات القلوية: (ب) الصوديوم:

1- مركبات الاستبدال:

إن مركبات الصوديوم العضوية حيث الشحنة السالبة تكون متمركزة، أو تكون قريبة من ذلك على ذرة كربون واحدة يتم الحصول عليها بواسطة ثلاثة طرق رئيسية ($\text{R}_2\text{Hg} + \text{Na}$, $\text{RLi} + \text{Bu}^t\text{ONa}$, and $\text{RX} + 2\text{Na}$).

إن طريقة الزئبق تجري باستعمال الأيثر البترولي الخفيف كمذيب كما يلي:



وإن النواتج غير الذائبة تكون شديدة الفعالية، وتفقرن حتى الهيدروكربونات البارافينية لكن ببطء.

كما أن طريقة ثالثي - بيوتوكسيد الصوديوم الجديدة يبدو أنها طريقة ممتازة تعمل جيداً على اعتبار أن LiOBu^t يكون ذائباً في المذيبات البارافينية في حين يكون $\text{RN}a$ غير ذائب فيها كما يلي:



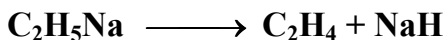
كما أن تفاعل الصوديوم مع الهاليدات يعاني من كثير من التعقيدات بسبب التبادل المتعدد وتفاعلات الأزواج، التي بإمكانها أن تؤدي إلى نواتج مختلفة متعددة. وعلى أية حال، فقد تم تطويرها كأحد الأمثلة باتجاه طريقة تحضيرية مرضية قد تجد لها استعمالاً صناعياً حسناً.

وهذا المثال هو التفاعل بين الكلوروبنزين وشتات الصوديوم (0.5 - 20 ميكرون) في وسط هيدروكاربوني كما يلي :

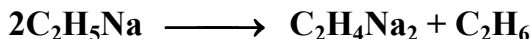


إن فنيل الصوديوم، والذي يمكن عمله بصورة مستمرة، هو أحد أمثلة هذا التفاعل، له أفضليات عديدة كعامل فنيلة نسبة إلى فنيل الليثيوم أو بروميد المغنسيوم الفنيلي، حيث إن كل من الكلوروبنزين والصوديوم رخيص الثمن (مقارنة بالبروموبنزين والليثيوم)، وكذلك فإن كواشف جرينيارد تحتاج إلى مذيبات عالية الثمن.

ويعد مثيل الصوديوم والبوتاسيوم أكثر استقراراً حرارياً من الألكيلات الأعلى، والتي تتجزأ ببطء وبدرجة حرارة المحيط وبسرعة أكبر عند درجة 100°م وذلك عن طريق فقدانها الأوليفين، مثل ما يلي:



وكذلك عن طريق مراحل الفلزنة الذاتية كما يلي:

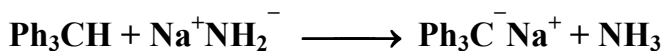


كما يُعد كل من الهيدروجين والإيثان، والأستيلين هي المواد الناتجة عندما تتحلل المواد المتخلفة مائياً. وطبعاً فإن ألكيلات الصوديوم تُعد عوامل فلزنة قوية جداً.

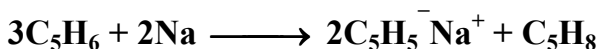
ونجد أن المركبات العضوية للصوديوم حيث الشحنة السالبة تكون منتشرة يمكن الحصول عليها بواسطة طرق مختلفة وعديدة جداً. تكون جميع هذه المركبات ملونة وبراقة، وأقل فعالية.

كذلك وهي عموماً تكون ذائبة في الأثير، وليس مألوفاً أن تتجزأ بواسطته، حيث إن أيون الصوديوم يكون مذاباً ومتربطاً مع جزيئات المذيب.

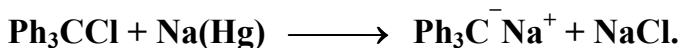
وإن الهيدروكربونات الحاوية على اثنين أو ثلاثة من مجموعات الأريل المرتبطة بذرة كربون واحدة تكون في بعض الأحيان حامضية كافية لأن تفقد البروتون بملح الصوديوم المشتق من قاعدة قوية مثل NH_2^- كما يلي:



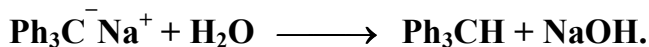
وهناك حالة خاصة جداً تنشأ عندما يزاح بروتون ألا وهي استحداث نظام أروماتي، فالسايكلوبنتادايين الذي هو غير أروماتي يعطي سايكلوبنتاداينييد الصوديوم (الذي يتكون) من تفاعله مع الصوديوم في رباعي هيدروالفيوران THF أو 1، 2 - ثنائي ميثوكي الإيثان، أو بكلفة تفاعل أقل لتحضيرات على مقياس كبير، وذلك باستعمال شتات الصوديوم في مزيج من الأثير - هيدروكربون كما يلي:



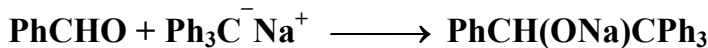
وإن ثلاثي فنييل مثيل الصوديوم أحد أعضاء هذا الصنف من المركبات الذي درس بصورة واسعة الانتشار، حيث يمكن الحصول عليه بصورة ملائمة كمحلول أثيري أحمر غامق، من تفاعل كلوريد مع ملح الصوديوم كما يلي:



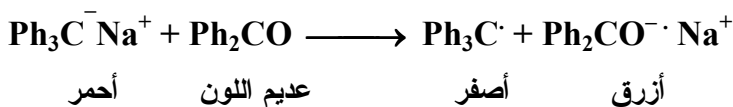
وبالطبع فهو يتحلل مائياً إلى ما يلي:



ويتأكسد بواسطة O_2 ليعطي مركبات بيروكسي متعددة. ونجد أن الألد依يدات والكيٲونوات تتفاعل بطريقة تشبه مركبات الهيدروكسي لنسٲرجع على Ph_3CH على شرط إمكانية حدوث الأيتولية (مثل الأسيٲون)، وإلا فالإضافة إلى مجموعة الكاربونيل هي التي تحدث كما يلي:



وفي حالات حقيقية فإن حالة توازن انتقال أيون - جذر قد تتحقق، وفي بعض الأحيان تكون مصحوبة بتغيرات لونية مذهشة كما يلي:

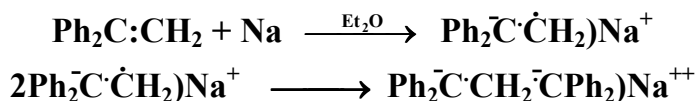


وفي هذه الحالة فإن التوازن ينحرف نحو اليمين في الأيٲر وبدرجة حرارة المحيط وينتج عن ذلك تلوٲ المحلول باللون الأخضر.

2- مركبات الإضافة:

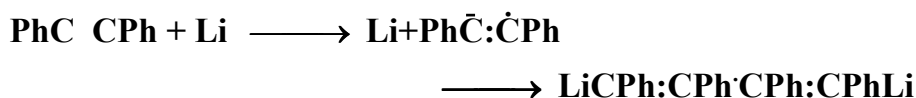
إن جميع مركبات الصوديوم العضوية يمكن اعتبارها مشتقة من الهيدروكاربونات وذلك بإحلال الصوديوم محل الهيدروجين، مثل ($Ph_3CNa \longrightarrow Ph_3CH$) كما أن مركبات صوديوم عضوية عديدة قد تتكون هي الأخرى وذلك بإضافة الصوديوم إلى الهيدروكاربونات.

وتكون على نوعين: أحدهما يمكن اعتباره كأملح صوديوم للهيدروكاربونات، والنوع الأخر لا يمكن اعتباره كذلك. على سبيل المثال، فإن 1 ، 1 - ثنائي فنيٲ الإٲيلين يضيف الصوديوم بواسطة انتقال إلكترون - واحد، وهذا يكون متبوعاً بالدائمرة كما يلي:

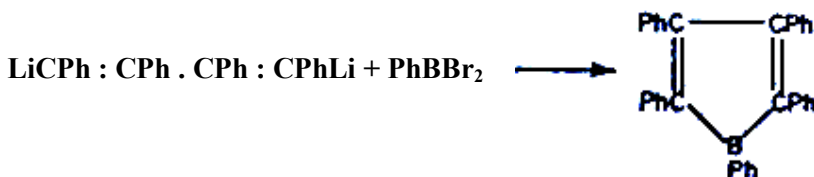


إن الناتج عبارة عن ملح ثنائي الصوديوم لـ 1 ، 4 - رباعي فنيل البيوتان (والذي يتكون عند إضافة الماء) وهكذا يمكن اعتباره كمركب تعويضي، لكنه عموماً يصنف ناتجاً عن (تفاعل إضافة دايمرية) للصوديوم إلى الأوليفين.

ومثال آخر على الإضافة الدايمرية (من حيث أن الليثيوم يكون قد استعمل في هذه الحالة) هو تكون ثنائي الأنيون لرباعي فنيل البيوتاديين من $\text{PhC} \quad \text{CPh}$ كما يلي:



وإن التحلل المائي للأخير يعطي 1 ، 2 ، 3 ، 4 - رباعي فنيل البيوتاديين، إلا أن تفاعل الأخير مع بعض ثنائي الهاليدات يسمح بتحضير بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة المفيدة، مثل البورول قوي الأروماتية وشديد الفعالية.



ونجد أن النوع الآخر من مركب الإضافة قد مُثل بنفثالين - الصوديوم، الذي لا يمكن اعتباره ناتجاً تعويضيّاً بقدر ما هو متكون نتيجة لإضافة إلكترون أو أكثر إلى المدار الجزيئي منخفض الطاقة للهيدروكربون الأروماتي.

كما أن الهيدروكربونات الأروماتية الحاوية على حلقتين أروماتية أو أكثر مربوطة (ثنائي الفنيل، وثلاثي الفنيلات)، متبادلة (1 ، 4 - ثنائي فنيل البيوتاديين)، أو مندمجة (نفثالين، وأنتراسين)، تتفاعل مع الفلز القلوي دون فقدان هيدروجين.

ومركبات الإضافة هذه جميعاً تكون شديدة اللون، ويكون تحضيرها أكثر سهولة في المذيبات القاعدية كرباعي هيدروالفيوران أو 2,1 - ثنائي ميثوكسي الإيثان . كما أن محاليل نفتالين - الصوديوم في رباعي هيدروالفيوران تكون خضراء غامقة، موصلة للكهربائية لأن المركب الناتج هو عبارة عن الملح $Na^+(THF)^n C_{10}H_8^-$.

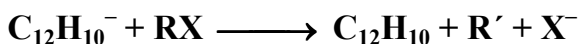
وهذا هو نوع البارامغناطيسية بسبب وجود الإلكترون الإضافي الذي يكون في مدار - باي المشغول فردياً. كما أن معلومات حول توزيع الإلكترون المنفرد وحول احتمال تواجده في الأيون السالب تفيد أن بالإمكان في حالات مناسبة اشتقاقها من طيف الرنين المغزلي للإلكترون.

وإذا اشغل المدار بالإلكترون المنفرد في الأيون السالب للهيدروكربون غير المنحل، كما في حالة النفثالين والإنتراسين، فإن الإلكترون الثاني (تكوين الأيون السالب الثنائي) سوف يدخل نفس المدار، وعليه فإن كلا من الخواص البارامغناطيسية وأطياف E.S.R. سوف تختفي.

إن الهيدروكربونات الأروماتية تتغير بشكل ملحوظ في ألفتها الإلكترونية، فتزداد حسب الترتيب الآتي: بنزين > ثنائي الفينيل > نفتالين > فينانثرين > بايرين > أنتراسين. وإن إضافة ثنائي فنيل - الصوديوم، على سبيل المثال إلى محلول الهيدروكربونات له ألفة إلكترونية أكبر فإنه يحصل انتقال إلكتروني، وغالباً ما يكون مصحوباً بتغير في اللون من الأخضر إلى البني الغامق.

إن مثل هذه التفاعلات التي يحصل فيها استبدال إلكتروني تمت دراستها بواسطة طريقة المعايرة الجهدية لمجموعة من الهيدروكربونات باستعمال ثنائي فنيل الصوديوم (في THF أو MeOC₂H₄OMe) وأقطاب من البلاتين.

وتعد محاليل النفتالين - صوديوم والمركبات المشابهة عوامل مختزلة قوية جداً، وتسلك إلى حد ما كمحاليل للإلكترونات، فالهالوجين الموجود في هاليد عضوي يختزل إلى أيون الهاليد. كما يأتي:



ونجد أن الجذور الناتجة قد تتفاعل مع جزيئات من المذيب، الهيدروكربون، والأنيون الهيدروكربوني أو قد تكون دايمرًا. والتفاعل مع أيوديد المثل ومن ثم التقدير اللاحق لأنيون الأيوديد في المحلول المائي المستخلص يعد الطريقة الأركى في تحليل مركبات كنفثالين - الصوديوم. إن تتميش المركب بولي رباعي فلور الإثيلين يُعد مثالاً مهمًا لاختزال الهاليدات، حيث إن سطحًا مشطًا يكون هو الناتج الذي يكون قادرًا على تكوين روابط قوية لراتيح الأيبوكسي . واستعمل فعل اختزال الأيونات السالبة للهيدروكربون في تحضير كاربونيالات الفلز.

وفي هذا المجال فإن من المناسب بصورة مألوفة الابتداء من ملح الفلز في حالة أكسدته + 2 أو + 3 ، التي يجب اختزالها إلى حالة الأكسدة صفر: حيث إن كلا من نفثالين الصوديوم وألكيلات الألمنيوم قد استعملت في هذا المجال.

وإن السايكلو - أوكنتاترايين الذي يُعد هيدروكربونًا غير أروماتيًا وغير مستوٍ بصنف إلكترونيين عند تفاعله مع البوتاسيوم في رباعي هيدروالفيوران، مكونًا ثنائي الأنيون الأروماتي المستوي.



ولو نظرنا إلى الاتزان السابق نجد أنه ينحرف كثيرًا نحو اليمين، وعلى الرغم من أن تركيز الأيونات البارامغناطيسية كبير إلى درجة كافية بحيث يمكن التحري عنها، لكنه يبقى صغيرًا جدًا (10 مولاري في محلول 0.6 مولاري من $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$) حيث إن طيف الرنين المغناطيسي الملحوظ للبروتون من ناحية أخرى ليس له أثر.

إن 2.2- ثنائي البيريديل (bipyridyl) يضيف الفلزات القلوية في الأيثر ليعطي، مثلًا ملح الليثيوم Li^+bipy الأحمر الغامق . وفي رباعي

هيدروالفيوران فإن إضافة أخرى تحدث لتعطي محاليلًا خضراء غامقة تحتوي على الأنيونات bipy^2 . لقد استعملت هذه الكواشف في تحضير سلاسل واسعة من معقدات فلزات في حالات أكسدها الظاهرية المنخفضة، مثل: $\text{Cr}(\text{bipy})_3$.
ووجد أن مثل هذه المركبات تتكون حتى مع فلزات المجموعة الرئيسية، وعلى سبيل المثال، فإن $\text{Be}(\text{bipy})_2$ قد شوهد بواسطة طيف E.S.R. على أنه مشتق لأيون ثنائي البيريديل، أي $\text{Be}^{2+}(\text{bipy})_2$.

* * *

" الأسئلة "

- 1- " من الصفات العامة للمركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الأولى نجد الفلزات القلوية " اشرح هذه العبارة مستعيناً بالمعادلات.
- 2- " إن المشتقات العضوية لعناصر **Be ، Mg ، Zn ، Cd** تبين تدرجاً مدهشاً في الخواص وخاصيته الفاعلية الكيميائية. وضح ذلك بالتفصيل مستعيناً بالمعادلات.
- 3- بين المشتقات العضوية للفلزات التالية: **Ln – Ga – Ap – B – Ti**.
- 4- اكتب ما تعرفه عن الأشكال التركيبية لألكيلات الفلز.
- 5- ما هي نتائج دراسة طيف رنين البروتون المغناطيسي للمركب **Me₃Ti** في المذيب **PhCD₃** ؟
- 6- اذكر بالتفصيل طرق التحضير لفلز الليثيوم والهاليدات.
- 7- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي:
 - أ- ما وراء الفلزنة.
 - ب- تبادل فلز - هالوجين.
 - ج- تبادل فلز - هيدروجين.
- 8- وضح بالمعادلات والشرح مركبات الاستبدال العضوية لفلز الصوديوم.
- 9- اشرح شرحاً وافياً مركبات الإضافة العضوية لفلز الصوديوم.

* * *