

الباب السابع

المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الثانية

فلزات المجموعة الثانية (أ):

1- الكالسيوم، والسترونسيوم، والباريوم:

إن شيئاً قليلاً جداً عن المركبات العضوية لهذه الفلزات معروف. والمعدّات الوحيدة التي شخّصت بشكل مُعبر هي السايكلوبنتادايينات واضحة الأيونية $(C_5H_5)_2M$ ، والألييلات المعقدة $(Ba, Sr, Ca = M)$ $M(AlEt_4)_2$ والمعدّ الأحمر اللون $Ph_3CCaCl(THF)_2$. (الناتج من ملغم الكالسيوم Ph_3CCl في THF). وإن بعضاً من هاليدات الكالسيوم الألكيلية تم الحصول عليها في محلول من الأيثر ومن THF .

2- المغنيسيوم:

أ- كواشف جرينيارد:

إن هاليدات المغنيسيوم، $RMgXL$ (L = قاعدة مثل ثنائي أثيل الأيثر)، المعروفة بكواشف جرينيارد تستعمل على نطاق الألكيلات أو ثنائي الأرييلات R_2Mg . وتم تحضير بعض ثنائي ألكيلات المغنيسيوم، وتم تحضير هاليدات المغنيسيوم العضوية من تفاعل الهاليدات العضوية مع فلز المغنيسيوم في مذيب قاعدي مثل ثنائي أثيل الأيثر، واستعمالها بشكل واسع في تحضير مركبات أخرى.

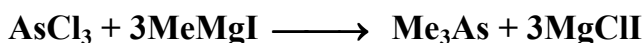
وإن فترة الحث في بداية تحضير كاشف جرينيارد تزداد بسرعة عند احتواء المواد على الماء، وإن بروميد وأيوديد المغنيسيوم يمتلكان تأثيراً تجفيفاً عالياً جداً، وذلك بتكوين الأملاح المائية لهما، إضافة إلى أنها تهاجم السطح الفلزي، وهذا ما يفسر غالباً سبب بدأ تفاعلات جرينيارد بإضافة اليود (مكوناً MgI_2) أو إضافة ثنائي بروميد الإثيلين (مكوناً، بصورة رئيسية، $MgBr_2 + C_2H_4$).

وعلى الرغم من أن ثنائي أثيل الأيثر يُعد المذيب المفضل في مجالات واسعة، إلا أن مذيبات أخرى قد تكون ملائمة أكثر في هذه الحالات:

- (1) عندما تكون هناك ضرورة لدرجات حرارة عالية للتفاعل.
- (2) عندما يكون ناتج التفاعل له قابلية على التطاير مقارنة لتلك التي يمتلكها الأيثر.
- (3) عندما تكون الحاجة ضرورية في استعمال أثيرات أكثر قاعدية لتعزيز تكوين كاشف جرينيارد من هاليدات غير فعالة نسبياً.

وفي الحالة الأولى (أ)، يمكن تحضير الكاشف في الأيثر وبالطريقة الاعتيادية، وإن المادة المتفاعلة التالية يمكن أن تضاف في مذيب ذي درجة غليان عالية كالبنزين، والزايلين أو ثنائي بيوتيل الأيثر العادي، وإن المزيج يمكن تسخينه بعدئذ بسهولة إلى درجة حرارة أكبر من 35°م، عندما يتقطر كثيراً من الأيثر (ولكن ليس جميعه) خارج إناء التفاعل.

وإن الحالة الثانية (ب) تحتاج إلى غياب كامل لثنائي أثيل الأيثر، وإن تحضير ثلاثي مثيل الزرنيخ (درجة غليانه 52°م) يُعد مثلاً لذلك كما يلي:



ويمكن تجنب الفصل الشاق لـ Me_3As عن Et_2O باستعمال ثنائي بيوتيل الأيثر العادي (درجة غليانه 142°م) كمذيب.

وتعد الحالة الثالثة (ج) هي الحالة الأكثر أهمية، وذلك لأن كثيراً من كواشف جرينيارد التي لا يمكن تحضيرها (أو فقط بصعوبة بالغة) في ثنائي أثيل الأيثر، يمكن تحضيرها بسهولة في رباعي هيدرو الفيوران الأكثر قاعدية.

كما أن الاستعمالات المعروفة جيداً والأكثر فائدة لـ THF تكون في تحضير القليل، والقليل المعوض لكواشف جرينيارد. وإن هاليدات المغنيسيوم العضوية يمكن تحضيرها أيضاً في الهيدروكربونات إلا أن عناية خاصة لتفاصيل التجربة تكون ضرورية للحصول على كمية جيدة من الناتج. وإن الناتج الذائب في الهيدروكربون المتكون من تفاعل الكلورو بنزين مع المغنيسيوم في رباعي هيدرو النفثالين له التركيب $(\text{Ph}_3\text{Mg}_2\text{Cl})_z$.

ونجد هناك محاليل مخففة، أي أقل من 0.1 مولاري تقريباً، من كواشف جرينيارد في ثنائي أثيل الأثير تتألف عموماً من RMgX المونمري المتذائب، الذي هو إجمالاً الأحسن وكذلك الأبسط تركيباً.

بالإضافة إلى كميات صغيرة جداً من أنواع أيونية؛ حيث إن الدايمرات والأنواع الأكثر اقتراناً، ولربما المقترنة خلال الهالوجين، هي التي تكون غزيرة بشكل تصاعدي في التراكيز العالية.

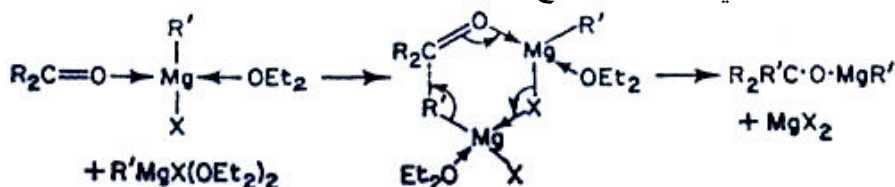
إن تركيب التركيبين المتبلورين $\text{EtMgBr}(\text{Et}_2\text{O})_2$ و $\text{PhMgBr}(\text{EtO})_2$ تم التحقق منهما بواسطة حيود الأشعة السينية، وإن كلا من المركبين موجود على شكل وحدات مونمرية؛ حيث إن المجموعة العضوية، والبروم، وجزيئتي أثير تكون قد رتبت بشكل رباعي السطوح حول المغنيسيوم.

وهكذا فإن نواتج التفاعلات بين كواشف جرينيارد ومركبات أخرى تكون مفهومة في الغالب على أساس المهاجمة من قبل الكربون النيوكليوفيلي على الجزء الأكثر إيجابية من المتفاعلات، مثل ذرة كربون مجموعة الكربونيل، وإن التوضيح المفصل لتفسيرات (ميكانيكيات) التفاعل قد برهنت بصعوبة.

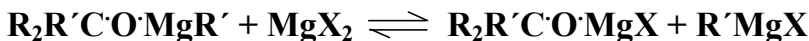
حيث إن التفاعلات مع مركبات الكربونيل هي التي أخذت بعين الاعتبار في هذا المجال - ويعتقد أن الخطوة الأولى في التفاعل هي الإزاحة العكسية لجزيئة المذيب (Et_2O عادة) بالكيتون متنوعة.



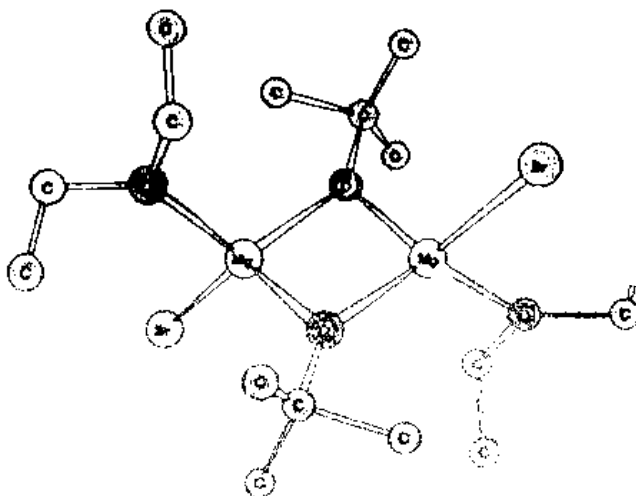
بتفاعل غير عكسي لهذا المعقد مع جزيئة أخرى من كاشف جرينيارد.



والخطوة الأخيرة هي عبارة عن التفاعل بين ألكوكسيد المغنيسيوم الألكيلي وهاليد المغنيسيوم، لإعادة تكوين كاشف جرينيارد.



إن الناتج النهائي للتفاعل بين بروميد المغنيسيوم الميثيلي والأسيتون في الأثير هو بروميد المغنيسيوم ثلاثي - البيوتوكسي والذي يتبلور على هيئة معقد ثنائي الأثير له التركيب الموضح في الشكل التالي:



تركيب المعقد الأثيري لبروميد المغنيسيوم ثلاثي - البيوتوكسي

إن أحد الأمور المهمة في هذا التركيب هو أن الذرات الثلاثة المربوطة لكل من: مجموعة الكوكسي، وأوكسجين الأثير تكون واقعة في مستوى واحد كما لو كان $O-Mg$ في ترابط π ، بدلا من الشكل الهرمي المتوقع اعتيادياً بالنسبة للأوكسجين ثلاثي التساهم. هذا المركب الذي هو بشكل دايمر سواء في البنزين أو الأثير يمكن الحصول عليه أيضاً من التفاعلات:



and



إن المركب Bu^tOMgBr الخالي من الأثير يكون غير ذائب في الهيدروكاربونات ويكون في الغالب بشكل بوليمر.

كما أن التفاعلات بين كواشف جرينيارد وكل من الكيتونات والسانيدات تسير أسرع في المذيبات القاعدية الضعيفة وأبطأ في المذيبات القاعدية القوية، وهذه التفاعلات تكون متطابقة مع خطوة واحدة هي إزاحة جزيئة مذيب بواسطة الكيتون أو السيانيد.

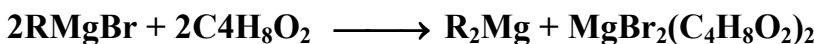
إلا أنه، عندما بعد التفاعل مستخدماً الإزاحة - ولكن ليست بالضرورة إزاحة جزيئة مذيب بل أنواع أخرى - فإن الزيادة في قاعدية المذيب يجب أن تزيد من سرعة التفاعل؛ لأنها تزيد من الخاصية الكربانيونية، وقس على ذلك بالنسبة للفعالية لذرة الكربون المرتبطة بالمغنيسيوم.

وهكذا فإن Et_2TiCl يتحول إلى Et_3Ti بحصيلة جيدة بواسطة EtMgBr ، في THF لكن ليس في ثنائي أثيل الأيثر. وهنا فإن الأثيل الكربانيوني قد يزيح Cl^- من الكاتيون Et_2Ti^+ . وكلما ازدادت الخاصية الكربانيونية للأثيل كلما كانت إزاحة الكلوريد أكثر سهولة.

ب- ثنائي الألكيلات وثنائي الأريلات:

وعلى الرغم من أن بالإمكان الحصول على هذين النوعين من تفاعل المغنيسيوم مع R_2Hg ، إلا أن هذه الطريقة نادراً ما تستعمل ما لم يكن الناتج خالياً من الهالوجين تماماً.

إن هذا التفاعل يحتاج إلى عناية خاصة إذا جرى بمقياس أكثر من 20 ملي مول تقريباً، حيث من المألوف أنه يبدأ ببطء أول الأمر ثم يتسارع فجأة مع انبعاث حرارة؛ ولمعظم الأغراض فإن طريقة الداويكسان للترسيب تعد طريقة ملائمة ومفيدة، وباستعمال الأيثر كمذيب كما يلي:



ومن المستحسن إضافة جزء أكبر قليلاً من الكمية المحسوبة نظرياً من الداويكسان النقي وببطء شديد إلى كاشف جرينيارد مع التحريك المستمر خلال فترة الليل.

وكما في Me_2Mg ، Et_2Mg ، فإن ثنائي أريلات المغنيسيوم المعروفة و Pt^nMg غير الذائب في الهيدروكربون جميعاً تعد بوليمرات ناقصة إلكترونياً.

كما أن ثنائي - أيزو - بيوتيل المغنيسيوم، الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل Bu^iMgCl مع Bu^iLi في الأثير، حيث إن $LiCl$ ضعيف الذوبان جداً في الأثير، ثم إزالة الأثير بواسطة مصاحب - التقطير بالبنزين، يُعد ضئيل الذوبان في البنزين (0.1 مول لكل لتر تقريباً).

وإن ثنائي - ثانوي - بيوتيل المغنيسيوم، حيث وجود التفرع السلسلي في موقع ألفا بالنسبة للمغنيسيوم، وحيث وجود إعاقة فراغية للبلمرة لكن ليس للدايمرة يعد ذائباً تماماً في البنزين.

وأيضاً فإن ثنائي أثيل المغنيسيوم العادي يبدو هو الآخر ذائباً ليعطي محاليل لزجة القوام عندما يتم تركيزها؛ ويكون بشكل دايمر في المحاليل المخففة.

ويمكن تحضير ثنائي سايكلوبنتادايثيل المغنيسيوم بحصيلة جيدة من طريقة تحضير غير عادية تماماً للمركبات العضوية الفلزية، وهي التفاعل بين المغنيسيوم المسخن إلى $500-600^\circ\text{C}$ ، وهو لازال صلباً ولكن له ضغط بخاري ممكن تقديره في هذه الدرجات الحرارية. والسايكلو - بنتادايين.

ونجد أن المركب الناتج يتسامى بسهولة عند درجة 100°C ويكون ذائباً في الهيدروكربونات، وكذلك في الأثير حيث إن ذوبانه في الهيدروكربونات لا يزود بدليل ضد أي تركيب أيوني، كالأملح التي لا تميل للذوبان في الهيدروكربونات فقط عندما يكون الكاتيون التابع لوحدة جزيئية معينة له القدرة على التداخل بقوة مع الأنيون التابع لوحدة أخرى.

وكما في $NaCl$ وفي $Mg(C_5H_5)_2$ ، فإن الكاتيونات Mg^{2+} (الموجودة بين حلقتي $C_5H_5^-$ بشكل ساندويشي) والتي ليس لها القابلية على التداخل بقوة مع الحلقات C_5H_5 للجزيئات $Mg(C_5H_5)_2$ الأخرى المجاورة (أو ثلاثيات - الأيون).

3- البيرياليوم:

نجد أنه بالإمكان تحضير كميات صغيرة من Me_2Be بصورة ملائمة من طريقة ثنائي الكيل الزئبق $(Be+Me_2Hg)$ ، والتي استعملت مثلاً في

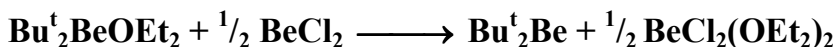
تحضير $(CD_3)_2Be$ للأغراض الطيفية. كذلك ثنائي فنييل البيريليوم يتم الحصول عليه من تفاعل Ph_2Hg مع البريليوم.

إن ثنائي الألكيلات يمكن الحصول عليه عادة من تفاعل كلوريد البيريليوم مع كاشف جرينيارد، وبعد إزالة أكبر كمية من هاليد المغنيسيوم، فإن ثنائي الألكيلات (اعتباراً من الأثيل إلى البيوتيل بأنواعها) تقطر تحت ضغط مخلخل كمعقدات أيثرية.

حيث إن الأيثر يمكن فصله تماماً بطريقة الغليان الارتدادي لفترة طويلة تحت ضغط منخفض. وكما سبق فإن ثنائي مثيل البيريليوم يكون بشكل بوليمر، وإن معظم ثنائي الألكيلات الأخرى التي تم تخفيضها تكون بشكل دايمرات.

ونجد أن ثنائي - ثالثي - بيوتيل البريليوم، للمقارنة يكون بشكل مونمر وهو أكثر مركبات البريليوم المعروفة تطايراً (فيما يتعلق بالضغط البخاري بدرجة حرارة المحيط).

وبناء على ذلك فلا يمكن فصله عن الأيثر بالغليان الارتدادي للمعقد الأيثيري تحت ضغط مخلخل، كما أن المركب الخالي من الأيثر يمكن الحصول عليه بواسطة التفاعل مع حامض لويس أقوى كما يلي:



ونجد أن مركب جرينيارد الدايمري (في البنزين)، كما بالشكل التالي يُعد ناتجاً - ثانوياً؛ ويكون بشكل مونمري في محلول مخفف من الأيثر.

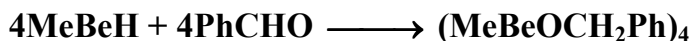


كما أن ثنائي - ثالثي - بيوتيل البيريليوم ومعقده الأيثيري يعتبران مركبين مهمين؛ لأن التحطم الحراري لهما (لغاية درجة 200°م تقريباً) يعطي هيدريد البيريليوم بشكل بوليمري كما يلي:

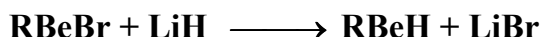


والتحطم الحراري لجذر ثنائي - أيروبيوتيل البريليوم يعطي أوليكومر (في البنزين) من Bu^tBeH والذي يضاف إلى الأوليفينات أسرع بكثير مما هو عليه في حالة المعقدات الأثرية لهيدريد البريليوم الألكيلي.

كما أن هيدريدات البريليوم الألكيلية، حتى في معقداتها الأثرية تتفاعل بسرعة عالية مع الأزوميثاين ومع روابط مجموعة الكربونيل، لتعطي أمينو - والكوكسي - ألكيلات البريليوم، مثل ما يلي:

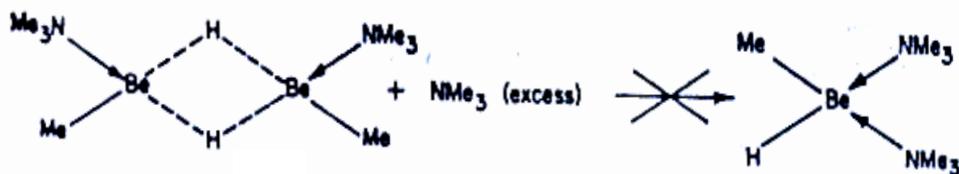


ويمكن الحصول على هيدريدات البريليوم الألكيلية في الأثير بواسطة التفاعل التالي:



وكذلك يمكن استخلاصها كمعقدات أثرية أو أمينية والتي تكون بشكل دايمرات في البنزين، وهذه الهيدريدات تحتوي على جسر من BeH_2Be الناقص - إلكترونيًا والمشابه للجسر BH_2B ، في ثنائي البوران.

لكنه يختلف اختلافاً كبيراً عن الجسر BeH_2Be ، كما بالشكل التالي والذي لا ينشق بالتفاعل مع القواعد مثل ثلاثي مثيل أمين.



وعلى الرغم من أنه لم يُحصل على دليل لأيزومرية سيز - ترانس حول الجسر BH_2B الأكثر تذبذباً، فإن طيف البروتون النووي المغناطيسي للشكل السابق المتغير مع درجة الحرارة يدل على وجود مثل هذه الأيزومرات.

وكذلك قد أعطى المتغيرات الثيرمودايناميكية الرئيسية (لاحظ التغير في الإنتروبي الكبير نسبياً نتيجة الترتيب العظيم لجزيئات المذيب بواسطة الشكل سيس عالي الاستقطابية عما هو عليه في حالة الشكل ترانس غير المستقطب).

كما أن ثنائي أثيل البيريليوم بشكل المعقد الأنثوني $\text{NaOEt}_2[\text{Et}_2\text{BeH}]$ ، وعندما يتفاعل بتحريره مع هيدريد الصوديوم في الأثير، يجب ملاحظة وجود الوحدة $\text{Et}_4\text{Be}_2\text{H}_2$ ، وأن الأنيون $[\text{Et}_4\text{Be}_2\text{H}_2]^{2-}$ يُعد متساوياً إلكترونياً مع $\text{Et}_4\text{B}_2\text{H}_2$.

ومن المرجح أن تكون ذرات الهيدروجين الجسرية إلكترونياً أكثر اقتراناً للاقتران مع البيريليوم عنه مع الصوديوم، كما أن الخطوط الأربعة بدلا من الخططين النحيفين الصادرة عن الأوكسجين تشير إلى مقدرة مجموعات الأثيل للجزيئات الأثرية المتناسقة على أن تشغل موقعين بدليين.

فلزات المجموعة الثانية (ب) :

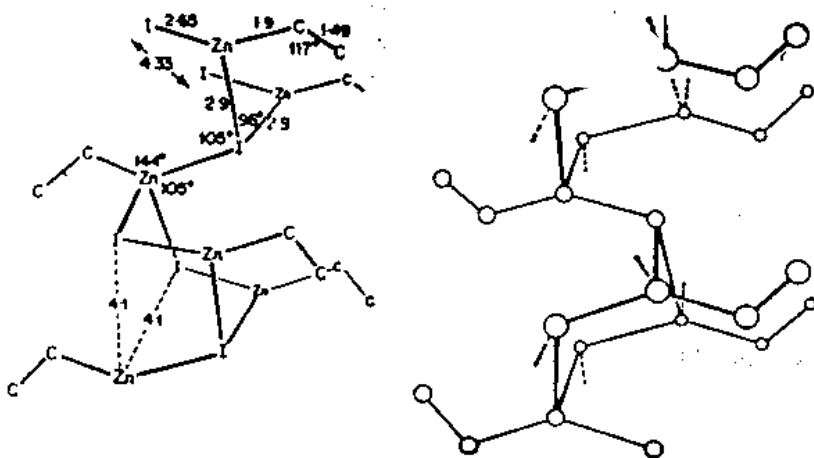
1- مشتقات من النوع RMgX :

تم تحضير هذا النوع من تفاعل أيوديد الأثيل مع الخارصين في مرحلة من مراحل تطور الكيمياء، حيث إن مجموعة الأثيل كانت قد عرفت بـ C_4H_5 بسبب الشكوك القائمة آنذاك حول الأوزان الجزيئية.

وعلى الرغم من أنه يمكن الحصول على ثنائي أثيل الخارصين، وثنائي الألكيلات الأخرى R_2Zn ، بواسطة التجزئة الحرارية غير المتجانسة للمركب RZnI إلا أنها عُدت كواشف تحضيرية مفيدة إلى أن حُلّت كواشف جرينيارد محلها بصورة كلية تقريباً.

إن طبيعة RZnX ظلت غامضة فترة طويلة، إلا أنه خلال السنوات الأخيرة فإن كيميائيين عديدين أصبحوا على قناعة تامة بأن هاليدات الخارصين الألكيلية لا توجد هكذا؛ وإنما تظهر بالشكل ZnX_2 ، R_2Zn .

إن تركيب أيوديد الخارصين الأثيلي كما يظهر في الشكل التالي الذي يشير إلى أن كل ذرة خارصين تكون رباعية التناسق مرتبطة إلى ذرة كربون واحدة وثلاث ذرات يود، وإن كل يود تكون مرتبطة إلى ثلاث ذرات خارصين.

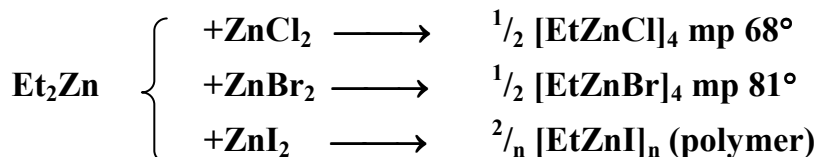


التركيب البلوري لبوليمر أيوديد الخارصين الأثيلي

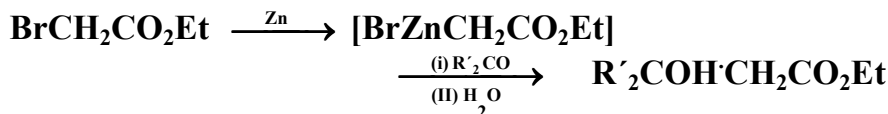
وبالمقارنة، فإن هاليدات الزئبق الألكيلية والأريلية (ومشتقات عديدة أخرى من حيث إن X هي مجموعة ذات سالبية كهربائية نسبياً فيما عدا الهالوجين) قد غرقت زمناً طويلاً، فإنها جزيئات مونومرية مستقيمة.

ويمكن تحضير أيوديدات الخارصين الألكيلية، وذلك من تفاعل أيوديدات الألكيل مع الخارصين التي تنشط بفعل النحاس مثلاً على شكل مزدوج خارصين - نحاس، أو سبيكة، أو ببساطة خلط مطحون كل من الفلزين.

وفي المذيبات القاعدية مثل ثنائي مثيل الفورماميد و 1، 2 - ثنائي ميثوكسي إيثان، فإن بروميدات الألكيل منخفضة الألكيل تتفاعل كذلك مع الخارصين الفلزي. كما أن هاليدات ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) الخارصين الألكيلية منخفضة الألكيل يمكن الحصول عليها من ثنائي الألكيلات كما يلي:

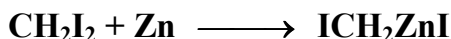


وتُحضّر بروميدات الخارصين العضوية كنواتج وسطية في تفاعل التفاعل التالي حيث إن مشتق الخارصين لألفا - برومو - أستر يتفاعل مع الأليدهسد أو الكيتون كما يلي:

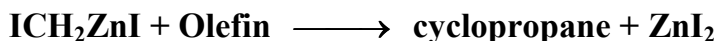


ثم تحضير الناتج الوسطي المذكور أعلاه بحصيلة عالية باستعمال الميثايلال كمذيب، ومن ثم السماح له بالتفاعل مع مركبات الكربونيل لتعطي نواتج اعتيادية.

وهناك مركب آخر تابع للصنف RZnI يجب أن يذكر، والمعني بذلك هو أيوديد الخارصين للمثيل المعوض ببيود أيوديد أيودو مثيل الخارصين الذي يحضر في محلول أيثري كما بالتفاعل التالي.

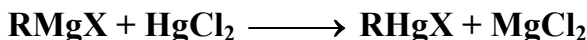


وإذا جرى هذا التفاعل بوجود الأوليفينات عليه فسوف يتم الحصول على السايكلوبروبانات وغالباً بحصيلة جيدة، وذلك بواسطة عملية نقل مجموعة المثيلين وفي حالة غياب الأوليفين، فإن الإثيلين يكون الناتج الرئيسي كما يلي:



كما أن التفاعل بين كل من الأوليفين، CH_2I_2 و Et_2Zn يعطي السايكلو - بروبانات كذلك، ولكن بصورة أسرع. ومن السهولة الحصول على هاليدات الزئبق الألكيلية والأريلية بواسطة طرق عديدة ومختلفة.

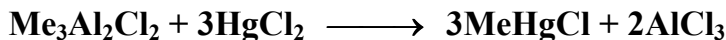
وكثير منها تم ذكره من قبل. وبصورة عامة فإن طريقة جرينيارد تعد الطريقة الملائمة تماماً:



إذا كانت $\text{Br} = \text{X}$ أو I ، عليه فإن الناتج عمومًا يكون RHgBr أو RHgI .

وإذا كانت هاليدات الألمنيوم أو الهاليدات الأحادية النصفية متوفرة، عليه فإن ألكيلة المركب HgCl_2 بهذه الكواشف في مذيب

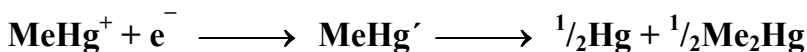
مثل CH_2Cl_2 تكون ملائمة، وبالإمكان إجراؤها على مقياس كبير نوعاً ما كما يلي:



إن التفاعل بين الزئبق وأيوديد الأليل يمضي بسهولة ملحوظة عندما تسخن الكواشف معاً بلطف. ويعتقد أن الناتج يحتوي على رابطة - باي بين الأوليفين والزئبق وكذلك رابطة - سيجما بين مجموعة الميثيلين والزئبق. على الرغم من أن أنظمة الزئبق الأليلية غير مستقرة كما يظهر من أطياف N.M.R. لها.

وينتج عن التحلل الكهربائي تحاليل من هاليدات الزئبق الألكيلية منخفضة الألكيل في الأمونيا السائلة ترسيب مادة صلبة على الكاثود تكون ذات توصيل كهربائي ومظهر فلزي، حيث إنها تتجزأ بدرجة حرارة المحيط إلى حصص متكافئة المولارية من $\text{Hg} + \text{R}_2\text{Hg}$. وتكون هذه المادة سهلة الحصول عندما $\text{CH}_3 = \text{R}$ ، ويبدو أنها فلزية عضوية متألفة من كاتيونات CH_3Hg وعدد مكافئ من الإلكترونات الحرة.

إن صيغتها المجملة التي تكون كما لو أنها متألفة من جذور حرة، أو RHgHgR أو ملاغم من $\text{RHg}^\cdot + \text{Hg}$ ، قد تم استبعادها بطرق متعددة. وإن التحلل الكهربائي لمحاليل من الماء - بيريدين للمركب MeHgOAc بدرجة حرارة المحيط يؤدي إلى تكوين ثنائي ميثيل الزئبق مباشرة كما يلي:



2- ثنائي الألكيلات وثنائي الأريلات:

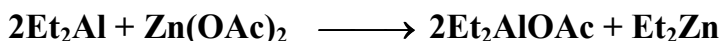
يمكن الحصول على هذه المركبات بصورة عامة، وذلك بفعل كواشف جرينيارد على هاليدات الفلز غير المائية، كما في استخلاص HgCl_2 في بروميد المغنيسيوم الميثيلي المغلي. وتُعد مركبات الزئبق R_2Hg أكثر سهولة في

فصلها من مزيج التفاعل، على العكس من R_2Zn ، R_2Cd اللذين يقاومان التحلل المائي عادة.

وقد حُضر ثنائي فنيل الزئبق بسهولة عن طريق اختزال أي مركب فنيلى للزئبق $PhHgX$ تقريباً والبعض منها متوفر تجارياً ورخيص نوعاً ما، بواسطة الهيدرازين المائي وكاربونات الصوديوم في إيثانول مائي.

كما أن بالإمكان تحضير ألكيلات الخارصين، R_2Zn من طريقة جرينيارد، ولكن بعد فصل هاليدات المغنيسيوم الصلبة، ويجب أن تستخلص هذه الألكيلات بواسطة التقطير تحت ضغط مخزل. وواضح أنه لا يمكن تحضير Me_2Zn (درجة غليانه 44°C) باستخدام كاشف جرينيارد في ثنائي أثيل الأيثر (درجة غليانه 35°C).

ولكن يمكن تحضير أي من المركبات Bu^t_2Zn ، Et_2Zn ، Me_2Zn بسهولة من ألكيلات الألمنيوم المقابلة، وجميعها متوفرة تجارياً، وإن بالإمكان استعمال كلوريد الخارصين أو خلاته الأكثر سهولة في التخفيف؛ حيث لا حاجة لاستعمال مذيب كما يلي:



ويمكن تحضير ألكيلات الخارصين غير المتناظرة كما يأتي:

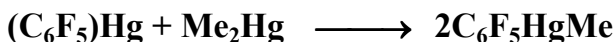


إلا أنه يجب استخلاصها من المزيج بدرجات حرارة لا تزيد كثيراً عن درجة حرارة المحيط، وهي تتجزأ تدريجياً إلى أجزاء غير متجانسة، مثل:



ومن المحتمل أن يجري التجزؤ خلال نواتج وسطية دايمرية ذات جسور - ألكيلية ناقصة - إلكترونياً، ويمكن تسهيل عملية التبادل الألكيلي وذلك بوجود بعض من قاعدة، وبصورة مشابهة فإن بالإمكان تحضير $RHgR'$ غير المتناظر.

وهذه تخضع للاستبدال لتعطي توزيعاً إحصائياً قريباً لـ R_2Hg ،
 $R'Hg$ و $RR'Hg$ عندما تكون المجموعتان R' ، R متشابهتين نوعاً ما، مثل
كل من الأريل أو الألكيل المشبع. ومن ناحية أخرى فإن إعادة التوزيع تكون
أبعد ما يمكن عن الترتيب الإحصائي، مثل ما يلي:



كما أن روابط فلز - كربون في R_2Hg ، R_2Cd ، R_2Zn تكون واقعة على خط مستقيم واحد، لكن التغير في طول الرابطة (في
ثنائي المثيلات) نحو الهبوط في المجموعة الثانوية يُعد جديراً بالملاحظة
كما يلي: $Hg-C$, 2.112 , $Cd-C$, 1.929 , $Zn-C$, 2.094 أنجستروم.

ولجميع هذه القيم 0.004-0.005 أنجستروم. فإن الموقع الشاد للكاميوم
ينعكس أيضاً في تسلسل درجة الغليان: Zn ، 44° م ، Hg ، 92° م، وهذا
يعزى إلى أن قوى فان درفالر بين جزيئات Me_2Cd أكبر مما هو عليه بين
جزيئات Me_2Hg .

وعلى الرغم من أن R_2Hg يُعد ثيرامودانيميكياً غير مستقر فيما يتعلق
بتجزئه إلى الزئبق والهيدروكربونات، إلا أن ثنائي مثيل الزئبق يكون مستقراً
بصورة غير محدودة وفي درجة حرارة المحيط.

أما بالنسبة لثنائي الألكيلات الأخرى فإنها في بعض الأحيان تتجزئ
ببطء مرسبة الزئبق؛ وأما ثنائي الأريلات فهي عادة تكون مستقرة بصورة غير
محدودة في درجة حرارة المحيط. وبالنسبة للمركبات التي تم تحقيق تراكبها
البلورية فجميعها تحتوي على روابط $C-Hg-C$ التي تكون واقعة على خط
مستقيم واحد أو تقريباً كذلك.

ومن الواضح أن رابطة - سيجما يجب أن تتزاح من إحدى ذرات الكربون إلى
الذرة الأخرى، ويعتقد أن هذا يحدث خلال مرحلة انتقالية حيث إن إحدى
الروابط المزدوجة تكون محمولة إلى الزئبق برابطة - باي.

* * *

" الأسئلة "

- 1- اكتب مذكرات علمية مفصلة عن كل مما يأتي:
أ- المركبات العضوية الفلزية لكل من الكالسيوم والسترونتيوم والباريوم.
ب- كواشف جرينيارد.
2- اشرح ميكانيكية التفاعل بين كواشف جرينيارد ومركبات الكربونيل. مستعينا بالمعادلات.
3- وضح بالشرح والرسم تركيب المعقد الأيثرى لبروميد الماغنسيوم ثالثي البيوتوكس.
4- تكلم بالتفصيل عن التفاعل بين كواشف جرينيارد والكينونات والسائندات.
5- تكلم بالتفصيل عن كل مما يأتي:
أ- تفاعل الماغنسيوم مع ثنائي الألكيلات.
ب- تفاعل الماغنسيوم مع ثنائي الأريلات.
6- وضح كيف يمكن تحضير المركبات العضوية الفلزية للبريليوم مستعينا بالمعادلات.
7- بين كيف يمكن الحصول علي هيدريدات البريليوم الألكيلية.
8- اشرح كيف يمكن الحصول علي بوليمر أيوديد الخارصين الأيثيلي، مع بيان التركيب البلوري له مستعينا كذلك بالمعادلات.
9- وضح كيف يمكن تحضير المركبات العضوية الفلزية للزئبق مستعينا بالمعادلات.

* * *