

الباب الثامن

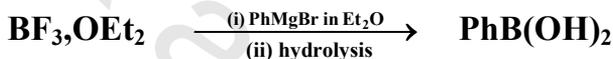
المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الثالثة

"الجزء الأول"

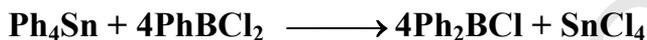
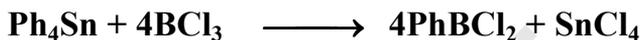
أولاً: البورون:

أ- تحضير مركبات البورون العضوية باستعمال مركبات عضوية فلزية أخرى:

وجد أنه بالإمكان تحضير مركبات البورون الحاوية على مجموعة عضوية واحدة مرتبطة بالبورون، وذلك باستعمال كمية محدودة ملائمة من كاشف جرينيارد أو مركب عضوي للألمنيوم كما يلي:



أو كبديل باستعمال مركبات القصدير، أو الزئبق العضوية التي بسهولة تستبدل هالوجين واحد (من مركب هاليد البورون) بمجموعة عضوية، وعند استعمال ظروف أكثر قسوة مع الكواشف الأخيرة فإنها تعطي مركبات البورون ثنائية المجموعة العضوية، R_2BX كما يلي:

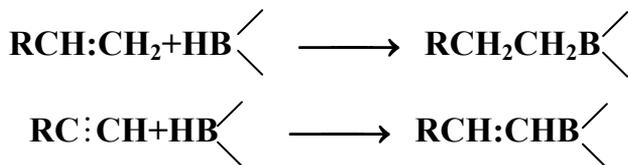


وهذه المركبات من ناحية أخرى يمكن الحصول عليها من تفاعلات الاستبدال. $(2\text{R}_3\text{B} + \text{BX}_3)$ غير الملائمة تماماً أو بواسطة انشقاق مجموعة عضوية من مركب للبورون ثلاثي المجموعة العضوية عن طريق تمخضب حامضي كالأستيل أسيتون.

ب- إضافة روابط B-H للأوليفينات أو الأستيلينات: الهدرجة البورونية

بوجود الأيثرات وبدرجة حرارة المحيط أو قريباً منها، تتفاعل

المركبات الحاوية على روابط B-H مع الأوليفينات أو الأستيلينات لتكوّن مركبات البورون العضوية كما يلي:



ووجد أن استعمال هذه الطريقة يكون واضحاً في تحضير مركبات بورون ألكيلية معينة، خصوصاً ثلاثي ألكيل البورونات العادي وهيدريدات البورون الألكيلية، وكذلك فإن تفاعل الهدرجة البورونية له أهمية جديرة بالاعتبار في كيمياء التحضير العضوي.

على أنه بالإمكان استعمال مركب البورون العضوي الناتج كمادة وسطية عند تحويل الأوليفينات أو الأستيلينات إلى هيدروكربونات أخرى (بارافينات أو أوليفينات)، كحولات، أو الديهيدات، أو كيتونات، أو حوامض كربوكسيلية أو أمينات.

ونجد أن الإجراء الملائم هو إمرار تيار من ثنائي البوران والنيتروجين على شكل فقاعات خلال محلول الأوليفين وباستعمال أثير مناسب وهو: إما ثنائي الجلايم، أو رباعي هيدرو الفيوران.

كما أن التفاعل يكون سريعاً في درجة حرارة المحيط، وأن إزالة الزيادة من ثنائي البوران تكون أكثر ملائمة، وذلك بغسل الغازات الخارجة بالأسيتون، كما أنه بالإمكان تحضير ثلاثي هكسيل البوران العادي بحصيلة < 90 % وذلك من الطريقة الآتية:



وعلى التعاقب فإن ثنائي البوران قد يتولد في موضعه الأصلي، وذلك بإضافة معقد أثيري لثلاثي فلوريد البورون إلى محلول من الأوليفين وبوروهيدريد الصوديوم في ثنائي الجلايم كما يلي:

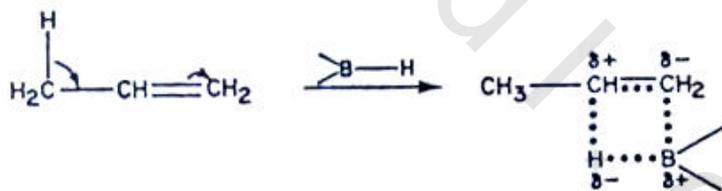


وعلى الرغم من أن الإجراءات الأخرى قد تكون مفيدة في حالات خاصة، فإن الأجزاء الضرورية دائماً هي: الهيدريد الذي لا يشترط أن يحتوي على بورون (مثل LiBH_4 ، NaBH_4 ، KBH_4 ، LiAlH_4 ، NaH ، py, BH_3 أو $\text{Me}_3\text{N}-\text{BH}_3$)، وحمض.

ويجب أن يحتوي على بورون في حالة عدم احتواء الهيدريد عليه (مثل HCl ، TiCl_4 ، $\text{AlCl}_3 + \text{B}(\text{OMe})_3$ ، AlCl_3 ، BCl_3 ، BF_3 أو H_2SO_4)؛ واعتيادياً مذيب أيثري مناسب، وفي العادة يتم اختياره على أن تكون درجة غليانه أو قابلية امتزاجه مع الماء تسمح بفصل الناتج بسهولة.

إن اتجاه إضافة الروابط $\text{B}-\text{H}$ إلى الأوليفينات في حد ذاته يكمن عمومًا في مهاجمة البورون للجانب الأقل تعويضًا من ذرتي كربون الرابطة المزدوجة، على أن التوجيه يكون محكومًا باستقطابية الأوليفين والرابطة $\text{B}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$.

وهناك دراسات حول الأوليفينات الحلقية والأستيلينات أظهرت أن إضافة السيس هي التي تحدث، وأن مرحلة انتقالية ذات أربعة - مراكز تبدو مقبولة كما يلي:



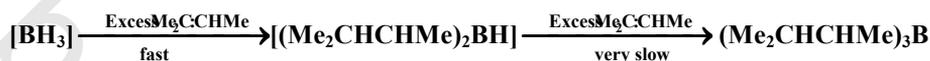
قد تعطي الأوليفينات سهلة الاستقطاب نسبيًا ممكنة التقدير من النواتج المحتملة الآتية كما يلي:



وعلى أية حال، ففي هذه الحالات يمكن ضمان مهاجمة البورون لذرة الكربون الأقل تعويضًا، وذلك بواسطة الهدرجة البورونية بثنائي البوران

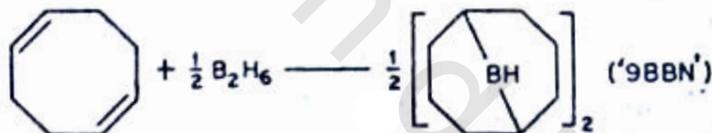
المعوض، خصوصاً رباعي - ألكيل ثنائي البوران R_2BHBHR_2 من حيث إن المجاميع R تكون مجموعات ثقيلة.

كما أن ثنائي - ثانوي - أيزو أميل البوران $(Me_2CHCHMe)_2BH$ نفسه الذي حضر من تفاعل B_2H_6 مع $Me_2C:CHMe$ ، يُعد من أحد الكواشف التي لها استعمال واسع كما يلي:

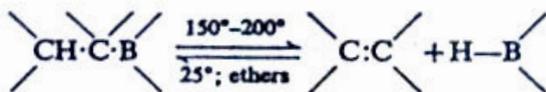


وقد تبين أن ثنائي - ثانوي - أيزو أميل البوران يعطي مع السستارين مثلاً 2 % فقط من مشتق الألفا - بوريل (مقارنة بـ 2 % مع ثنائي البوران).

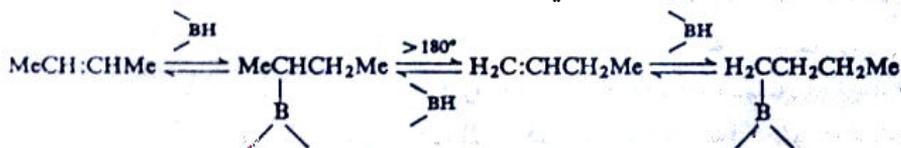
وهناك كواشف أخرى مثل ثنائي - هكسيل البوران $Me_2CHCMe_2BH_2$ (الذي يحضر من تفاعل B_2H_6 مع $Me_2C:CMe_2$) ، 9 - بورو ثنائي سايكلو - [1.3.3] - نونان ('9BBN') ، حضر بواسطة الهدرجة البورونية للسايكلو - أوكيا - 1 ، 5 - دايبين (كما يلي :



إن مظهرًا مهمًا آخر لتفاعل الهدرجة البورونية هو معكوسة. وإن بورونات الألكيل ذات الهيئة التركيبية $< CH-\overset{\cdot}{C}-B >$ تميل لأن تفقد أوليفين عند تسخينها بشدة كما يلي:



وعليه فإنه بإمكان تفاعلات الإضافة أو الحذف المتتالية أن تؤدي إلى أيزومرية الأوليفينات، مثل ما يلي:

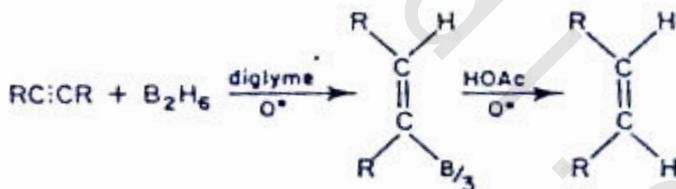


إن الهدرجة البورونية للأوليفينات داخلية الرابطة المزدوجة والمتبوعة بالأيزومرية الحرارية لنواتج البورون العضوي طبقاً لذلك تعطي بورون ألكيلي، حيث إن البورون يكون مرتبطاً بذرة الكربون الطرفية، لذلك فبإمكان أوليفين طرفي الرابطة المزدوجة أن يستخلص وذلك بإزاحته من مركب بورون ألكيلي وباستعمال أوليفين غير قابل للتطاير:



ولأن التغير الكلي الحادث هو تحول الأولفين داخلي الرابطة المزدوجة إلى الأولفين طرفيها فإن هذه العملية تؤثر عكسياً على الأيزومرية التيرموديناميكية للأولفين داخلي الرابطة المزدوجة، وقد تتحول الأوليفينات طرفية الرابطة المزدوجة إلى أوليفينات داخليتها عادة وذلك تحت تأثير المحفزات الحامضية.

كما أن كلا من هيدريدات البورون والألمنيوم تتفاعل مع الأستيلينات بواسطة إضافة السيس، لتكون مشتقات القليل، التي بدورها تكون أوليفينات سيس عند معاملتها مع حامض الخليك كما يلي:



إن كثيراً من نواتج أخرى تكون قابلة للتخضير من الأوليفينات عن طريق تفاعلات الهدرجة البورونية، كما هو موضح بالتفاعلات الآتية لبورونات الألكيل:

1- بيروكسيد الهيدروجين القاعدي يعطي الكحول (وحامض البوريك)، وعموماً هذا يعني ضد - هدرجة ماركونيكوف السيس للأوليفين.

2- التجهيز بالبروتون بواسطة حامض الخليك أو البروبانويك يعطي هيدروكربون، وعموماً هذا يعني الهدرجة.

3- الأكسدة بحامض الكروميك تعطي الكيتونات (من $\langle \text{RR}'\text{CHB}$)، أو الأحماض، (من $\langle \text{RCH}_2\text{B}$).

4- نترات الفضة القاعدية تسبب الازدواج لمجاميع الألكيل.

5- المعاملة مع Et_3NCl تعطي كلوريد ألكيلي، وعمومًا هذا يعني ضد إضافة ماركونيكوف لكلوريد الهيدروجين.

6- الكلورامين أو حامض الأورثوسلفونيك للهيدروكسيل أمين يعطي أمين ألكيلي.

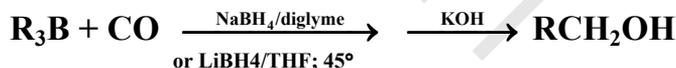
7- التجهيز بمجموعة كربونيل في درجة 100-125° م يعطي الكاربينولات R_3COH كما يلي:



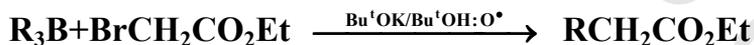
8- التجهيز بمجموعة كربونيل بوجود الماء يعطي الكيتونات كما يلي:



9- التجهيز بمجموعة كربونيل بوجود البوروهيدريد تسبب الوكسي مثيله كما يلي:

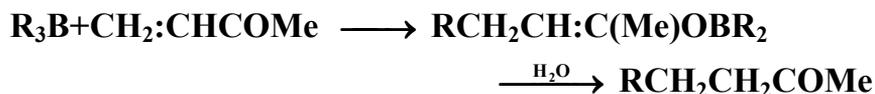


10- التفاعل مع كيتونات أو أسترات الألفا - برومو تحت تأثير KOBu^t تسبب تعويض مجموعة ألكيل بدل البروم كما يلي:



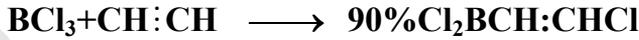
11- تفاعل R_3B مع اليود بوجود قاعدة يعطي الأيوديدات RI' .

12- التفاعل مع مركبات الكربونيل ألفا، بيتا - غير المشبعة تسبب إضافة RH إلى الرابطة المزدوجة كما يلي:



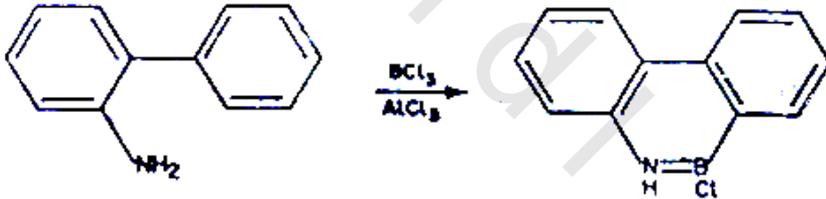
ج- طرق أخرى لعمل الروابط B-C وكسرها:

إن تفاعل الهدرجة البورونية ليس بالتفاعل الوحيد الذي بواسطته يحدث إدخال الأوليفينات أو الأستيلينات في الروابط B-X ليعطي روابط بورون - كربون، ولو أنه إلى حد بعيد يعتبر التفاعل الأكثر أهمية، ولكن تتفاعل الأستيلينات بلطف مع ثلاثي كلوريد البورون وبشدة أكثر مع ثلاثي بروميد البورون لتعطي 2- هالوفنيل البورونات، مثل ما يلي:



وتعد الأوليفينات أقل استعدادًا للتفاعل مع ثلاثي كلوريد البورون مما هو عليه مع ثنائي البوران، وإن كثيرًا منها يحصل له بلمرة، على الرغم من أن ثلاثي كلوريد البورون يضاف إلى نوربورناديين.

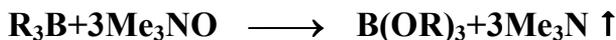
ونجد أن تفاعلات فريدل - كرافتس باستخدام هاليدات البورون تم استعمالها كمفتاح لخطوات تكوين حلقة في تحضير البوراراتينات، على الرغم من أن حسيطة التفاعل نادرًا ما تكون عالية كما يلي:



وعلى الرغم من أن ثلاثي ألكيلات وثلاثي أريلات البورون تعد الوحيدة فيما بين مثل هذه المشتقات لعناصر المجموعة الثالثة من حيث عدم تجزئتها بالماء تحت الظروف الاعتيادية نتيجة للاستقطابية المنخفضة للرابطة B-C .

ومع ذلك فهي حساسة جدًا للأوكسجين، كما أن الألكيلات المنخفضة ذات درجة التطاير العالية تكون قابلة للالتهاب بشدة وتتحرق بلهب أخضر خفيف، وأن الأكسدة المسيطر عليها تؤدي إلى تكوين أسترات البورينيك . R_2BOR ، والبورونيك RB(OR)_2 .

ويتم ذلك عن طريق البيروكسيدات R_2BOOR ، التي يحتمل تكوينها عن طريق المعقدات O_2 ، R_3B ، وعلى أية حال، فإن الأخيرة تعيد ترتيبها بسرعة عالية بحيث لا يمكن عزلها والحصول عليها. إن الأوكسدة بأكاسيد الأمينات الثالثية غير المائية (مثل Me_3NO) تقدم طريقة للتقدير الكمي لروابط بورون - كربون، على أنه بالإمكان تقدير الأمين المتحرر بطريقة تقدير الأحماض كما يلي:



وتتفاعل الهالوجينات بسهولة مع ثلاثي ألكيل البورونات، وتلتهب ثلاثي الألكيلات المنخفضة في الكلور أو البروم، لكن ثلاثي بروبييل البوران يتفاعل بلطف مع اليود بدرجة 150° م ليعطي أيودو ثنائي بروبييل البوران، Pr_2BI .

كما أن كلورة مجموعات الميثيل المرتبطة بالبورون، بدون شق الرابطة B-C تكون محتملة الحدوث عند استعمال الكلور الغازي في درجة -96° م كما يلي:



وتعد هذه طريقة لتحضير هاليدات البورون العضوية R_2BX أو $RIBX_2$ ، والتي بدورها تُعد نواتج وسطية مفيدة في تحضير مركبات بورون عضوية أخرى، وأن الهلجنة المباشرة لثلاثي ألكيلات أو ثلاثي أريلات البورون تكون صعبة السيطرة عليها من جهة ومدعاة لتلف مجموعات عضوية من جهة أخرى.

ووجد أن التفاعلات باستعمال هاليدات الهيدروجين تعاني من مشكلات مشابهة، إلا أنه بالإمكان تحضير كلوريدات بيوتيل البورون كما يأتي:



كما أن تفاعلات الاستبدال بين البورونات العضوية R_3B وثلاثي هاليداته BX_3 تقدم طريقة لتحضير هاليدات بورون ألكيلية بدون خسارة لمجاميع

الألكيل، على الرغم من أن مثل هذه التفاعلات تحتاج إلى درجات حرارة بصورة عامة 150 °م، فإن مزيجاً من أحادي - وثنائي - الهاليد اعتيادياً يكون ويحتاج إلى عزل بالتقطير تحت ضغط منخفض كما يلي:



وهناك طريقة أخرى لتحضير ثنائي الهاليدات تستخدم البوروكسينات كما يلي:



د- مركبات البورون العضوية غير المشبعة:

تكون مركبات ثلاثي أريل البورونات صلبة نسبياً، غير متطايرة وتذوب في المذيبات الخاملة على شكل مونمرات، وتحضر اعتيادياً بطريقة جرينيارد وتعد أكبر مقاومة للأكسدة من الألكيلات البسيطة.

ومن الأمثلة على مجموعات الأريل الثقيلة هو 1- نفتيل أو ميزتيل (**mesityl**) ويكون مستقرًا تجاه الأوكسجين بصورة كافية بحيث يمكن عزله في الهواء.

وتتفاعل مركبات ثلاثي أريل البورونات في محلول أيثري لها مع الفلزات القلوية لتكون جذورًا سالبة Ar_3B^- من نوع البارامغناطيسية، متشابهة إلكترونيًا مع جذور ثلاثي لا مثيل المتعادلة، وتكون ألوان السلسلتين متشابهة.

إن اقتراناً للأنيونات $\text{Ar}_3\text{BBAr}^{32-}$ الدايامغناطيسية قد يحدث شريطة ألا يكون ثقل مجموعة الأريل كبير جداً وشريطة ألا يحدث تناسق مع المذيب الأيثيري. وتعد مركبات ثلاثي أريل البوران - الفلز قلوي فعالة جداً؛ حيث إن لون اليود في الأيثر يختفي على الفور، والميثانول يعطي Ar_3BH^- مثل ما يلي:



ويمكن أيضاً تحضير مركبات ثلاثي فنيل البوروهيدريدات MBPh_3H_2 ، وذلك من تفاعل محلول أثيري لـ Ph_3B مع NaH أو مع LiH ، أو من $\text{Ph}_3\text{B} + \text{LiH}$ في درجة 180°C م بدون مذيب. وتعد بورونات رباعي الفنيل M^+BPh_4^- مركبات يحصل عليها بواسطة تفاعلات مشابهة لما ورد في أعلاه، مثل ما يلي:

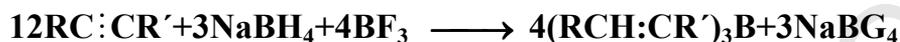


وتعد بورات رباعي فنيل الليثيوم مادة مستقرة في درجة غليان الماء، حيث إنها تذوب كأيونات من Li^+ ، BPh_4^- ، وتتجزأ بالأحماض فقط وعند درجة 80°C م أو أكثر، وبورات رباعي فنيل الصوديوم المتكونة من BF_3 أو $\text{NaBF}_4 + \text{NaMgBr}$ زيادة من PhMgBr ، يتبعها إضافة محلول مائي لـ NaCl تعد كاشفاً تحليلياً مهماً.

وهذا الكاشف يستخدم كمسبب للبتوتاسيوم، والروبيديوم، والسيزيوم، والثاليوم، وقواعد نيتروجينية متعددة، وعدد من كانيونات أخرى، مثل $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ ، Ph_4P^+ ، كما أن الأمونيا وأملاح المثيل أمين تتجزء عند تسخينها (مجهزة بطريقة لتحضير Ph_3B) كما يلي:

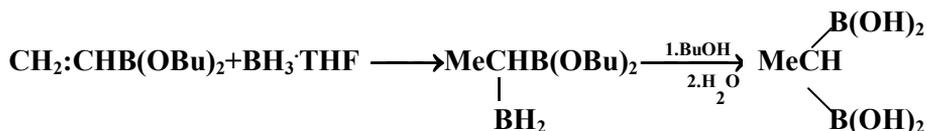


وتحضر بورونات الفثيل بصورة عامة من مشتق قثيلي ملائم لفلز آخر، مع أن قسمًا منها يمكن تحضيره بواسطة الهدرجة البورونية للأستيلينات كما يلي:



وقد يستعمل مدار P الفارغ للبورون في بورونات الفثيل وذلك في انتشار إلكترونات - باي للرابطة الإثيلينية، حيث بالإمكان كتابة التركيب بالصورة ${}^8\text{CH}_2=\text{CH}=\text{BR}_2$ بدلا من ${}^8\text{CH}_2=\text{CH}-\text{BR}_2$.

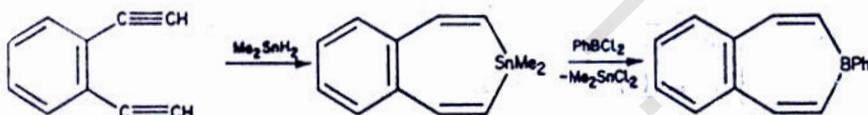
وبناء على ذلك، فإن تفاعلات الإضافة القطبية لمجاميع الفثيل تميل إلى أن تضع المجموعة السالبة على ذرة الكربون β كما يلي:



ونجد أن الإضافة القطبية أو إضافة بدأ - الجذر (radical-initiated) إلى مجموعات الفثيل تعمل على تكوين بورونات الفثيل المهمة نوعاً ما كمواد وسطية في كل من تحضير بورونات عضوية فعالة أخرى وكيمياء التحضيرات العضوية.

وتعد بورونات الأليل $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{BR}_2$ وبورونات الألكيناييل $\text{RC}:\text{CBR}_2$ هي الأخرى فعالة نسبياً، ومن بين أنظمة حلقة بورون - كربون، فإن حلقة البوربين borepin السباعية غير المشبعة تُعد مهمة في كونها متشابهة إلكترونياً مع كاتيون التروبيليوم (tropylium) ولها أيضاً خواص أروماتية.

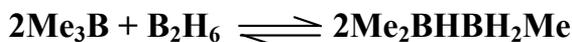
إن البنزوبوربين الذي تبين من دراسة خواصه الكيميائية والطيفية بواسطة N.M.R. , U.V. بأن له صفات أروماتية نموذجية، وبالإمكان تحضيره عن طريق مركب القصدير المقابل (الذي لا يعد أروماتياً) كما يلي:



كما إن تناسق قواعد قوية مع البورون في المركب السابق يؤدي إلى تحطيم صفاته الأروماتية.

ه- هيدريدات البورون العضوية:

تتفاعل بورونات ثلاثي الألكيل المتطايرة مع ثنائي البوران بدرجة حرارة المحيط لتكوّن ثنائي بورونات الألكيل، مثل ما يلي:



كما أن ذرات الهيدروجين الأربعة لثنائي البوران يمكن استبدالها جميعاً بمجاميع ألكيل، وتعد جميع ثنائي بورونات المثل الخمسة المحتملة ، $\text{Me}_2\text{BHBH}_2\text{Me}$ ، $\text{MeBH}_2\text{BH}_2\text{Me}$ ، Me_2BHBH_3 ، MeBH_2BH_3) معروفة.

إن الفشل في الحصول على خماسي - سداسي - مثل ثنائي البوران يقدم دليلاً كيميائياً مبكراً لصالح نموذج ثنائي البوران الجسري.

ويعد ثنائي بورونات الألكيل مركبات قلقة تميل إلى التجزئة غير المتجانسة (disproportionate). وهي فعالة جداً تجاه الأوكسجين، والماء، وكواشف بروتونية (Protic) أخرى ما لم يتم حفظها، وذلك عن طريق تناسقها مع جزيئة مانحة للإلكترونات مناسبة.

وعلى سبيل المثال، فإنه يمكن حفظ كاشف الهدرجة البورونية (ثلاثي - بيوتيل البوران، Bu^tBH_2)، بصورة جيدة كنتاج تناسقي مع ثلاثي مثل الأمين NMe_3 ، Bu^tBH_2 ويكون مستقرًا تجاه الهواء والرطوبة، وهو يحضر كالتالي:



كما أن مشتقات الألكيل للبورونات العالية، خصوصاً، B_5H_9 ، $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ، من بين مركبات البورون العضوية العديدة قد تم التحقق منها على أنها مواد وقودية ذات طاقة كافية عالية.

إن الغرض من الألكيلة (alkylation) هو في الحصول على وقود ذي خواص فيزيائية أكثر ملائمة، من حيث مدى السيولة، والضغط البخاري، والكثافة من البوران الأصل وبدون خفض القيمة السعرية بشكل كبير.

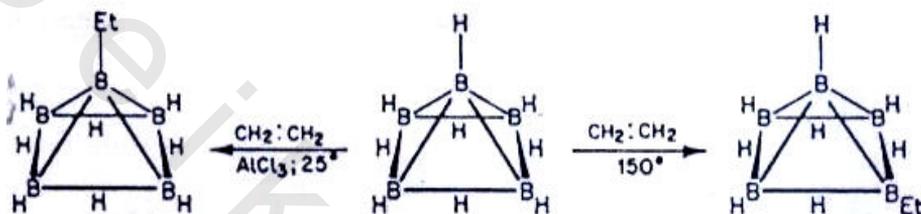
وعلى أية حال، فإن الصعوبات في استثمار طاقة الأكسدة الكاملة لوقود البورون فائق الجودة المسببة عن الاحتراق غير التام تخفض من أفضليته كوقود عن الوقود التقليدي وبنسبة 40% تقريباً من أعلى محتوى حراري لكل وحدة

كتلة، وبكلفة تقدر بـ 20-50 مرة أكبر.

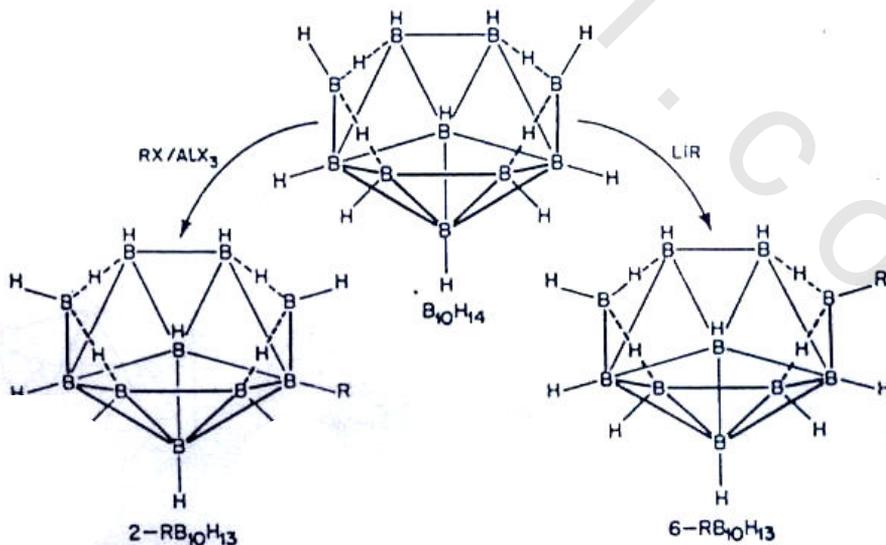
وهناك طرق كثيرة لربط مجموعات ألكيل إلى البورونات العالية والتي تتضمن تفاعلات الاستبدال كما يلي:



والتفاعلات مع الأوليفينات بوجود أو بغياب كلوريد الألمنيوم كما يلي:



وتفاعلات تعويض فريدل - كرافتس باستعمال هاليدات الألكيل، أو التعويض النيوكليوفيلي بواسطة ألكيلات الليثيوم. إن موقع التعويض يعكس توزيع الشحنة ضمن مركب البوران؛ والتعويض الإلكتروفيلي على سبيل المثال يحدث على المواقع القمية (يعني الأكثر سالبية) بدون تغيير، والتعويض النيوكليوفيلي يحدث على البورونات الأكثر إيجابية:



و - الكاربورونات:

إن مركبات البورون العضوية التي نوقشت فيما سبق تملك مجاميع ألكيل أو أريل مربوطة إلى البورون بواسطة روابط المزدوج الإلكتروني ذات المركزين الاعتيادين، وقد وضح سابقاً بأن غياب المجاميع العضوية الجسرية ذات النقص - الإلكتروني لثلاثي ألكيل - أو ثلاثي أريل - البورونات قد تكون نتيجة لقصر المسافات $B-B$ ، $C-C$ غير الاعتيادي التي يجب أن تكون سمة ضرورية للجسر BC_2B .

إن بالإمكان حدوث ترابط النقص الإلكتروني بين البورون والكربون الذي يكون واضحاً من وجود الكاربورونات والمركبات القفصية، حيث تستخدم كل من ذرتي البورون والكربون في شبكة النقص الإلكتروني.

وعلى الرغم من أن هذه المركبات قد حضرت لأول مرة قبل بضع سنين، وأصبح واضحاً مقدماً أن هذه المركبات لها كيميائياً المشوقة وواسعة الانتشار، فقد اتخذت تراكيبيها وضعاً مهماً حيال مشاكل التكافؤ، وقدمت مجالاً واسعاً لدراسة نظام (ثلاثي - الأبعاد، غير متمركز - الإلكترونيات) الفعال.

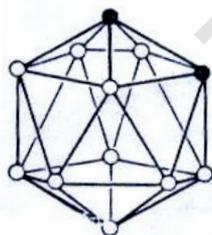
وإن الاستقرار الحراري والمقاومة تجاه الأكسدة أو التحلل المائي للقفص $B_{10}C_2$ يسمح بتحضير مشتقات عديدة له، وكذلك في تنشيط العمل البحثي الهادف لاستخدام هذه المشتقات في تكوين بوليمرات مفيدة.

فضلاً عن ذلك، فإن معقدات جديدة للفلزات الانتقالية تم تحضيرها بواسطة أنيونات الكاربوران مثل $B_9C_2H_{11}^{2-}$ وغيرها من السلاسل $B_8C_2H_{10}^{4-}$ ، $B_{10}CH_{11}^{3-}$ ، $B_nC_2H_{n+2}^{2-}$.

كما أن معظم الكاربورانات المعروفة تعود إلى السلسلة ذات الصيغة العامة $B_nC_2H_{n+2}$ ، ونجد أن الأمثلة عندما تكون n من 3 إلى 10 (داخل) هي معروفة أيضاً. إن كثيراً من مشتقات الكاربورا الأحادية تم تحضيرها أيضاً، عموماً كأيونات $B_nCH_{n+1}^-$ ، وإن كلا السلسلتين متشابهتان إلكترونياً مع أنيونات البوران $B_mH_{m+2}^{2-}$ ، ولها تراكييب قفصية متقاربة وبدون هيدروجين جسري.

ونجد أن أكثر الكاربورانات سهولة في الحصول عليها هي عبارة عن مشتقات للصيغة $B_{10}H_{10}C_2H_2$ ، التي لها تراكيب مبنية على أساس الهيكل ذو العشرين وجهًا المنتظم من حيث إن ذرتي الكربون في الصيغة تشغل مكانين متاخمين (أورتو) (أ) ، متناوبين (ميتا) (ب) أو متقابلين - ترانس - بارا (ج) في الشكل القفصي.

إن لكل ذرة بورون ولكل ذرة كربون ذرة هيدروجين طرفية واحدة (لم تظهر في (أ) ، (ب) ، (ج) كما أن الأيزومر أورتو، 1 ، 2 - ثنائي كاربا كلوزو ثنائي عشر البوران - (12) ("كاربوران" أو "بارين") $B_{10}H_{10}C_2H_2$ ("كلوزو" يكون مستعملًا لغرض الاستدلال على البورونات القفصية والتي ليس لها هيدروجين جسري) .



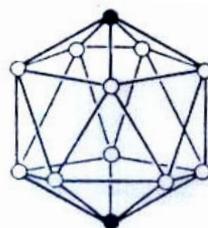
1,2- $B_{10}H_{10}C_2H_2$

(أ)



1,7- $B_{10}H_{10}C_2H_2$

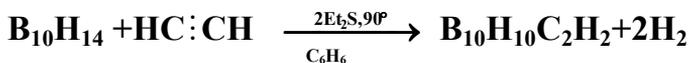
(ب)



1,12- $B_{10}H_{10}C_2H_2$

(ج)

ويمكن تحضير مشتقاته المعوضة على ذرة الكربون بسهولة، وذلك عن طريق التفاعل بين مشتقات عشاري البوران $B_{10}H_{12}L_2$ (decacarborene-14) (14-) عندما تكون L عبارة عن جزيئة مانحة للإلكترونات مثل الأسيونتريل أو كبريتيد ثنائي الأثيل) والأستيلينات:



إن نواة الكاربوران لا تكون مستعدة للمهاجمة من قبل الماء، والكحولات والأحماض، وتكون مقاومة جدًا للأكسدة، إلا أن محاليل القواعد الكحولية تزيح ذرة بورون واحدة من الشكل القفصي لتكون الأنيون $B_9C_2H_{12}^-$ ، وبهذه الطريقة يكون قد توفرت طريقة لتحضير الكاربورانات المنخفضة.

وإن الكلور في رباعي كلوريد الكربون يستبدل على التعاقب بذرات الهيدروجين المرتبطة إلى **B** ومن ثم بذرة من ذرات هيدروجين - **C** ، معطياً في النهاية $B_{10}Cl_{10}C_2HCl$. ويمكن تحضير المشتقات التي يحصل فيها تعويض على ذرات الكربون فقط: إما باستعمال استيلينات معوضة ملائمة وبطرق التحضير العامة، أو من خلال مشتقات الليثيوم $B_{10}H_{10}C_2Li_2$.

وعندما يسخن الأورثو - كاربوران $1,2-B_{10}C_2H_2$ ، إلى درجة 500° م ولمدة يوم واحد فإنه يعيد ترتيبه إلى أيزومر الميتا للنيوكاربوران، **1** ، **7** - ثنائي كاربا كلوزو ثنائي عشر البوران - (**12**) ، درجة انصهاره $266-264^\circ$ م (ب) .

يُعد أقل قطبية وحتى أكثر استقرارية تجاه التحلل الحراري من أيزومر **1** ، **2** - . تكون فيها التفاعلات الكيماوية للمركبين متشابهة، ويكون البارابارا أو مركب **1** ، **12** - ثنائي كاربا - ، درجة انصهاره $261-259^\circ$ م (ج) قد يُحصل عليه بحصيلة 6%، وذلك بعملية إعادة الترتيب البطيئة للنيوكاربوران بدرجة 615° م .

إن معاملة $1,2-B_{10}H_{10}C_2H_2$ مع محلول قاعدي كحولي، يتبعها إضافة ملح رباعي مثيل الأمونيوم، تعطي الملح $Me_4N^+B_9C_2H_{12}^-$ وإن أنيون هذا الملح يتحول بسهولة إلى $B_9C_2H_{11}^{2-}$ عن طريق تجريد بروتون منه، وذلك بواسطة فلز الصوديوم أو هيدريد الصوديوم في رباعي هيدرو الفيوران كمذيب. إن تركيب الأنيون $B_9C_2H_{11}^{2-}$ (ذرات الهيدروجين محذوفة منه)، التي تظهر فيه المدارات الذرية SP^3 الهجينة التي يفترض بروزها باتجاه الركن الفارغ لذي العشرين وجهاً المنتظم.

وإن وجه خماسي الزوايا (الأضلاع) البارز يكون قادراً على الترابط مع فلز انتقالي بنفس سلوكية أيون السايكلو بنتادايبيد السالب (C_5H_5) وعلى سبيل المثال، فإنه بالإمكان تحضير الأنيون المعقد $Fe(B_9C_2H_{11})_2^{2-}$ بشكله السنديويشي.

ويتم ذلك من تفاعل $FeCl_2$ مع $Na_2B_9C_2H_{11}$. وأيضاً فإن المركبات السنديويشية المختلطة، مثل $(\pi-B_9C_2H_{11})(\pi-C_5H_5Fe-)$ (المحضرة من

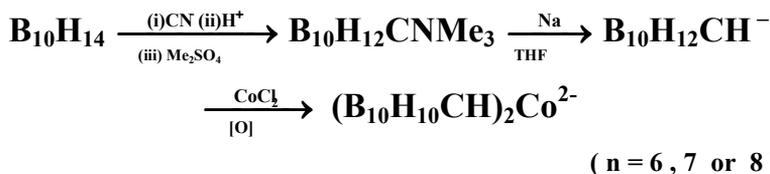
تفاعل $\text{Na}_2\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ مع FeCl_2 ، هي معروفة أيضاً، حيث إن الفلز في هذه المعقدات يكمل ذا العشرين وجهاً المنتظم.

وإن المشتقات $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{M}]^{2-}$ التي فيها الأيون الفلزي يملك d^8 أو d^9 مثل Ni(II)_1 أو Cu(II) لها تراكيب منزلة، حيث إن الفلز لم يعد محدد الموقع على مركز وجه خماسي الزوايا لثنائي الكربولايد، لكنه أقرب إلى ذرات البورون الثلاث في الوجه، وعليه فإن مجال التناسق المباشر للفلز يشابه ذلك الذي في ثنائي (باي - اليل) نيكل .

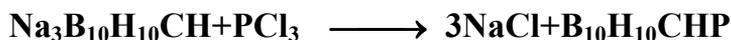
ووجد أن بالإمكان استرجاع ذي العشرين وجهاً المنتظم B_{10}C_2 وذلك من تفاعل $\text{Na}_2\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$ مع PhBCl_2 ، والذي يعطي $\text{PhB}_{10}\text{C}_2\text{H}_{11}$. وأن اتحاد أجزاء الانحلال القاعدي والتفاعل مع PhBCl_2 يؤثر بالتالي على عملية التعويض على ذرة البورون في $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$.

إن الانحلال القاعدي لـ $1,7\text{-B}_{10}\text{H}_2\text{H}_{12}$ يعطي الأنيونات $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$ حيث إن ذرات الكربون لم تعد متجاورة في جزء ذي العشرين وجهاً المنتظم وعلى الرغم من أن كيمياء أحادي الكاربا كلوزو بورانات تعد حتى الآن أقل تطوراً من كيمياء مشتقات - ثنائي الكاربا، إلا أنه يبدو واضحاً أن بإمكانها تكوين معقدات لفلزات انتقالية مشابهة. إن الأنيون $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}^{3-}$ على سبيل المثال، الذي هو مشابه إلكترونياً وتركيبياً مع $\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_2^{2-}$ ، يكون معقدات عديدة مثل $(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH})_2\text{Ni}^{2-}$ أو $(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH})_2\text{Co}^{2-}$.

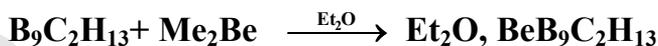
وإن الأنيون $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}^{3-}$ يشابه الأنيون $\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_2^{2-}$ من حيث كونه ليجاند تميل إلى تكوين معقدات مع فلزات انتقالية وبأعداد تأكسدية عالية مستقرة. وإن التفاعل المتسلسل الآتي يوضح طريقة لتحضير هكذا مشتقات من عشاري البوران كما يلي :



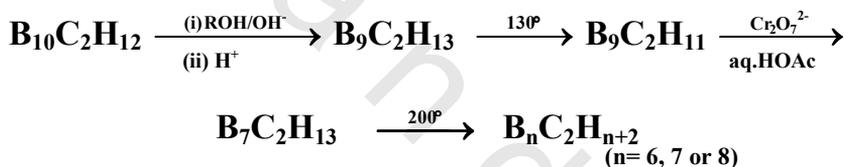
وكذلك فإن الأنيون $B_{10}H_{10}CH^3-$ يقدم وسائل في تحضير ذي العشرين وجهًا المنتظم دامجًا معه لا فلزات أخرى:



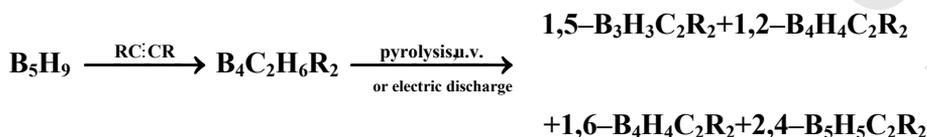
وهناك طريقة أخرى في استخدام عنصر آخر في ذي العشرين وجهًا المنتظم تلك الموضحة بالتفاعل الحامضي لـ $B_9C_2H_{13}$ مع Me_2Be :



كما أن المركب $B_9C_2H_{13}$ ، الذي يملك ذرات هيدروجين جسرية، حيث يبني على هذه الصفة كونه حراريًا أقل استقرارًا بكثير من كاربورانات الـ B_{10} ، يكون ناتجًا وسطيًا ومفتاحًا لتحضير الكاربورانات المنخفضة $B_nC_2H_{n+2}$ ، عندما تكون $n=7, 8$ أو 9 .



إن التفاعلات بين الأستيلينات وهيدريدات البورون المنخفضة تقدم طرقًا لتحضير كاربورانات أخرى. وعلى سبيل المثال، فإن بالإمكان تحضير الكاربورانات المحتوية على ثلاث، أو أربع، أو خمس ذرات بورون، وذلك عن طريق ثنائي كاربو سداسي البوران - (8). ويمكن للمركب $B_4C_2H_8$ أن ينتج من التفاعل بين B_5H_9 والأستيلين بدرجات حرارة عالية:

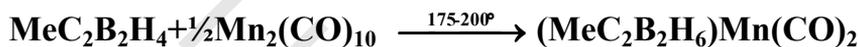


إن هذه الكاربورانات المنخفضة والتي تمتلك هياكل قفصية ثنائية الهرم، تعد أقل فعالية من مركبات لها جسور من $B \cdots H \cdots B$ وإن الكاربوران -1,5

$B_3H_3C_2H_2$ ، على سبيل المثال يكون مركبًا غازيًا عديم اللون، درجة غليانه - 4 °م، ومستقر حراريًا في درجة 25 م.

كما أنه عند هذه الدرجة لا يتفاعل مع الأسيتون، ثلاثي ميثيل الأمين، والهواء، أو الماء، ويعد هذا أمرًا ملفتًا للنظر عند مقارنته مع البورانات المنخفضة حيث العكس صحيح.

إن مشتقات أنيونية مختلفة للكاربورات المنخفضة، والمحتوية على ست إلى تسع ذرات في الشكل القفصي، تم تحضيرها وقد وجد أنها تكون معقدات مستقرة مع فلزات انتقالية، مثل:



إن السمة المألوفة في جميع الكاربورات هي الأعداد التناسقية العالية (عمومًا خمسة أو ستة) لذرات الكربون المكونة للأقفاص، وعليه فإنه لا يمكن وصف الترابط بصورة مرضية على أساس روابط ذات مركزين للزوج الإلكتروني المتمركز (غير المنتشر).

وحتى إن برامج الترابط المسببة للروابط ذات الثلاث مراكز على هذا الأساس التي تكون وافية لوصف الألكيلات الجسرية لعناصر المجموعة الثانية أو الثالثة، أو بالحقيقة لهيدريدات بورون عديدة؛ تكون غير مقنعة عندما تستخدم في وصف الكاربورات وعند إدخال المدارات الجزيئي في الحساب، فإن التناظر للجزيئة الكاملة يكون أكثر نجاحًا بكثير في وصف الأخيرة.

وفي الشكل القفصي لذي العشرين وجهًا المنتظم للكاربورات $2B_{10}H_{12}$ على سبيل المثال، فإن التداخلات بين المدارات الذرية لذرات البورون والكاربون المكونة للتركيب يمكن أن تلاحظ على أنها تؤدي إلى مجموعة مؤلفة من 13 مدارًا جزيئيًا ترابطيًا ضمن الشكل القفصي، كما أنه هناك 26 إلكترونًا

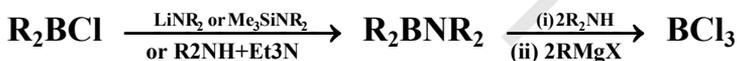
متوفرة عدا تلك المشغولة في تكوين روابط B-H أو C-H ، تكون كافية تماماً لملء جميع المدارات الترابطية.

ز- المركبات العضوية للبورون - نيتروجين:

إن لمركبات البورون - نيتروجين أهمية خاصة ناشئة من علاقتها بالمركبات العضوية، وعندما تستبدل الرابطة C-C في مركب عضوي بالرابطة B-N ، فإن المركب الناتج يكون متشابه - إلكترونياً مع الأصل، لكنه أكثر قطبية منه (قارن مثلاً بين CH_3CH_3 ، BH_3BH_3).

وعموماً فبالرغم من أنه توجد مناظرة متقاربة من ناحية التراكيب بين مركبات البورون - نيتروجين والمركبات العضوية المقابلة لها إلا أن عظم قطبية الأولى يعكس عادة على شدة فعاليتها تجاه الكواشف الإلكتروليفية أو النيوكليوفيلية.

إن بورونات الأمينو $(\text{R}_2\text{BNR}_2)_n$ عندما تكون بشكل مونومري فإنها تحتوي على ثلاث ذرات بورون متناسقة وذرة نيتروجين واحدة وهي متشابهة شكلياً للألكينات، إذا كانت مقترنة ($n = 2$ أو 3) فإنها تحتوي على أربع ذرات بورون متناسقة وذرة نيتروجين واحدة وهي تشابه السايكلو الكانات في تركيبها. وهي تحضر بصورة مألوفة من هاليدات البورون كما يلي:



وتبدو حالات اقترانها وكذلك فعاليتها بأنها تتأثر بمؤثرات الإعاقة الميكانيكية والكهربائية. وقد تمنع المجاميع المعوضة الثقيلة من فعل الاقتران. وعلى سبيل المثال، فإن المركب Cl_2BNPr_2 هو سائل مونومري التركيب حساس للتحلل المائي.

في حين أن المركب Cl_2BNMe_2 قد يتواجد كسائل فعال جداً، يتحلل بالماء البارد بشدة، حيث يتحول تدريجياً إلى دايمر صلب غير فعال، كما أن عملية الاقتران لتكوين ترايمرات لها أشكال حلقية على هيئة كرسي كما في الهكسان الحلقي مثلاً، تستخدم حتى مجموعات معوضة أكثر ازدحاماً.

وقد وجدت في قليل من الأمثلة فقط بضمنها ثلاثي البورازان الحلقي نفسه $(H_2BNH_2)_3$ ، وعندما تكون الترايمرات ممكنة من ناحية الإعاقاة الفراغية، فهي تبدو كأنها تتكون بصورة أفضل من الدايمرات في تفاعلات يستخدم فيها نواتج وسطية أوليجومرية أو بوليميرية (بدلا من المونمرية)، مثل:

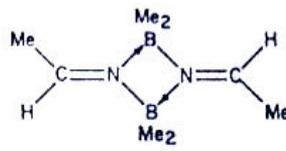
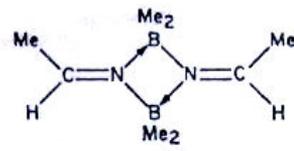
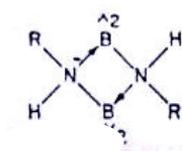


وقد تؤثر التأثيرات الكهربائية للمجاميع المعوضة على حالة الاقتران لبورانات الأمينو، وذلك بخفض خواص استقبال الإلكترونات من قبل البورون أو خواص منح الإلكترونات من قبل النيتروجين .

إن الترابط المزدوج يكون مفضلا بوجود المجاميع الكهروإيجابية على ذرة البورون، كما هو موضح بعملية تجزئة المركب $(Me_2BNH_2)_2$ في حالته البخارية، وبالطبيعة المونمرية للمركب Me_2BNMe_2 .

وفي بورونات الأمينو المونمرية يكون الدوران حول الرابطة المزدوجة $B \leq N$ معاقا، ويمكن برهنة ذلك بسهولة وذلك عن طريق أطيف 1H N.M.R. للمركبات Me_2BNRR' ، أو $XYBNMe_2$ ، من حيث إن مجموعات المثلث فيها تكون مختلفة بحواجز طاقة دوران تقدر بـ 14-18 كيلو سعر / مول.

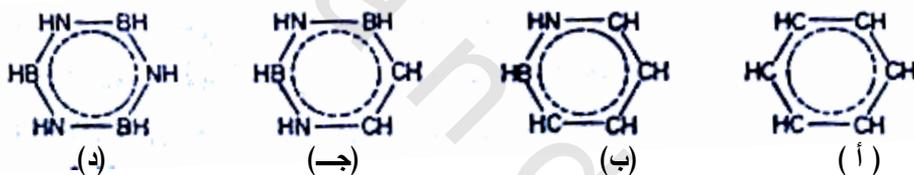
فضلا عن ذلك، فقد توجد المشتقات $RR'BNRR'$ بأشكال سيس وترانس، على الرغم من أن التداخل بين المجاميع المعوضة قد يعمل على جعل أيزومر الترانس أكثر استقرارية. وقد تحدث أيزومرية سيس - ترانس كذلك في بورونات الأمينو الدايميرية $(X_2BNHR)_2$ أو بورانات الדיمينو، مثل $(MeCH:N \cdot BMe_2)_2$ كما يلي:



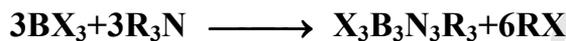
إن بورانات الكيتيمينو $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N} \Rightarrow \text{BR}_2$ المونمرية (الناتجة من $\text{PH}_2\text{C}:\text{NLi}+\text{R}_2\text{BCl}$) تكون مشابهة شكلياً للألينات $\text{Ph}_2\text{C}:\text{C}:\text{CR}_2$ وتكون مشخصة بواسطة الحُزم التي تظهر قرب المنطقة 1800 سم⁻¹ في أطياف الأشعة تحت الحمراء، مُشيرة بذلك إلى وجود هيكل خطي من $\text{C}=\text{N} \Rightarrow \text{B}$.

وضمن مركبات البورون - نيتروجين الأخرى المشابهة للمركبات العضوية غير المشبعة، فإن البورازينات أو البورازولات قد جلبت الانتباه أكثر.

إن البورازينات والبنزين لهما خواص فيزيائية وتراكيب متشابهة جداً، وإن حلقة $(\text{BN})_3$ عبارة عن شكل سداسي الأضلاع منتظم. وعلى أية حال، فإن خواصه الأورماتية تعد ضعيفة، والكثافة الإلكترونية تتناوب حول الحلقة بسبب اختلاف السالبية الكهربائية لذرتي البورون والنيتروجين كما يلي:

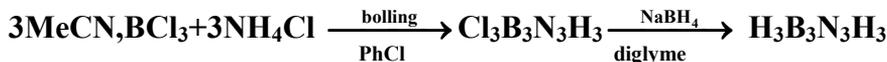


ويمكن تحضير البورازينات عموماً بواسطة عملية التكتيف بين الأمينات وهيدريدات أو هاليدات البورون في درجة حرارة تصل لغاية 200°م مع حذف هيدروجين أو هاليد هيدروجين كما يلي:

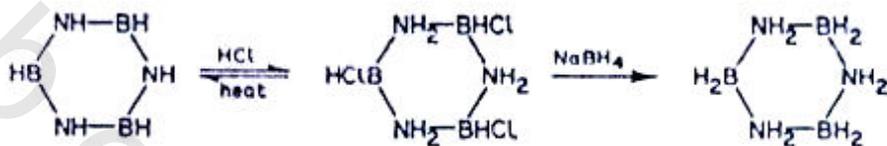


(X = H ، Cl ، Br ، الكيل ، H = R ؛ الكيل) .

إن الطريقة المختبرية الملائمة لتحضير $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ مثلا تستغل فعل كلوريد الأمونيوم على ثلاثي كلوريد البورون، ويفضل على شكل $\text{MeCN}, \text{BCl}_3$ في الكلوروبنزين، وبالاختزال فإن الناتج هو البورازين نفسه، ويمكن الحصول على البورازينات الحاوية على B - ألكيل أو - أريل، وذلك بفعل كواشف جرينيارد على الكلوريد.



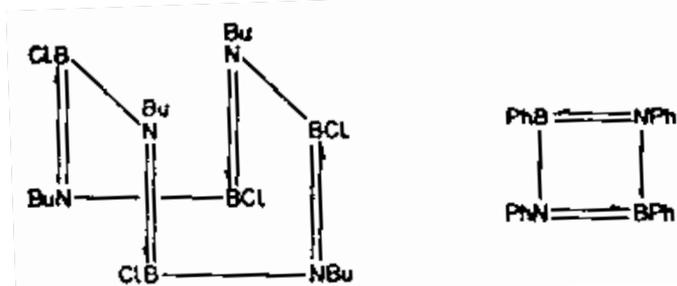
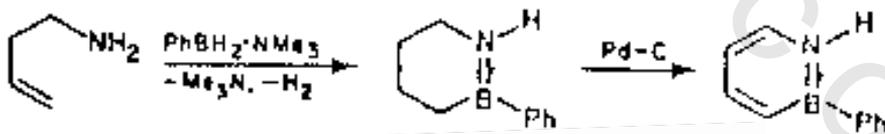
وتعد البورازينات أكثر فعالية بكثير من مركبات البنزين المشابهة. وإن فرقها الواضح عن البنزين الذي يعكس استقطابية روابط الحلقة هو كون البورازين يضيف الماء، والميثانول، وأيوديدات الألكيل وهاليدات الهيدروجين، وإن الأجزاء السالبة لهذه المواد تصبح مربوطة إلى ذرات البورون:



وقد يؤخذ البورازين $(\text{HBNH})_3$ بعين الاعتبار على أنه مشتق من البنزين، وذلك باستبدال جميع الكربون الستة بثلاث وحدات من BN ، وهو يمثل العضو المحدد في السلسلة من حيث إن أزواج ذرات الكربون في البنزين تكون مستبدلة بوحدات من BN .

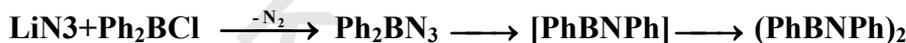
كما أن كثيراً من مشتقات المركب (ب) تم تحضيرها بصورة واسعة، حيث ظهرت أنها تمتلك خواص أروماتية نموذجية أي أطيف إلكترونية مميزة، والقابلية على تفاعلات التعويض، وكذلك مقاومة الرابطة B-N للانشقاق المسبب من التحلل المائي.

وطبقاً لذلك فإنها تسمى بالبورازينات. وقد تم تحضير كثير منها بواسطة تفاعلات فريدل - كرافتس أو تفاعلات تكثيف أخرى لبورانات أمينو ملائمة:

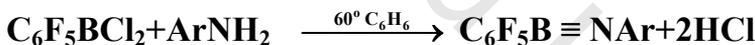


ونجد في البورازينات والبورازارينات تكون الوحدات RBNR' (وحدات البورازين 'borazyne) مستخدمة في حلقات سداسية - الأعضاء. ويمكن الحصول على البورازارينات الأوليكميرية $(\text{RBNR}')_n$ فيما عدا الترايمرات منها إذا كانت المجاميع المعوضة R و R' ثقيلة إلى درجة وضعها حول الحلقة سداسية - الأعضاء المستوية.

وهكذا فإن Bu^tNH_2 و BCl يكونان البورازين التتراميري (البورازوسين) ، $(\text{CIBNBu}^t)_4$ الذي يملك حلقة بشكل القارب كما هو عليه في السايكلو - اوكتا - تترابين. إن البورازارينات الدايميرية (البوريتانات، المناظرة للسايكلوبيوتاديينات) تنتج من تفاعلات إعادة الترتيب للأريدوبورانات الحقيقية:



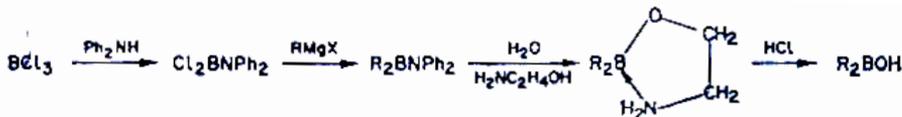
ويبدو أن هذه التفاعلات (إعادة الترتيب) تستخدم البورازينات المونميرية كنواتج وسطية، وفي الحقيقة فإن البورازارينات المونميرية $\text{RB}??\text{NR}'$ الحساسة للهواء والرطوبة تنتج من التجزؤ الحراري لنواتج أمين أريلي معلوم للمركب $\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$.



وكما هو عليه في الألكاينات Alkynes المناظرة شكلياً، فإن لهذه المركبات رتبة رابطة BN عالية، كما هو ملاحظ من $\nu(\text{BN}) = 1700$ سم $^{-1}$ في أطياها التذبذبية (قارن بين البورازينات $\nu(\text{BN}) = 1375$ - 1495 سم $^{-1}$ ، والبورانات الأمينية $\text{R}_3\text{B}, \text{NR}_3$ ، $\nu(\text{BN}) = 650$ - 800 سم $^{-1}$).

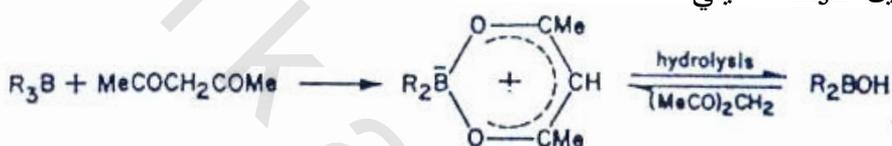
ي- مركبات البورون العضوية - الأوكسجينية:

يكون البورون سلسلتين من الأحماض العضوية. أحماض البورينيك R_2BOH وأحماض البورونيك $\text{RB}(\text{OH})_2$. ويمكن الحصول على أحماض البورينيك بسهولة وذلك عن طريق التحلل المائي للهاليدات R_2BX (الأريلات خصوصاً) أو بورانات الأمينو R_2BNPh_2 كما يلي:

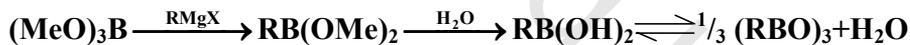


وتستخلص هذه المركبات بسهولة ويمكن تخزينها كأسترات للإيثانول أمين، حيث إن استقراريتها تجاه الهواء تعزى إلى تركيبها البوروكسازوليدين الحلقي من حيث أن ذرة البورون رباعية التناسق تكون محمية من المهاجمة من قبل الكواشف النيوكليوفيلية كالماء أو الأوكسجين الجزيئي.

إن كلا من 8 - هيدروكسي كوينولين، β - كيتوإسترات و β - كيتواينولات تكون مشتقات مشابهة، وتنتج الإسيثيل أستتوات لهذه المشتقات، وذلك من الانشقاق الهادئ لمجموعة ألكيل واحدة من بورانات ثلاثي الألكيل R_3B كما يلي :



وتعد أحماض البورونيك وأنهيدريداتها أسهل تحضيراً وأقل حساسية للأكسدة من أحماض البورينيك أو أنهيدريداتها. وقد يمكن استعمال تفاعل جرينيارد المباشر لتحضيرها كما يلي:



كما تفقد أحماض البورونيك جزيئات ماء بسهولة لتعطي البوروكسينات، وتعد طريقة (تقطير الماء خارجاً بالبنزين) طريقة مقنعة تماماً لذلك ما عدا حالة مركبات المثلث والأثيل المتطايرة.

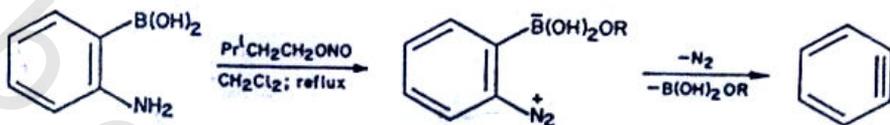
وينشق حامض الفنيل بورونيك $PhB(OH)_2$ بواسطة الهالوجينات، الأحماض وهاليدات الزئبق تحت ظروف معتدلة في محلول مائي له:



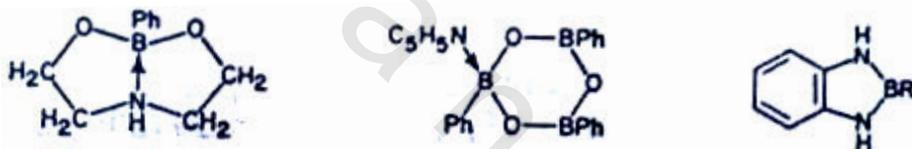
إن الدراسات الحركية لهذه العمليات التي يتم فيها سحب البورون من المركب وتفاعلات تعويض أخرى من هذا النوع (مثل سحب السيليكون،

وسحب الجيرمانيوم وسحب القصدير) قد أدت إلى فهم جيد لميكانيكية تفاعلات التعويض الإلكتروفيلية الأروماتية كما يلي:

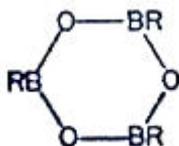
وقد وسعت نطاق " مبدأ الاختيارية " في هذه التفاعلات تولد عملية لحامض الأورثو - أمينوفيل بورونيك ناتج البنزين:



وكما في حامض البوينيك، فإن أحماض البورونيك تعد أحماضًا ضعيفة وهي تشخص بسهولة على أنها مشتقات حلقة كاسترات الثنائي إيثانول أمين نواتج البيريدين لانهدريداتها أو كبنزودايزوبورولات.



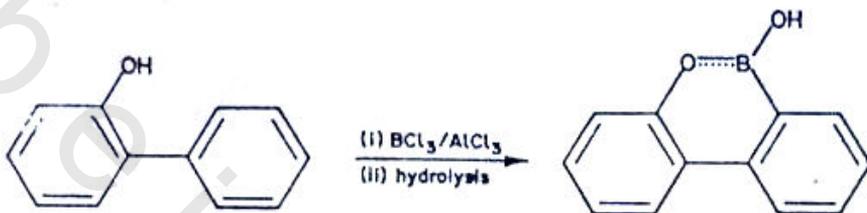
كما أن البوروكسايينات التي تمثل الانهدريدات الحلقية لأحماض البورونيك لها أهمية خاصة من حيث احتمالية خاصيتها الأروماتية. والمركب الأصل هو:



رغم أن (R = H) المركب غير مستقر بالنسبة لأوكسيد البوريك وثنائي البوران في درجات الحرارة العادية، إلا أنه يمكن الحصول عليه وذلك بمعاملة ثنائي البوران مع الأوكسجين بحذر وتحت ضغط منخفض.

كما أن التفاعل يبدأ بالشروع بواسطة شرارة تنتج بوروكسايينات الألكيل بعملية سحب الماء من أحماض البورونيك، ولكنها تحضر بطريقة أكثر ملائمة، وذلك من بورانات ثلاثي الألكيل و B_2O_3 ، أو $(MeOBO)_3$.

وقد أشارت الحسابات إلى أن خاصيتها الأروماتية تخفض من تركيب -
باي الإلكتروني لها وتعد أكثر تمركزاً من تلك التي في البورازينات مثلاً،
ويمكن ملاحظة بعض الخواص الأروماتية القليلة في البوروكسارينات،
ومركبات البورون - أو كسجين المقابلة للبورازينات التي تحضر بواسطة
تفاعلات مشابهة:



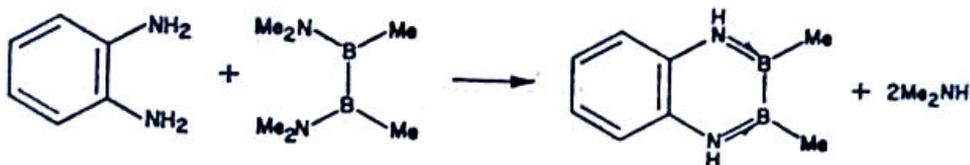
(1) مركبات منسوبة إلى B_2X_4 :

وعلى الرغم من أن المجاميع العضوية المعوضة لها تأثير استقراري
على المركبات السلسلية لعناصر المجموعة الرابعة، إلا أنه لوحظ أن هناك
موقفاً مختلفاً في حالة البورون. حيث تنخفض الاستقرارية الحرارية للمركبات
 $X_2B \cdot BX_2$ حسب الترتيب الآتي:



وهذا يعني كما لو أن المجموعة X تنخفض في قابليتها على تكوين
روابط باي مع البورون وهكذا تخفض من عدم التشبع التناسقي. وأن مركبات
البورون العضوية لهذا النوع تكون مستقرة فقط عندما تكون مجموعات الأمينو
موجودة أيضاً.

وكما في المشتقات $R(Me_2N)BB(NMe_2)R$ (الناجمة من $Na +$
 $BuBCl(NMe_2)$ أو K) والتي تكون مستقرة لغاية $100^\circ C$. فإن رابطة
بورون - بورون في تلك المركبات تكون قوية إلى درجة بحيث تمكنها
من أن تبقى تفاعل ما وراء الأمنية مع الأورثو - فنيولين ثنائي الأمين
ساري المفعول كما يلي:



ويسبب الكاتيول بالمقارنة اختلالاً في موازنة التركيب كما يلي:



إن المتبقي هو متعدد بيوتيل البورون $(BuB)_n$ ($n \sim 5$) يكون مركباً سائلاً حساساً للهواء والرطوبة، حيث لا يمكن تقطيره بدون تجزئة.

(2) الألمنيوم:

هناك طريقتان مهمتان يؤديان إلى تكوين مركبات الألمنيوم العضوية، كلاهما يبدأ من فلز الألمنيوم. التفاعلان هما مع الهاليدات RX ، ومع الهيدروجين والأوليفينات.

ويعطي الألمنيوم مع الهاليدات المناسبة هاليداً أحادي النصفى للألمنيوم الألكيلي (أي بنسبة 2 ألمنيوم إلى 3 هالوجين) كما يلي:



إن هذا التفاعل يكون محددًا جدًا في مجاله، لكنه يعطي بعض النواتج المهمة، فهو ساري المفعول بصورة جيدة مع هاليدات الميثيل والأثيل، وتعد الكلوريدات أكثر أهمية نسبة إلى كونها أرخص ثمنًا من البروميديات والأليوديدات.

ويحتاج الألمنيوم عمومًا إلى تنشيط، حيث إن إحدى الطرق الأكثر تأثيرًا لذلك هي استعمال مركب ألمنيوم ألكيلي محضر مسبقًا، إضافة إلى أنه بالإمكان استعمال اليود أو $AlCl_3$.

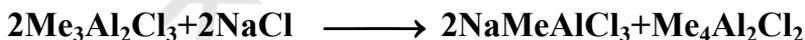
ويمكن تحضير كلوريد أحادي النصفى الفينيلي لكن بصعوبة، وذلك بتفاعل $PhCl$ مع الألمنيوم الذي تم تنشيطه، وذلك بطحنه مع $AlCl_3$. وتعطي هاليدات البروبيل ومجاميع الألكيل الأعلى بصورة رئيسية كلاً من $AlCl_3$ والهيدروكربونات عند تفاعلها مع الألمنيوم.

ويمكن أن يحصل للهاليدات أحادية النصفية اختلال في توازن تركيبها حسب المعادلة الآتية:

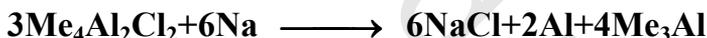


وتستمر العملية في حالة $Me_3Al_2I_3$ لغاية Me_3Al ، الذي يمكن تحضيره بحصيلة معتدلة من أيوديد المثلثي والألمنيوم. ويعد هذا التحضير غير اقتصادي في الصناعة تماماً.

إلا أنه يؤخذ به في بعض الأحيان على مستوى المختبر عندما لا يمكن تحضير ثلاثي مثلثي الألمنيوم من المصادر الصناعية بسهولة ويتفاعل كلوريد أحادي النصفية للألمنيوم المثلي مع الملح على نحو نقي كما يلي:



ويمكن سكب المركب $Me_4Al_2Cl_2$ من على المعقد الهاليدوي ومن ثم تقطيره عليه يمكن اختزال المركب أو $Me_3Al_2Cl_3$ بواسطة الصوديوم (على أنها إحدى الطرق التجارية في تحضير Me_3Al):



ولقد بيننا سابقاً تحضير ألكيلات الألمنيوم من الفلز، وهيدروجين، والأوليفين. وقد استعملت هذه الطريقة على نطاق أوسع بكثير من تلك التي يستخدم فيها كلوريد المثلثي أو الأثيل، عموماً في تصنيع ثلاثي أثيل -، ثلاثي أيزوبيوتيل -، وعلى نطاق أقل ثلاثي بروبيل - الألمنيوم العادي.

ونجد أن مفتاح نجاح هذه الطريقة التي تعتبر أكثر ملائمة للاستعمال في الصناعة عنها في المعمل، هو في إنتاج فلز ذي سطح نشط. وإن أحد الطرق للحصول على هذا هو الطحن الكروي للمسحوق وبتماس مع ألكيل الفلز.

ونجد الاكتشافين الرئيسيين وهما؛ أولاً: أن الروابط $Al-H$ تضاف إلى الأوليفينات خصوصاً في غياب الأثير والقواعد الأخرى، كما تضاف إلى مجموعة الكاربونيل والمجاميع المشابهة.

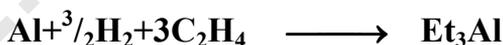
وثانيًا: بالرغم من أن فلز الألمنيوم لا يكون AlH_3 بالتفاعل المباشر مع الهيدروجين، فهو يلتقط الهيدروجين عند حضور الكيل الألمنيوم كما يلي:



وعند استعمال التفاعل الأول في أعلاه فإنه يعطي Et_3Al كما يلي:



وهكذا فإن مجمل العملية يساوي ما يلي:



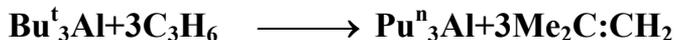
ونجد أن فلز الألمنيوم النقي لا يخضع لهذا التفاعل. وأن أثر من فلز انتقالي كشوائب عمومًا التيتانيوم يُعد محفزًا ضروريًا للتفاعل. يُحضر ثلاثي - أيزوبيوتيل الألمنيوم عادة بعملية ذات مرحلة واحدة من حيث إن الفلز يتفاعل مع الأيزوبيوتين السائل والهيدروجين تحت ضغط 200 جو 80-110 م .

ومرة أخرى فإن التفاعل يشرع بوجود بعض Bu^t_3Al المحضر مسبقًا. وهذا هو أحد أهم ألكيلات الألمنيوم من حيث إن كثيرًا منها يمكن تحضيرها منه بواسطة تفاعلات الاستبدال .

وعلى الرغم من أنه يقطر بدون تغيير إلا أن درجة الحرارة يجب أن تبقى تحت 50° م والضغط 0.05 ملم زئبق تقريبًا، فهو يفقد الأيزوبيوتين بلطف عندما يسخن على درجة 140° م وتحت ضغط 20 ملم زئبق تقريبًا كما يلي:



وبالطبع فإن التفاعل يكون عكسيًا، حيث إن Bu^t_3Al يتكون مرة أخرى إذا سخن Bu^t_2AlH إلى درجة 60-70° م مع الأيزوبيوتين تحت ضغط معتدل، وإذا سخن المركب Bu^t_3Al مع البروبين فإن مجموعة الأيزو - بيوتيل تستبدل بمجموعة البروبيل، وبصورة مماثلة فإن الإثيلين يزيج البروبين كما يلي:





ويعتقد أن هذه التفاعلات تستخدم انشطار الرابطة Al-C لتعطي الرابطة Al-H ، متبوعة بالإضافة الأخيرة على الأوليفين. إن ميل الأنواع الثلاثة من الأوليفينات للإضافة إلى Al-H يكون حسب الترتيب الآتي:



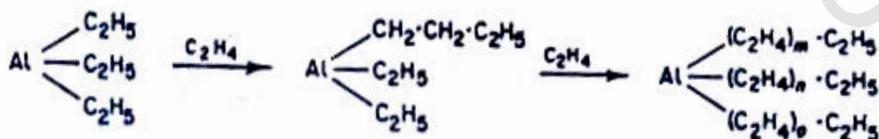
إن ثوابت اتران هذه التفاعلات من حيث إن البروبين (أو $\text{RCH}:\text{CH}_2$ عموماً) يزيح الأيزوبيوتين (أو $\text{R}_2\text{C}:\text{CH}_2$ عموماً) ، بواسطة عمليات عكسية تستخدم R_2AlH كنواتج وسطية، تكون مساوية إلى 40 تقريباً، وإن ثوابت اتران تفاعل استبدال $\text{RCH}:\text{CH}_2$ بـ C_2H_4 تكون نفسها تقريباً.

ويعد هذا التفاعل مهم جداً، حيث إنه يسمح بتحضير ألكيلات الألمنيوم من النوع $(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_3\text{Al}$ وعلى نطاق واسع وذلك بمجرد تسخين Bu^t_3Al مع $\text{RCH}:\text{CH}_2$.

وقد تم ذكر التفاعلات مع الإثيلين و C_3H_6 مقدماً. حيث يمكن تحضير Et_3Al بهذه الطريقة وذلك بتدوير الأيزوبيوتين. وهكذا فإنه يمكن إدخال الأوليفينات ذات السلسلة الأطول بصورة أكثر سهولة، مثل ما يلي:



وعليه فإن مجموعات ديكال العادي يمكن نقلها إلى جزيئات أخرى واسطة إجراءات ألكيلة مختلفة تشبه طريقة جرينارد. وإذا سخن ثلاثي إثيل الألمنيوم مع الإثيلين إلى درجة 90-120°م وتحت ضغط 100 جو فإن جزيئات الأوليفين تدخل بسهولة فيما بين الروابط Al-C في ثلاثي الألكيل:



وهناك دراسات حركية أشارت إلى أن الذي يتفاعل هو Et_3Al المونمري وليس Et_6Al_2 ، كما أن ثلاثي ميثيل الألمنيوم لا يضيف

الأوليفين بهذه الطريقة، حيث إن عملية الإدخال تكون في تنافس مع الانشطار إلى أوليفين $Al-H+$.

وهي عملية لا تعتمد سرعتها جدياً على الضغط والتي ينتج عنها تحول فوري للرابطة $Al-H$ إلى الرابطة $Al-Et$ على أساس أن C_2H_4 يكون ذا ألفا عالية للتفاعل مع $Al-H$.

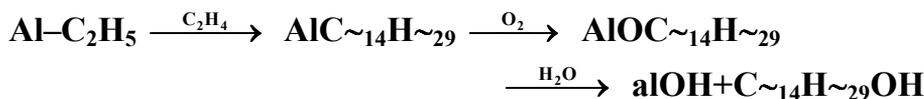
كما أن التفاعل "المتطور" يمضي سريعاً عندما يرتفع الضغط، وعليه فإن الضغوط العالية تقدم قيمة أكبر لكل من m ، n و o في ثلاثي الألكيل الناتج. وتحت ضغط 100 جو فإن سلاسل الألكيل قد تربو على C_{200} قبل أن تنفصل كأوليفينات طويلة السلسلة.

ولكن هذا محتمل فقط عند وجود عناية فائقة في استبعاد الشوائب، حيث إن بعضها خصوصاً النيكل يحفز تفاعل الإزاحة بقوة كما عند التحلل المائي للألكيلات الألمنيوم ذات الوزن الجزيئي العالي، وهو ما يجعل من هذه الطريقة طريقة لتحضير هيدروكاربونات طويلة السلسلة غير متفرعة.

ومن الضروري أن تكون حاوية على عدد زوجي من ذرات الكربون، وعلي أية حال، فإن إنتاج متعدد الإيثيلين والمستقيم غير المتفرغ ذي الوزن الجزيئي المتوسط إلى العالي بهذه الطريقة يكون بطيئاً جداً.

ويمكن الحصول على هذه المادة على نحو أكثر إقناعاً وذلك باستعمال محفزات من فلز انتقالي - لألكيل - الألمنيوم، ويمكن زيادة إدخال الأوليفين باطراد وذلك باستعمال درجات حرارة تصل لغاية 160° م، إضافة إلى استعمال أزمنة تماس قصيرة .

وعندما تشرع العملية في مثل هذه الظروف لغرض إنتاج سلسلة ذات طول بمعدل C_{14} تقريباً، فإنها تكون أساساً لعملية صناعية مهمة جداً، حيث إن أكسدة الناتج بالأوكسجين الجزيئي يعطي الكحولات كما يلي:

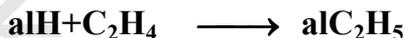


إن الكحولات الأليفاتية غير المتفرعة الحاوية C₁₄ تقريباً تكون مرغوبة أكثر في صناعة مطهرات بايولوجية قابلة للانحلال، وهذا الاستعمال وحده على الأغلب يضع مركبات الألمنيوم العضوية بالمقياس الصناعي نفسه لبوليمرات السيليكون.

وعندما تكون الحاجة قائمة للأوليفينات الطرفية بدلاً من الكحولات، فإنه يمكن الحصول عليها باستخدام تفاعل النمو للسلسلة ذات معدل الطول المطلوب، ثم إضافة النيكل لتحفيز تفاعل الإزاحة كما يلي:

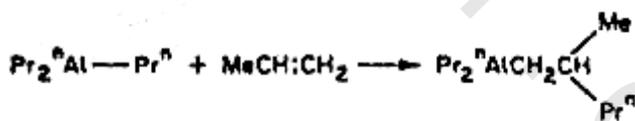


متبوعة مباشرة بما يلي :

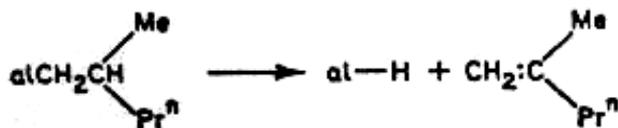


وعلى التعاقب فقد يزاح الأوليفين الطرفي بالإثيلين، وذلك بعد معاملة وجيزة جداً (ثانية واحدة تقريباً) عند درجة حرارة 300° م.

وقد تم الحصول على نتائج مختلفة تماماً، وذلك عندما تتفاعل الأوليفينات (فيما عدا الإثيلين) مع ألكيلات الألمنيوم. وإذا سخن البروبين مع Prⁿ₃Al إلى درجة حرارة 140 إلى 200° م وتحت ضغط معين، فإن تفاعل إدخال يحدث كما هو في حالة الإثيلين كما يلي:



وقد أدخلت في هذه الحالة جزيئة أوليفين واحدة فقط؛ لأن الناتج يمتلك فرعاً عند ذرة الكربون - بيتا، كما في Al.CH₂CHMe₂، وكما في Bu^t₃Al، وهو يفقد أوليفين من النوع CH₂:CR₂ بسرعة فائقة كما يلي:



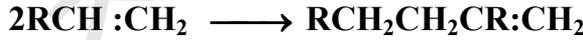
متبوعاً بإضافة البروبين إلى AlH كما يلي:



وعليه فإن العملية الكلية تكون كما يلي:



وتتألف من الازدواجية التحفيزية للبروبين. ويعطي كل من ثلاثي أثيل - أو ثلاثي أيزو - بيوتيل - الألمنيوم نفس النتيجة، حيث إن كليهما يتحول بسرعة إلى Pr^n_3Al . وإن جميع الأوليفينات - ألفا بإمكانها أن تزودج بهذه الطريقة:



وتعد ازدواجية البروبين بالأكيل الألمنيوم - المحفز، متبوعة بالحذف الحراري للميثان، هي إحدى العمليات الصناعية الكبرى في عمل الأيزوبرين (ويبتلر الأخير نفسه فيما بعد بواسطة محفز فلز انتقالي لأكيل الألمنيوم) كما يلي:



إن البلورة التحفيزية لأوليفينات - ألفا بواسطة محفزات لفلز انتقالي هي في الواقع عملية متغيرة، وقد حصل على المحفز النموذجي (لـ C_2H_4) وذلك بمزج كل من Et_3Al و TiCl_4 في الهبتان.

إن المحلول المعلق الناتج ذا اللون القهوائي - الجلاتيني له القابلية على امتصاص كمية كبيرة من الإيثيلين بدرجة حرارة المحيط والضغط الجوي الاعتيادي لتكوين البولي إيثيلين "المستقيم"، درجة انصهاره 130 إلى 135° م.

إن التيتانيوم (IV) يكون مختزلاً وإن المحفز عبارة عن مركب للتيتانيوم بحالة تكافؤ أقل. ويمكن تحضير المحفزات من TiCl_3 ذي الشكل - ألفا

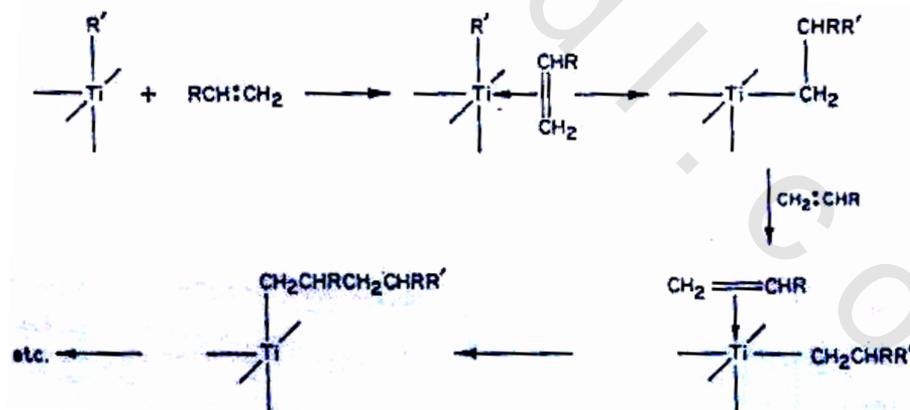
(ومركبات فلزات انتقالية أخرى مختلفة)، وألكيل الألمنيوم (أو فلز آخر ذي إيجابية كهربائية).

إن كثيراً من هذه المحفزات تسبب البلمرة المنتظمة - فراغياً للبروبين وأوليفينات - ألفا أخرى. وإن متبلر البروبين الأيزوتاكتيكي البلوري، حيث إن وحدات C₃ المتعاقبة لها نفس الترتيب الكيميائي - الفراغي، ينصهر بحوالي 170° م.

في حين أن المتبلر غير المنتظم أو الأتاكتيكي يكون عبارة عن زيت في درجة حرارة المحيط، ومن الصعوبة جداً تقرير ميكانيكية لعملية التحفيز غير المتجانسة مقارنة بميكانيكية عملية التحفيز المتجانسة.

وكمثال لنموذج مقبول ومفهوم جيداً للأخير؛ تأمل دايمرة البروبين بواسطة (PrⁿAl)، لكن يبدو جيداً أن دور ألكيل الألمنيوم (أو R₃Al₂X₃) هو الاحتفاظ ببعض ذرات التيتانيوم الألكيلية على سطح بلورة TiCl₃ مثلاً.

ويتناسق الأوليفين مع الجزء الشاغر من الإلكترونات. وبالإمكان دائماً أن نلاحظ أنه يجب أن يقيم في نفس الموقع نسبة إلى وجود مجموعة Ti-R. عليه فإن العملية يمكن أن تظهر كما يأتي:



كما أن عملية البلمرة تكون مثبثة بوجود القواعد، خصوصاً القواعد ذات الصفة والتي تتناسق جيداً مع الفلزات الانتقالية وهي في حالة أكسدتها المنخفضة. وعليه فإن جوانب التناسق الفعالة هي التي تتشغل بالتناسق.

وعلى التعاقب فإن الميكانيكية تستخدم تكوين الأزواج الأيونية $[TiCl_2^+]$ $[R_3AlCl]$.

حيث إن الأوليفين يتناسق أيضاً مع فلز التيتانيوم على الأغلب بنفس الطريقة - كما مرّ في المخطط السابق، لكن بعد تكوين الرابطة $Ti-C$ - فإن السلسلة العضوية تنقل إلى Al . وإن الميزة الأساسية في كلتا الحالتين هي تناسق الأوليفين مع الجانب المقيد فراغياً على الكلوريد البلوري للتيتانيوم في حالة أكسدته - المنخفضة، متبوعاً بإعادة ترتيب $\pi \rightarrow \sigma$.

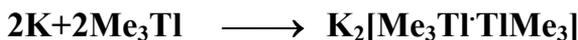
كما أن التحلل الحراري لمركبات الألمنيوم ألكيلية حقيقية في درجات الحرارة الواقعة بين $180-310^\circ M$ ، ويمكن أن ينتج عنها طبقة رقيقة (غشاء) متماسكة ولزجة من فلز الألمنيوم.

ونجد أن مركبات الألمنيوم مناسبة بضمنها Et_2AlH ويكون ذلك حيث (ترش كمحلول هيدروكاربوني على الفلز المُسخن) ومزيجات من Bu^f_3Al مع الأيزوبيوتين.

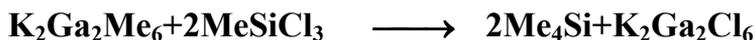
ومن المرجح أن تتنافس كلفة الطلاء بالألمنيوم بهذه الطريقة مع الكلفة المترتبة من الطلاء بالكهرباء أو الطلاء بالقصدير، كما أن مقاومة التآكل من قبل الألمنيوم في معظم البيئات هي أفضل من مقاومة كل من القصدير والخارصين. قد ينتج عن هذا الاستعمال في مراحله المبكرة من التطور، زيادة جوهرية في مقياس استعمال ألكيل الألمنيوم في الصناعة.

(3) الجاليوم، الأنديموم والثاليوم:

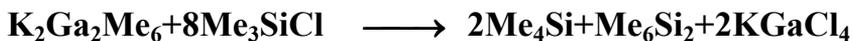
إن حالات الأكسدة المنخفضة نسبياً تصبح أكثر استقراراً عند ازدياد الوزن الذري في المجموعة الثالثة (ب). وقد تم الحصول على مركبات الجاليوم (II) والثاليوم (II) وذلك من التفاعلات الآتية:



كما أن تفاعل $K_2Ga_2Me_6$ مع $MeSiCl_3$ له أهمية خاصة، حيث إن فيه تتحطم جميع الروابط $Ga-C$ على العكس من الروابط $Ga-Ga$ التي تبقى سليمة كما يلي:



بينما في تفاعل Me_3SiCl يتحطم كلا النوعين من الروابط كما يلي:



مع أنه لا توجد مركبات أندنيوم (I) عضوية أخرى معروفة، فإن النتائج الرئيسي من التفاعل الحاصل بين $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ و InCl_3 هو $\text{C}_5\text{H}_5\text{In}$ ، وأن مركب (III) العضوي In ؛ يمكن أن يتكوّن لكن بكمية قليلة جداً.

ويكون مركب السايكلوبنتا داينيل للأندنيوم بشكل بوليمر في حالته البلورية، متألفاً من تركيب سانديوشي لا نهائي بمجاميع C_5H_5 وذرات أندنيوم متعاقبة.

أما في الطور البخاري فإن كلا من $\text{C}_5\text{H}_5\text{In}$ ، $\text{C}_5\text{H}_5\text{Te}$ لهما تركيب "نصف سانديوشي" مونمري من حيث إن الفلز يكون فوق وسط الحلقة C_5H_5 تماماً، لكنه على محور التناظر ذي الخمس - طيات.

وتكون الهيدريدات والهيدريدات العضوية للجاليوم حرارياً أقل استقراراً بكثير مما هو عليه في حالة الألمنيوم، ولا يوجد أي شيء يذكر بالنسبة لهيدريدات الأندنيوم والثاليوم، حيث إن تحضيرهما يؤدي إلى تكوين الفلز وهذا يدخر الجهود في محاولة التحضير.

كما أن هيدريد ثنائي أثيل الجاليوم يشبه Et_2AlH من حيث إنه يكون مقترناً ناحية إضافته إلى الأوليفينات، ولكنه يتجزأ بسرعة نسبياً عند درجة حرارة فوق 80°C .

الكيمياء التناسقية Co-ordination chemistry:

نجد أن معقدات البورون و فلزات المجموعة الثالثة هي التي تؤخذ بعين الاعتبار أولاً؛ لأنها عموماً أقل تعقيداً من المعقدات التناسقية لفلزات المجموعة الثانية كما أن معظم الكيمياء التناسقية للمركبات العضوية للفلزات القلوية اكتشفت حديثاً وتعنى جميعها تقريباً بمعقدات لمركبات الليثيوم العضوية، حيث أخذت بعين الاعتبار مؤخراً.

أولاً: البورون:

التأثيرات الحثية:

إن تكوين مركب تناسقي بين البورون والنيتروجين مثلاً يستخدم انتقال الشحنة الإلكترونية من النيتروجين إلى البورون، أي من العنصر الأكثر كهروسالبية إلى العنصر الأكثر كهروإيجابية. وهذا يُعد عائقاً عاماً تماماً في تكوين المركبات المعقدة، حيث إن الذرات المانحة للإلكترونات، مثل N ، O ، S ، P ، Cl تكون دائماً مجموعات ذات كهروسالبية معتدلة، في حين أن الذرات المستقبلة للإلكترونات هي عادة فلزات أو لا فلزات ذات كهروإيجابية نسبياً.

وهكذا فإن من المعقول أن يصار إلى اقتراح هو أن استقرارية المركب المعقد سوف تتعزز إلى الحد الذي عندما تزداد فيه الشحنة السالبة من الذرة المستقبلة للإلكترونات (ذات الكهروإيجابية)، وكذلك عندما تزداد فيه الشحنة الموجبة من الذرة المانحة للإلكترونات (ذات الكهروسالبية).

على سبيل المثال، ففي المركب $R_3B \leftarrow NR_3$ ، إذا كانت الروابط $R-B$ مستقطبية إلى الحد $R(\delta^-)-B(\delta^+)$ ، فإن الشحنة السالبة سوف تتوزع حثياً لبعض المدى على مجموعات R الثلاثة بدلا من أن تتمركز على ذرة البورون. وهذا سوف يحدث لأعظم مدى كما لو أن R أصبحت أكثر جذباً - للإلكترونات.

وبناءً على ذلك، فإذا كان هذا التأثير هو العامل الوحيد المؤثر في استقرارية المعقدات التناسقية، فإن خواص استقبال الإلكترونات سوف تنخفض حسب الترتيب الآتي: $BMe_3 < BH_3 < BBr_3 < BCl_3 < BF_3$.

وفي الحقيقة وضمن مجموعة من الجزيئات المانحة للإلكترونات المختلفة، فإن ترتيب قوة استقبال الإلكترونات يكون كما يأتي: $BMe_3 < BBr_3 < BCl_3 < BH_3 \sim BH_3$ ، مبيناً بأن هناك عوامل أخرى تتغلب في حالة الهاليدات.

وعلى أية حال، فإن قوى استقبال الإلكترونات سوف تنخفض حسب الترتيب الآتي: $\text{BF}_3 < \text{MeBF}_2 < \text{Me}_3\text{BF} < \text{Me}_3\text{B}$. وهكذا فإن المعقد $\text{BF}_3, \text{NMe}_3$ مبدئيًا لا يتجزء بدرجة حرارة تحت 180°م .

بينما $\text{MeBF}_2, \text{NMe}_3$ يتجزء بنسبة 24% تحت ضغط 100 مم/زئبق ودرجة حرارة 135°م ؛ $\text{Me}_2\text{BF}, \text{NMe}_3$ يتجزء بالكامل تقريبًا تحت هذه الظروف، ويُعد $\text{Me}_3\text{B}, \text{NMe}_3$ أقل هذه المركبات استقرارًا.

وبصورة مشابهة، في سلاسل النواتج المتكونة بين الأمونيا أو الأمينات و Me_3B ، فإن تأثير تحرير - الإلكترونات من قبل مجموعة الميثيل يكون ملاحظًا في ازدياد قوة منح الإلكترونات للسلسلة $\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$.

وعلى أية حال، فيجب أن نعلم أن Me_3N يكون أقل قوة في منح الإلكترونات إلى Me_3B من أن تؤخذ التأثيرات الحثية فقط بعين الاعتبار.

التأثيرات الفراغية:

إن تفسير الانخفاض الغريب في حرارة تكوين $\text{Me}_3\text{B}, \text{NMe}_3$ يرجع إلى أنه بإهمال خواص تحرير - الإلكترونات من قبل مجموعات الميثيل الثلاث في Me_3N ، كمركب مانح للإلكترونات إلى Me_3B ، فإن ثلاثي ميثيل الأمين هو أقل تأثيرًا من ثنائي ميثيل الأمين؛ لأنه عند وجود ثلاث مجموعات ميثيل مربوطة إلى ذرة النيتروجين فإنها تتداخل فراغيًا مع مجموعات الميثيل المربوطة إلى البورون.

وبالنسبة للبروتون كمستقبل صغير جدًا للإلكترونات فهو لا يستطيع حجب المجاميع المرتبطة بالنيتروجين، وعليه فإن قوى منح الإلكترونات من قبل الأمينات الألكيلية تزداد خلال السلسلة $\text{R}_3\text{N} > \text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2 > \text{NH}_3$.

كما لوحظت من خلال دراسات جرت على التداخل بين أمينات البيوتيل والأحماض مثلًا وباستخدام مذيبات خاملة. وكما حصل، فإن قوى القاعدية

بالنسبة للأمينات الألكيلية في محلول مائي تتغير بسلوك مشابه لخواصها في منح الإلكترونات إلى Me_3B .

وهذا يعني أن $\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$ حيث قيم NH_3) Me_3N ، 4.20 . تعد كاتيونات ألكيل الأمونيوم مستقرة في المحلول المائي بسبب التداؤب الذي يستخدم ترابط الهيدروجين.

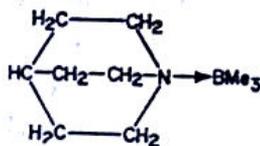
والذي يكون أقله في حالة الأيون Me^3NH^+ ، وأعله في حالة الأيون NH_4^+ ، وعليه يظهر Me^3N بأنه قاعدة أضعف من Me_2NH في المحلول المائي؛ ليس لأسباب التزاحم الفراغي ولكن بسبب طاقة التداؤب الكبيرة للأيون Me_2NH_2^+ مقارنة مع Me_3NH^+ المكافئة للفرق بين Me_3N و Me_2NH ، الملاحظ في المذيبات الخاملة.

وتكون التأثيرات الفراغية في معقدات البورون ملاحظة بوضوح أكثر في حالة سلسلة الأمين الأثيلي. ويُعد EtNH_2 الأقوى منحا للإلكترونات إلى Me_3B ، كما يعد القاعدة الأقوى في المحلول المائي، في حين أن Et_3N يعد القاعدة الأقوى في المذيب الخامل.

إن التأثير الحثي لمجموعة المثل يجعل الألفا - بيكولين كقاعدة أقوى من البريديين، لكن التأثير الفراغي يجعلها الأضعف منحا للإلكترونات إلى Me_3B .

وإن الإثبات المدهش لتأثير الإعاقة الفراغية على قوة منح الإلكترونات هو التباين بين نواتج Me_3B لثلاثي أثيل الأمين والكونيسيليدين. وإن المركب الناتج من Et_3N يكون غير مستقر إلى درجة لا تسمح حتى بقياس ثابت تفككه؛ وذلك بسبب التداخل الفراغي بين مجموعات الأثيل وجزيئة ثلاثي مثيل البوران.

أما في حالة الكونيسيليدين فإن ذرات الكربون تكون محمولة من خلف ذرة النيتروجين ولا تتداخل مع ثلاثي مثيل البوران، وإن المركب التالي يملك ثابت تفكك أصغر وحرارة تكوين أكبر من أي من المركبات المشابهة.



طاقات إعادة التنظيم:

في المركبات التناسقية يتغير شكل مركبات البورون العضوية R_3B المستقبلية للإلكترونات من جزيئات غير - متناسقة مستوية وبزوايا رابطة $RBR = 120^\circ$ ، إلى شكل تناسقي هرمي، حيث إن الزوايا الرابطة تقارب 109° .

في حالة الشكل غير - التناسقي، فقد يُعد البورون من نوع sp^2 الهجين، والمدار p الثالث يكون جاهزاً لتربط - باي بين البورون ومجاميع R ، وعلى أية حال، ففي حالة الشكل التناسقي قد يعد البورون من نوع sp^3 الهجين وثلاثة من مدارات sp^3 الهجينة تكون مستعملة في تربط - سيجما بين البورون ومجاميع R ، ويكون المدار الرابع مستخدماً في رابطة جديدة مع الذرة مانحة الإلكترونات.

وعليه يكون هذا المدار غير جاهز لتربط - باي بين البورون ومجاميع R لأبعد حد. وهكذا فإن التناسق يؤدي إلى خسارة ربما في معظم طاقة رابطة - باي للجزيئة R_3B كما يؤدي إلى تحويل في طاقة رابطة سيجما، على أن خصوصية الروابط $R-B$ تتغير عند تهجين البورون.

ونجد أن التغير الطاقوي الكلي يعزى إلى طاقة إعادة التنظيم، وأن القليل من طاقة التنظيم للجزيئة مانحة الإلكترونات عند تناسقها قد تحتاج إلى أن تؤخذ بالحسبان، وعلى الرغم من أن الجزيئة مانحة الإلكترونات لا تخضع عادة إلى تغيير كبير في شكلها عند التناسق، بالرغم من أن بعض القيود قد تفرض عند تكوين المجاميع الثقيلة.

ولقد جرت محاولات عديدة لتحديد مقادير طاقات إعادة التنظيم لعدة مركبات بورون. وقد استعملت نظرية المدارات الجزيئية MO البسيطة لتقدير طاقة الرابطة - باي لهاليدات بورون مستوية الشكل.

وقد تبين أن الخسارة في طاقة الرابطة - باي هذه محسوبة لمعظم طاقة إعادة التنظيم للهاليدات، وأن التغييرات في قوى رابطة - سيجما تكون صغيرة، حيث حصلنا على القيم الآتية لطاقة إعادة التنظيم: $\text{BF}_3, 48.3$; $\text{BCl}_3, 30.3$; $\text{BBr}_3, 26.2 \text{ kcal/mole}$.

وتمثل هذه الأرقام أعلى قيم عند الغياب التام للترابط المتعدد والمفروض في حالة الشكل التناسقي. وقد اقترح أنه ما لم تكون جزيئة BF_3 المعاد تنظيمها رابطة مع جزيئة خاصة مانحة للإلكترونات مع تحرير على الأقل 18.0 كيلو سعر / مول من الطاقة أكثر من الطاقة المتحررة عندما تكون جزيئة BCl_3 المعاد تنظيمها رابطة مع الجزيئة مانحة الإلكترونات. فإنها ستكون حامض لويس ضعيف.

وواضح بأن الفروقات بين طاقات إعادة التنظيم للهاليدات البورون هي السبب في قوة استقبالها للإلكترونات النسبية، $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$. ونسبياً فإن القيم العالية في طاقة إعادة تنظيم الجزيئة BX_3 تعد مقبولة عندما يكون البورون مرتبطاً بذرة فلور أو أوكسجين أو نيتروجين.

حيث إن لهذه الذرات أحجاماً تسمح بحصول نوع من ترابط - باي مع البورون جدير بالاعتبار، وبناء على ذلك فإن ثلاثي مثيل البورات يعد مستقبلاً ضعيفاً للإلكترونات، ويبدو أن $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ مجرد من خواص استقبال الإلكترونات.

ونجد أن حجم التفاوت بين البورون والعناصر الأثقل للمجموعتين الخامسة والسادسة يجب أن يؤدي إلى ترابط - باي أقل، وطبقاً لذلك تكون طاقات إعادة تنظيم مشتقات هذه العناصر الثقيلة أقل مقارنة مع عناصر الصف الأول، معطية صفات مجموعة مشابهة إلى تلك الملاحظة في حالة الهالوجينات.

وقد يكون ترابط البورون - كربون المتعدد مهماً أيضاً في بعض حالات البورانات العضوية، خصوصاً مشتقات الأريل والثيل، من حيث إن مدار p الفارغ في البورون يقدم مجالاً في تمديد نظام باي-الإلكتروني.

وكذلك في حالة مشتقات المثل، عندما يستطيع عامل تأثير فرط الاقتران أن يكون مؤثراً. وعلى سبيل المثال، فإن قيمة مقدرة بحوالي كيلو سرعة/ مول تم الحصول عليها لطاقت إعادة تنظيم كل من Me_3B , Vinyl_3B .

معقدات البوران Borane complexes

هناك عامل تأثير مشابه لعامل تأثير فرط الاقتران لمجاميع المثل يبدو أنه يؤثر في استقرارية نواتج البوران BH_3L حيث يؤدي إلى تجزئتها وهو غالباً ما يكون أكثر استقراراً مما هو متوقع وذلك من البراهين التي تم إيجازها مقدماً.

وهكذا فإن ثنائي البوران يزيح BF_3 من معقده مع ثلاثي مثل الفوسفين، وأن BH_3 وحدة لمركبات من نوع BX_3^- يكون معقداً مع الليجاندين PF_3 ، CO كما يلي:



وهذان الليجاندين يستعملان اعتيادياً مدارات فارغة مناسبة لترابط - باي في معقداتها، والإلكترونات المعدة لهذا الغرض تنشأ على حامض لويس، وعليه فإن البوران يعد هو الحامض الفريد ضمن أحماض لويس لعناصر المجموعة III من حيث امتلاكه خصوصية الصنف 'B' .

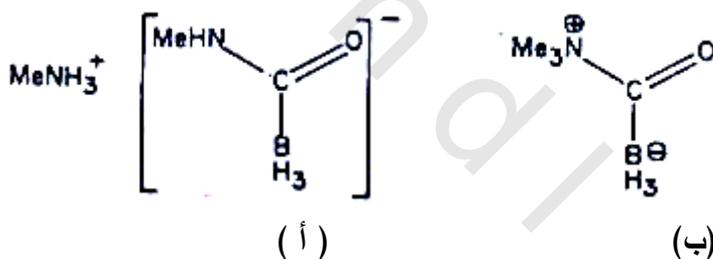
كما أن قابلية البوران للعمل في وقت واحد كمستقبل للإلكترونات من نوع سيجمما وكمانح للإلكترونات من نوع - باي يوضح علاقته مع ذرة الأوكسجين وأعضاء آخرين من السلسلة المتشابهة إلكترونياً $\text{O}=\text{}$ ، $\text{HN}=\text{}$ ، $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ، $\text{H}_3\text{B}=\text{}$. وهذه العلاقة تكون موضحة جيداً عن طريق بعض تفاعلات الناتج $\text{H}_3\text{B,CO}$ الذي قد يعد كشبيهه إلى OCO ثاني أوكسيد الكربون.

وعلى سبيل المثال، قد يمتص كاربونيل البوران بواسطة محلول قاعدي كحولي، أوكسيد الكالسيوم الرطب أو حتى بواسطة NaOH / حرير صخري

(إسبستوس) كما هو مستعمل في امتصاص تحليل الغازات، مكوناً أملاحاً للأنيون $\text{H}_3\text{BCO}_2^{2-}$ (المشابه لـ CO_3^{2-}).

وفضلاً عن ذلك، فإنه يعطي مع الأمونيا، الأمين المثيلي أو ثنائي مثيل الأمين نواتج بلورية مستقرة تجاه الهواء والماء $\text{H}_3\text{B,CO,2NR}_2\text{H}$ التي تمتلك التراكيب الأيونية $[\text{R}_2\text{N}^+\text{CO}^-\text{BH}_3]$ من حيث إن الأنيونات تكون متشابهة إلكترونياً مع الكربامات (Carbamates). R_2NCO_2 .

وقد تم ملاحظة هيكل O ، N ، C ، B لمشتق الأمين المثيلي 3.31 ، على سبيل المثال بواسطة دراسة حيود الأشعة السينية على أية قريب جداً من الشكل المستوي. إن علاقة التشابه الإلكتروني بين $\text{BH}_3 \rightarrow$ ، CH_3^- ، تصل الأنيون $[\text{MeHNCOBH}_3]^-$ بـ N - مثيل أسيتاميد MeHNCOCH_3 (أ). ويكون كل من ثلاثي مثيل الأمين وكاربونيل - البوران ناتج يعتقد بأنه يملك التركيب (ب) (المشابهة إلى Bu^+COCH_3).



أملاح البورونيوم Boronium Salls:

هناك كثير من الأمثلة المعروفة بأملاح البورونيوم $\text{R}_2\text{BL}_2^+\text{X}$. حيث إن كاتيون البورونيوم R_2B^+ (R يمكن أن تكون H ، F ، Cl ، Br ، ألكيل أو أريل) يكون مستقرًا بواسطة جزيئين مانحة للإلكترونات L (أمينات عموماً) أو ليجاند مفردة ثنائية السن كثنائي البيريديل أو الفينانثرولين.

إن ثنائي الأمونيات لثنائي البوران، $(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2^+\text{BH}_4^-$ هو أحد هذه الأملاح. وضمن معقدات البورون العضوية الكاتيونية، فإن مشتقات الأريل تكون هي الأكثر استقراراً.

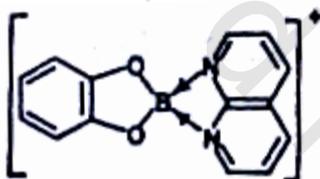
وعلى سبيل المثال، فإن ثنائي فنييل ثنائي بيريديل كلوريد البورونيوم $\text{Ph}_2\text{Bbipy}^+\text{Cl}^-$ يعد مستقرًا تجاه الهواء والظروف المائية معتدلة الحمضية، ويتبلور بصورة ملائمة من الماء الحار.

ويمكن تحضيره من ثنائي البريديل و Ph_2BOH ، Ph_2BOH أو حتى أستر الإيثانولأمين لـ Ph_2BOH كما يلي:



ونجد أن الأيوديدات وبعض الأملاح الأخرى للكاتيونات $[\text{Ph}_2\text{B phenanthroline}]^+$ ، $[\text{Ph}_2\text{B bipy}]^+$ تكون ذات ألوان صفراء أو برتقالية، بسبب حالات انتقال الشحنة من الأنيون إلى الأمين المتناسق للكاتيون؛ وتكون عديمة اللون في المحاليل المائية.

ويبدو أن عملية انتقال الشحنة داخل - الأيون تحدث مع أملاح الكاتيون فنييلين ثنائي أكسي ثنائي بيريديل البورونيوم (a)، وعلى سبيل المثال يكون للبيركلورات لون أصفر.



(a)

وقد اقترح أن الانتقال الإلكتروني يحدث من " الأزواج الإلكترونية المنفردة " الموجودة على ذرات أوكسجين بقية الكاتيول داخل نظام باي - الإلكتروني لثنائي البيريديل.

المعقدات الأنيونية (Anionic complexes):

تم ذكر النوع M^+BR_4^- من قبل، وذلك فيما يتعلق برباعي فنييل البورات، وإن رباعي ألكيل البورات هي الأخرى معروفة، ويمكن تحضيرها من $\text{RLi} + \text{R}_3\text{B}$ مثلاً، بسهولة في البنزين كما يلي:



والمثال السابق يكون ذاتياً في البنزين، الذي يعد مذبذباً ملائماً لغرض إعادة بلورة النموذج وقد يمتلك تركيباً مشابهاً لتلك التابعة لمركبات الألمنيوم المناظرة أو ألكيلات البيريوليوم المشابهة إلكترونياً بجسور ألكيلية رابطة ذرتي الليثيوم والبورون، ومع ذلك فيعد تركيبه غير اعتيادي، وذلك بسبب غياب الاقتران في ألكيلات البورون نفسها.

إن ملح رباعي ألكيل الأمونيوم (isoamyl) 4NB (isoamyl) من حيث إن الكاتيون والأنيون فيه يعدان أيونين متناظرين كبيرين لهما الحجم الفعلي نفسه، ويفترض بأن لهما قابليات حركة متشابهة، قد برهن على أنه مصدر الكتروليتي مفيد لتقدير قابليات توصيل أيون مفرد في مذيبات كما يلي:

.PhNO₂ ، MeNO₂ ، MeCN

* * *

" الأسئلة "

- 1- وضح كيف يمكن تحضير مركبات البورون العضوية باستعمال مركبات عضوية فلزية أخرى.
- 2- تكلم بالتفصيل عن إضافة روابط B - H للأوليفينات أو الأستيلينات أو ما يسمى بالهدرجة البورونية. مستعيناً بالمعادلات دائماً.
- 3- بين ما يحدث عند تفاعل كل مما يأتي:
 - أ- ثنائي- ثانوي - أيزواميل البوران مع السيتارين.
 - ب- هيدرات البورون مع الأستيلينات.
 - ج - ثلاثي كلوريد البورون مع الأستيلينات.
 - د - مركبات ثلاثي أريل البورون - صوديوم مع الميثانول.
- 4- وضح كيف يتم تحضير بورونات الفينيل بواسطة الهدرجة البورونية.
- 5- اشرح بالتفصيل الطرق المختلفة لربط مجموعات ألكيل إلى البورونات العالية.
- 6- " إن الاستقرار الحراري والمقاومة تجاه الأكسدة أو التحلل المائي $B_{10}C_2$ يسمح بتحضير منشقات عديدة له، وكذلك في تنشيط العمل البحثي الهادف لاستخدام هذه المشتقات في تكوين بوليمرات مفيدة. اشرح هذه العبارة شرحاً علمياً دقيقاً.
- 7- اذكر مع الشرح والرسم مشتقات الصيغة $B_{10}H_{10}C_2H_2$ من الكاربورانات.

8 - وضح ماذا يحدث عند تفاعل كل مما يأتي:

- أ - $FeCl_2$ مع $Na_2BgC_2H_{11}$.
- ب- $PhBCl_2$ مع $Na_2BgC_2H_{11}$.
- ج- PCl_3 مع $Na_3B_{10}H_{10}CH$.
- د- R_2BCl مع $LiNR_2$.

9- " يمكن تحضير البورازينات بواسطة عملية التكتيف بين الأمينات وهيدريات أو هاليدات البورون " اشرح العبارة السابقة شرحاً وافياً مع ذكر المعادلات كلما أمكن.

10- بين كيف يمكن استخدام تفاعلات فريدل - كرافتس أو تفاعلات تكتيف لبورانات أمينو وذلك لتحضير البورازينات.

11 - اكتب مذكرات علمية تفصيلية عن كل مما يأتي:

أ- مركبات البورون العضوية - الأوكسجينية.

ب- مركبات منسوبه إلى B_2X_4 .

ج - تفاعل الألومنيوم + هاليدات مناسبة.

د - البلمرة التحضيرية للأوليفينات.

هـ - مركبات الجاليوم والأنديوم والثاليوم العضوية.

12 - اشرح شرحاً وافياً البورون من ناحية:

أ - التأثيرات الحثية.

ب - التأثيرات الفرعية.

ج - طاقات إعادة تنظيم.

د - معقدات البورون.

* * *