

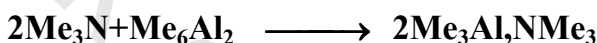
الباب التاسع

المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الثالثة

"الجزء الثاني"

ثانيًا: الألمنيوم وعناصر المجموعة الثالثة (ب):

ضمن المركبات Me_3M (In , Ga , $\text{Al} = \text{M}$) يكون ترتيب القاعدية لمثيلات مجموعات العناصر الممثلة الخامسة والسادسة هو: $\text{Me}_2\text{Se} < \text{Me}_2\text{S} < \text{Me}_2\text{O}$, $\text{Me}_3\text{As} < \text{Me}_3\text{P} < \text{Me}_3\text{N}$ من المحتمل أن يكون الترتيب المذكور أعلاه حقيقي بالنسبة للمركب Me_3Ti أيضًا. وتتفاعل القواعد الأقوى مثل Me_3N , Me_3P , Me_2O مع ثلاثي مثل الألمنيوم كما يلي:



إن هذا التفاعل يمضي على النهاية تحت ظروف غير متوقعة عادة بسبب المحتوى الحراري في وحدة الكتلة للتفاعل كما يلي:



متخطيًا انثالي التفاعل كما يلي:



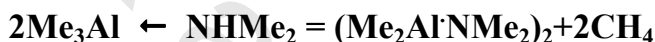
كما أن حالات اتزان معقدة تنتج عندما تكون حرارة التناسق قابلة للمقارنة مع حرارة دايمرة المركب، كما يحصل على سبيل المثال مع Me_2S , Me_2Se . كما أن عوامل فراغية لها تأثير كبير جدًا على الاستقرار النسبية للمعقدات التناسقية للبورانات العضوية؛ تكون أقل أهمية بالنسبة للألمنيوم والفلزات الأخرى التابعة للمجموعة الثالثة.

وعلى سبيل المثال، فإن حرارة تكوين معقد Et_3Al مع 2 ، 6- ثنائي مثيل بيريدين هي أقل بـ 3 كيلو سعر / مول تقريبًا من حرارة

تكوين معقد البيريدين، في حين أن القاعدة الأولى لا تتحد مع Me_3B ، بينما يكون البيريدين المعقد $\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{py}$ حيث إن قيمة $\Delta H = -15$ كيلو سعر/ مول

ولا تعد مركبات الألمنيوم العضوية مستقبلات للإلكترونات أقوى من مركبات البورون المقابلة فحسب، فهي كذلك أكثر فعالية تجاه الأحماض البروتونية، وربما بسبب الاستقطابية العالية لروابط ألومنيوم - كربون (خواص أكثر كاربانيونية).

ويكون ثلاثي مثيل الألمنيوم معقدًا مع ثنائي مثيل أمين بنسبة 1:1 ، ألا < وهو $\text{Me}_3\text{Al} \leftarrow \text{NHMe}_2$ ، ويعمل تأثير الرابطة التناسقية $\text{N} \rightarrow \text{Al}$ على تعزيز الخاصية الكاربانيونية لمجاميع المثل وكذلك الخاصية البروتونية لـ NH . لذلك فليس من المدهش بأن يلفظ المعقد $\text{Me}_3\text{Al} \leftarrow \text{NHMe}_2$ جزيئة ميثان بسهولة (عند درجة حرارة 110 ° م) كما يلي:

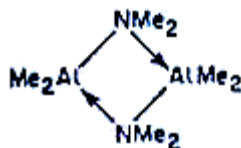


ونجد أن المونمر المفترض $\text{Me}_2\text{Al}-\text{NMe}_2$ ، سوف يحوي على 3 مراكز تناسقية ، ولهذا السبب يكون كل من الألمنيوم والنيتروجين غير مشبعين تناسقيًا. فضلا عن ذلك فإن قوة استقبال الإلكترونات من قبل الألمنيوم تزداد عندما ترتبط به مجموعات أكثر سالبية كهربائية .

وهذا يعني أن الألمنيوم في $\text{Me}_2\text{Al}-\text{NMe}_2$ يكون أكثر قوة في استقبال الإلكترونات من الألمنيوم في Me_3Al . بصورة مشابهة فإن الخاصية القاعدية للنيتروجين في $\text{Me}_2\text{Al}-\text{NMe}_2$ هي أعظم مما هو عليه في Me_2NH أو Me_3N .

ووجد أن بالإمكان تخفيف عدم التشبع في $\text{Me}_2\text{Al}-\text{NM}_2$ بصورة يمكن تصورها وذلك عن طريق تكوين رابطة مزدوجة ، كما في حالة البورون المقابل $\text{Me}_2\text{B} = \text{NMe}_2$ ، لكن هذا لا يحدث وعوضًا عن ذلك، فإن هذا ومعظم المركبات المشابهة الأخرى عن طريق تكوين رابطة مفردة إضافية بواسطة كل عنصر، تؤدي بعدها إلى تكوين دايمرات، ترايمرات أو بوليمرات.

وفي هذا الصدد فإن السلسلة $\text{Me}_2\text{M}\cdot\text{NMe}_2$ (In ، Ga ، $\text{Al} = \text{M}$) تكون ذات أهمية نوعاً ما من حيث إن أعضاء السلسلة يمكن أن تحدث بالشكلين؛ كدايمرات، وكبوليمرات؛ فهي دايمرية في حالة المحلول أو البخار، ولها تراكيب حلقة رباعية - الأعضاء كآلية:



وعلى أية حال ، ففي درجات الحرارة التي تتراوح بين 50-80°م فإن جميع المركبات الثلاثة تخضع لحالة انتقال عكسية إلى شكل بوليمري زجاجي القوام، ونجد أن المواد المتكثفة من الحالة البخارية التي هي دون مجال درجة حرارة الانتقال تعطي الشكل البلوري كذلك.

إن المواد المتكثفة فوق هذه الدرجة الحرارية تكون الزجاج. وعندما تسخن هذه المواد الزجاجية القوام، فإنها لا تلين تدريجياً فوق المدى الواسع لدرجات الحرارة لكنها تمتلك مظهر " الانصهار " إلى السائل الاعتيادي فوق مدى بضع درجات فقط.

وهذا التأثير يجب أن يكون بسبب التغير السريع نسبياً مع درجة حرارة هي درجة تكوين البوليمر الرئيسية كما بالجدول التالي:

البوليمر	زجاجي $\rightleftharpoons$ بلوري	سائل $\rightleftharpoons$ زجاجي
$\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{NMe}_2$	50-70°	153-156°
$\text{Me}_2\text{Ga}\cdot\text{NMe}_2$	55-80°	157-161°
$\text{Me}_2\text{In}\cdot\text{NMe}_2$	70-80°	174-175°

وتتفاعل الكحولات والثايولات مع ثلاثي ألكيلات المجموعة الثالثة، لكن حذف الألكان من السرعة بمكان بحيث لا يمكن استخلاص المعقد التناسقي كنتاج وسطي. والنواتج مثل $(\text{Me}_2\text{AlOMe})_3$ ، $(\text{Me}_2\text{GaSMe})_2$ تكون مقترنة لأسباب مهمة متعلقة بالمركب $\text{Me}_2\text{AlNMe}_2$.

كما أن تعزيز قوة منح الإلكترونات من قبل الأوكسجين عندما يكون مرتبطاً مع فلز ذو إيجابية كهربائية (كذلك مع الكربون) كما في الكوكسيدات الفلز، نسبة إلى تلك التي يمتلكها أوكسجين الأثير $C-O-C$.

وتعد المعقدات التناسقية لألكيلات المجموعة الثالثة أقل فعالية تجاه الأوكسجين، على سبيل المثال: من ثلاثي الألكيلات نفسها، ومن ناحية أخرى فإن بعض هذه المعقدات مثل Me_3Al, OEt_2 يلتهب في الهواء بشدة.

وعندما ترتبط ذرتين (أو أكثر) ذات سالبية كهربائية كالأوكسجين أو النيتروجين مع فلز، فإنه من المألوف أن تكون روابط فلز - كربون المتبقية أقل فعالية بكثير. وأن الزيادة في الخاصية الكربانيونية لمجموعة الألكيل (المرتبطة إلى الفلزات) والناجمة من التناسق تكون أكثر من معوضة بواسطة التأثير الحثي لوجود ذرتين أو أكثر ذات سالبية كهربائية.

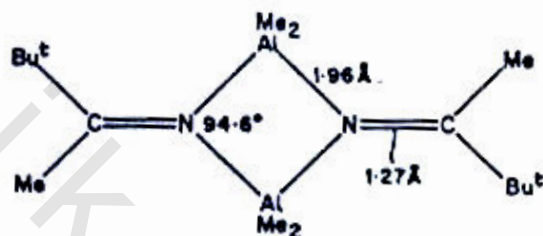
وتعد جميع مركبات الألمنيوم - كربون غير مستقر ثيرموداينميكيًا تجاه التحلل المائي والأكسدة، حيث إن التأثيرات السابقة كانت تأثيرات حركية، وإن التأثيرات الفراغية تكون عادة أساسية عندما تكون هناك مجاميع كبيرة، مثل: ثلاثي - بيوتوكسي، وثلاثي فنييل ميثوكسي مرتبطة مع فلز.

وهناك مثال آخر هو: $(Me_2AlOCPh_3)_2$ الذي لا يذوب حتى في حامض الهيدروكلوريك المخفف، حيث إن المهاجمة النيوكليوفيلية للفلز تكون معاقة بصورة كافية. ولما كانت ألكيلات الألومنيوم تتفاعل مع معظم مركبات الهيدروكسي مع فقدان كل مجموعات الألكيل الثلاثة، فإن تفاعلات كهذه تميل إلى أن تقف بعد أن تكون مجموعة ألكيل واحدة أو مجموعتين قد حذفت من ألكيلات الجاليوم والأندنيوم. إن ثلاثي ألكيلات الثاليوم يتحلل مائياً فقط لغاية تكون R_2TiOH ، ويتحلل إلى ألكاتيونات R_2Ti^+ في المحلول الحامضي.

وقد تكون المجاميع القاعدية غير المشبعة كالسيانيد والكربونيل معقدات تناسقية مع R_3M لكنها قد تتفاعل أيضاً وذلك بإضافة $R-M$

عبر الرابطة المضاعفة. على سبيل المثال، فتلاثي مثيل الألمنيوم يكون المعقد $\text{CPh} : \leftarrow \text{NMe}_3\text{Al}$ مع سيانيد الفينيل.

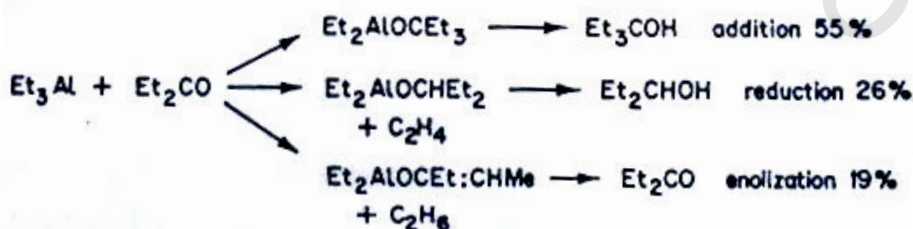
ولكن عندما يسخن هذا المعقد فإنه يحصل له إعادة ترتيب، وذلك بإضافة مثيل - الألمنيوم إلى C:N - معطياً $(\text{Me}_2\text{AlN:CMePh})_2$ ، الذي بدوره يتحلل على الأستيوفينون. كما تم تحضير معقدًا مشابهًا له وذلك من Me_3Al ، Bu^tCN الذي له تركيب حلقي أثبت بتحليل الأشعة السينية كما يلي:



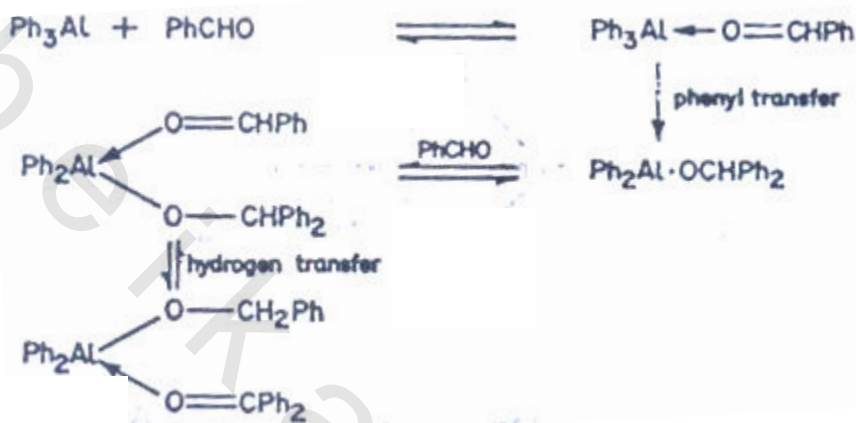
كما أن إضافة Al-H إلى الروابط غير المشبعة تحدث بسهولة أكثر بكثير من إضافة Al-C إليها، وبالمناسبة فإن Me_2AlH يتفاعل مع السيانيدات مثلاً مكوناً مشتقات الألديمين، $(\text{Me}_2\text{AlN:CHR})_2$.

وقد تصبح التفاعلات بين ألكيلات الألمنيوم ومركبات الكاربونيل أكثر تعقيداً بعمليات الأينولية والاختزال، وتكون النواتج البسيطة $\text{R}'_2\text{CO} \rightarrow \text{AlR}_3$ غير مستقرة إلى درجة بحيث يصعب استخلاصها.

وفي إحدى التجارب النموذجية لإجراء تفاعل بين Et_2CO ، Et_3Al نسبة مولية قدرها 1:1 (في درجة 25° م) أعطت هذه النواتج وبالكميات النسبية الآتية:

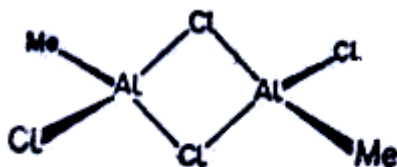


وتستخدم عملية الاختزال انتقال هيدروجيني من ذرة الكربون في الموقع بيتا، إلا أنها لا تحدث مع ثلاثي مثيل - أو ثلاثي فنييل - الألمنيوم. ويمكن أن يحدث الانتقال الهيدروجيني أيضاً بميكانيكية أخرى، وذلك عندما تكون نسبة الكربونيل: Al أعظم من المتفق عليه. وهكذا فإن فنييلة البنزالدهيد تكون كما يلي:



ويعطي التحلل المائي كميات متساوية تقريباً من الكحول البنزيلي، وثنائي فنييل الكاربينول والبنزوفينون، وتعد جميع هاليدات الألمنيوم العضوية معقدات تناسقية، وتكون الكلوريدات، والبروميدات، والأليوديدات دائيرية؛ بسبب ميل هذه الهالوجينات لتكوين رابطتين عند 90° تقريباً.

وقد تم تحقيق التركيب البلوري لثنائي كلوريد الألمنيوم المثلي الذي ورد هنا كمثال فريد وتم تحقيق تركيب $\text{Me}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2$ ، الذي له الجسر AlCl_2Al أيضاً وذلك بواسطة حيود الإلكترون وطيف التذبذب.



وتختلف الفلوريدات عموماً، بسبب أنه عند تناسق ذرتي فلوريد تبدو كأنها تفضل زوايا رابطة أكبر بكثير (قد تصل إلى 180°) وهذا يؤدي إلى تكوين أوليجومر وبوليمر.

إن كلا من فلوريد ثنائي مثيل - وثنائي أثيل الألمنيوم، على الرغم من أنهما متطايران (درجة غليانهما 68-70° م / 15 ملم زئبق و 90-91° م / 0.4 ملم زئبق على التوالي) فلهما هيئة سائلة لزجة جدًا تشبه الزجاج.

أما الأعضاء الأعلى R_2AlF (R أكبر من مجموعة الأثيل) فهي قابلة للحركة وغير مقترنة إلى درجة كبيرة. ويكون فلوريد ثنائي أثيل الألمنيوم تترامري التركيب في البنزين ، ويكون هذا منسجماً مع الفلور ثنائي - التناسق مكوناً روابط مصاحبة - الخطيّة (co-linear) أو مقارنة لذلك.

إن ترابط - الفور يكون من القوة بحيث أن التترامر لا يستقطب لا بالأثيرات ولا بثلاثي مثيل الأمين على العكس من $Me_4Al_2Cl_2$ أو $(AlCl_3)_x$. كما أن الهاليدات العضوية للجاليوم والأندنيوم تشبه تلك التي للألمنيوم.

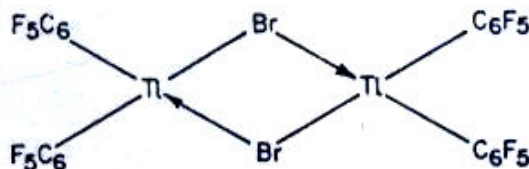
كما أن جزءاً قليلاً هو المعروف عن فلوريداتهما. وعلى العكس من ذلك فإن مركبات الثاليوم R_2TlX قد عرفت منذ زمن بعيد وكثيراً منها تم وصفه أكثر مما هو عليه في R_3Tl . وهذا بسبب تفاعل أشهر عامل الكيلة معلمي $RMgX$ في الأثير مع $TlCl_3$ ليعطي R_2TlCl .

وتقاوم هذه المركبات R_2TlX التحلل وإن تلك التي تذوب في المذيبات المستقطبة تكون إلكتروليتيّة، مثل Me_2TlF ، Me_2TlNO_3 . ووجد أن التركيب البلوري للمركب Me_2TlI يظهر وجود وحدات خطيّة من $[Me-Tl-Me]$ ، وربما بشكل كاتيونات متشابهة إلكترونيّاً مع $Me-Hg-Me$.

وإن كل ذرة ثاليوم يكون لها أربع ذرات يود (على مسافات أيونية) بشكل مربع جاعلاً الثاليوم سداسي - التناسق. وتعمل معظم الكاتيونات R_2Tl^+ مستقبلات ضعيفة للإلكترونات. على سبيل المثال: Me_2TlCl يذوب في محلول الأمونيا المركز لكنه يترسب عند تبخير الأمونيا.

وتكوّن بيركلورات ثنائي مثيل الثاليوم عدة معقدات مع القواعد النيتروجينية ، وتصبح الزاوية $Me-Tl-Me$ أقل من 180° وتقدر بـ 168° في $Me_2Tl phenan ClO_4$.

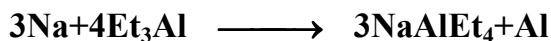
وتزداد قوة استقبال الإلكترونات من قبل الثاليوم في وحدات بصورة مهمة عندما يكون للمجموعة خاصية سحب - كافية لأن تؤدي إلى تكوين دايمر كما في مركبات الألمنيوم التي سبق ذكرها:



وهناك أمثلة عديدة أخرى معروفة للمركبات رباعية - التناسق من بس خماسي فلوريد فنيل الثاليوم ، وهناك بضع مشاهد ، مثل $(\text{C}_6\text{F}_5)_2 (\text{Ph}_3\text{AsO})_2$ TlNO_3 يكون فيها الثاليوم خماسي - التناسق ويحصل على هذه الأعداد التناسقية العالية فقط عندما يكون الفلز مربوطاً بمجاميع تكون بنفس الوقت ساحبة - للإلكترونات وليست قابلة للاستقطاب.

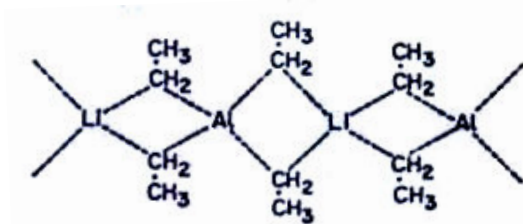
حيث ينتج عن هذا الاتحاد زيادة كبيرة في ربح الشحنة الموجبة على الفلز متعارضة مع قاعدة في التعادل الإلكتروني التي تحتاج إلى تناسق مع قاعدة لأجل اختزالها إلى قيمة مقبولة (قارن الألمنيوم: سداسي التناسق الموجود مع Cl ، O ، F حد فاصل، ورباعي التناسق مع S ، C ، I ، Br).

وتمتاز بعض المعقدات الأنثيونية، خصوصاً تلك التي يكونها الألمنيوم، بأهميتها من حيث التركيب والتحضير. حيث يتفاعل الصوديوم مع ثلاثي أثيل الألمونيوم ولكن ليس مع ثلاثي مثيله ليعطي ما يلي:

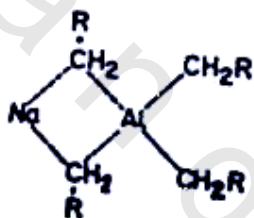


ونجد أن أعداداً كبيرة من معقدات كهذه تكون معروفة، وأن كثيراً من مركبات الليثيوم والصوديوم تكون ذائبة في الهيدروكربونات. ويمكن لمركب الليثيوم LiAlEt_4 أن يتسامى، كما أن له تركيباً بوليمرياً وهو في حالته البلورية، مشابهاً بذلك ثنائي مثيل البيريليوم في هذه الخاصية.

إن كل ذرة ليشيوم وذرة ألومنيوم تكون محاطة بمجاميع CH_2 على شكل رباعي السطوح كما يلي:



كما أن التكتلات التي يجب أن تظهر في محاليل NaAlR_4 ، LiAlEt_4 في الهيدروكربونات وكذلك في بخار LiAlEt_4 على فرض أنها تحتوي على وحدات من حيث إن الروابط Al-C تكون مستقطبة بواسطة الفلز القلوي إلى الدرجة التي قد يوصف فيها الترابط بصورة أكثر ملائمة على أنه ترابط النقص - الإلكترون كما يلي:

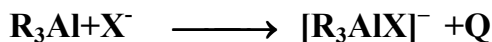


وتبين أن مركبات مشابهة تتكون بواسطة فلزات المجموعة الثانية ، $\text{M}(\text{AlEt}_4)_2$ ، Mg ، Ca ، Sr ، Ba . ويكون منصهر NaAlEt_4 موصلًا معتدلاً للكهربائية؛ لذلك يجب عليه أن يتأين بصورة كاملة حيث توصيله النوعي يساوي 0.06 في 130°C .

ونجد أن تحلله المائي يعطي الصوديوم عند الكاثود و C_2H_6 عند الأنود. حيث إن الأنودات تصنع عادة من الفلزات التي تجعل من مشتقات الأثيل عرضة للمهاجمة، وعلى سبيل المثال فإن الرصاص يعطي Et_4Pb .

وأحياناً تعد هذه الأملاح على أنها حاوية على معقدات بين Et_2Al وأنيونات الأثيل، والتي يمكن عملها من Et_2Al وأثيل الصوديوم أو البوتاسيوم.

ويكون ثلاثي ألكيلات الألمنيوم كذلك معقدات أنيونية مع كثير من أنيونات أخرى. والمهمة منها هي أيونات الهيدريد والهاليد. كما أن النقصان في قوة الرابطة $M-A$ بزيادة الوزن الذري لـ A ، فهي تعمل أيضاً من ناحية أن التفاعل كما يلي:



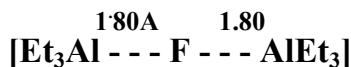
وهذا التفاعل يصبح أقل أكسوثيرمية عندما يزداد حجم الأيون X^- . ولما كانت طاقة الشبكة البلورية للأملاح MX ملزمة أن تكون كبيرة أكبر من تلك التي للمركب $M[R_3AlX]$ ، فإن الأول هو أيضاً عامل مناسب ويستخدم الأحجام لكل من M^+ و X^- . وهكذا فإن تكوين المعقدات يكون مفضلاً عندما يكون الكاتيون كبيراً والأنيون صغيراً، وكما هو ملاحظ في الجدول التالي، حيث إن وجود المعقد مؤثر عليه بالعلامة (+).

استقرارية معقدات 1:1 من MX , Et_3Al

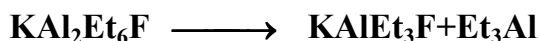
المعقدات	H^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	+	-	-	-	-
Na^+	+	+	-	-	-
K^+	+	+	+	-	-
Rb^+	(+)	+	+	+	-
Cs^+	(+)	+	+	+	-
Et_4N^+	(+)	(+)	+	+	+
(+) Formation of these not investigated.					

ونجد أن تعويض الألكيل بهالوجين كذلك يعمل على تفضيل تكوين المعقد وذلك بزيادة حامضية لويس للفلز. إن الأملاح مثلا تكون معقدة مع $MeAlCl_2$ لكن ليس مع Me_2AlCl ، وهذا يرخص سهولة تحضير الأخير من $Me_3Al_2Cl_3$.

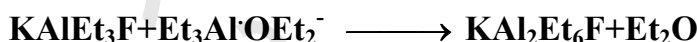
كما أن لمعقدات الهيدريد والفلوريد أهمية خاصة بسبب تكون سلسلتين مثل:
 LiAlEt_3H , LiAlEt_2H . ويحتوي معقد الفلوريد $\text{KAl}_2\text{Et}_6\text{F}$ على النظام
الخطي $\text{Al} \cdots \text{F} \cdots \text{Al}$ كما يلي:



لما كان هذا المركب يحرر Et_3Al عند تسخينه كما يلي:



ولما كان بالإمكان الحصول عليه باستخدام التفاعل العكسي في محلول
أيثري كما يلي:



فهذا يقدم طريقة للحصول على Et_3Al من معقده مع الأثير.

ثالثاً: فلزات المجموعة الثانية: Group II metals

إن المعقدات الحاصلة بين ألكيلات الفلزات والقواعد غير الحاوية على
هيدروجين حامضي هي التي ستؤخذ بعين الاعتبار أولاً؛ لأن حذف
هيدروكربون من المعقدات مثل: $\text{NHR}'_2 \leftarrow \text{R}_2\text{M}$ (معطية RMNR'_2)
يؤدي إلى تعقيدات مختلفة.

وفي السلسلة R_2M ، هناك علاقة معكوسة عامة بين السالبية الكهربائية
للفلز وصفة حامض لويس لألكيلات الفلز. ويعود السبب أساساً إلى قوة
استقطاب روابط فلز - كربون $\text{M}(\delta+) - \text{C}(\delta-)$ ، حيث إن فرق السالبية
الكهربائية للذرتين يكون كبيراً، كما لو كان M هو Mg .

وعليه فإن بإمكان الفلز استقبال شحنة سالبة من الذرات مانحة
الإلكترونات بدون التعارض مع قاعدة باولنك في التعادل الكهربائي، وعليه فإنه
يكون المعقدات R_2ML أو R_2ML بسهولة.

وعندما يكون فرق السالبية الكهربائية أصغر، كما في Me_2Hg ، فإن تأثير التناسق يعمل على وضع شحن سالبة عالية غير متوقعة على الفلز. وهذا التأثير يكون أكثر رواجاً مع الزئبق منه مع البورون جزئياً؛ لأن في حالة الأخير هناك ثلاث ذرات كربون تساعد في غزالة الشحنة السالبة.

كما إن العوامل الأخرى مثل الفرق الطاقي ns-np الذي هو أعظم بكثير في حالة الزئبق مما هو عليه في حالة الخارصين والكاديوم وهذا يعوق تمدد تكافؤ الزئبق، وتعد هذه العوامل وثيقة الصلة لكن تأثير السالبية الكهربائية يبقى هو السائد.

وفي سلسلة ثنائي المثيلات لكل من: Zn ، Cd ، Hg (سالبيتها الكهربائية حسب مقياس (باولنك) هي 1.6، 1.7، 1.9 على التوالي)، فإن Me_2Zn يكون معقدات معروفة جيداً وذلك مع بعض الأمينات الثلاثية و 2، 2 - ثنائي البيريديل، وأن Me_2Cd يكون معقدًا غير مستقر مع ثنائي البيريديل حيث بالإمكان طرده بالتبخير في درجة حرارة المحيط مخلفاً بقايا من ثنائي البيريديل.

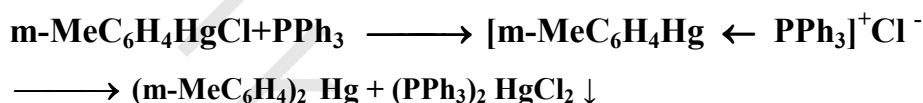
في حين أن Mg_2Hg لا يكون معقدًا مع ثنائي البيريديل، وعلى أية حال، إذا استبدلت مجموعات المثل في Me_2Hg بمجاميع ساحبة للإلكترونات مثل: CF_3 ، CCl_3 أو C_6F_5 ، فإن بإمكان المعقدات مثل $\text{bipy}(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ و $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)$ أن تتكون.

ولم يتم تحضير مركبات حاوية على الكاتيونات RZn^+ ، RCd^+ أو RHg^+ ، لكن معقدات تناسقية متعددة للكاتيون RHg^+ هي المعروفة، حيث إن أهميتها تكمن في أن المعقدات الأيونية لها تتكون مع مول واحد فقط من القاعدة، وكذلك في أنها تسلك كمستقبلات للإلكترونات من نوع "B".

كما أن المحاليل المائية لأملح الزئبق المثيلية التي لا تحتوي على أصناف مانحة للإلكترونات قوية إلى الزئبق أعظم من الماء تشتمل على الأيونات المائية $[\text{Me-Hg-OH}_2]^+$ إلى جانب الأنيونات المناسبة كما أن الماء الذي يمتلك خواص منح إلكترونات "B" ضعيفة.

ويكون سهل الاستبدال بليجانادات مثل: الهاليدات، الكبريتيدات، أو الفوسفينات، وأن بعضاً من هذه المركبات يمكن استخلاصه كأملاح بلورية، مثل $\text{Br} [\text{MeHg} \leftarrow \text{PEt}_3]$ ، لكن البعض الآخر يتجزأ بسهولة وبصورة غير متجانسة.

وعلى سبيل المثال، فإن إضافة Ph_3P إلى محلول من الأسيتون لكلوريد الميثا - توليل زئبق تؤدي إلى زيادة كبيرة وفورية في التوصيل الكهربائي متبوعة بنقصان ثابت بالوقت الذي تحدث فيه عملية التفكك غير المتجانسة كما يلي:



وهذا هو الأساس لطريقة مفيدة في تحضير R_2Hg من RHgX بتفاعل ليجانادات من نوع "B" كالسيانيد أو الأيوديد وكذلك PR_3 كما يلي:



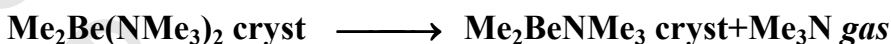
ونجد أن التفاعلات الحادثة بين ثنائي ألكيلات العناصر الأخف للمجموعة الثانية، التي هي من نوع "A" المستقبلية للإلكترونات، وأن القواعد مثل الأثيرات والأمينات الثالثة قد تصبح معقدة بسبب كل من العوامل الفراغية وحرارات التناسق التي هي في بعض الأوقات مشابهة إلى حرارات ضد البلمرة للبوليمرات ذات النقص - الإلكترون.

وتكون التأثيرات الفراغية أكثر وضوحاً في الكيمياء التناسقية ألكيلات البيريليوم من تلك التابعة للمغنيسيوم؛ وذلك بسبب صغر نصف قطره التساهمي، ودليل ذلك عندما تقارن بين Mg-C المساوي إلى 2.16 أنجستروم في $\text{EtMgBr}_2\text{Et}_2\text{O}$ مع Be-C المساوي إلى 1.699 أنجستروم في Bu^t_2Be .

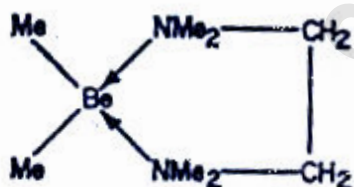
ويكون ثنائي ميثيل البيريليوم معقدًا مستقرًا مع ثلاثي ميثيل الأمين، $\text{Me}_2\text{BeNMe}_3$ ، على الرغم من أن هذا هو مركب يحتوي

على فلز ثلاثي التناسق فقط، لكنه بالإضافة إلى ذلك يمتلك مدار منخفض الطاقة فارغ من مدارات $2p$.

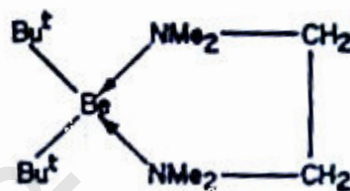
لذلك فعند إضافة جزيئة ثانية من الأمين إليه على الأكثر ثقيلة كما هي الحال في مجموعة البيوتيل الثلاثي فإنه يعطي ناتجاً غير مستقر، $\text{Me}_2\text{Be}(\text{NMe}_3)_2$ ، ضغطه التجزئي يبلغ 23 ملم زئبق بدرجة الصفر المئوي:



والتجزؤ السابق يكون مصحوباً بزيادة محسوسة بالإنتروبي، لكن عزل مجموعة ثنائي مثيل أمينو واحدة من المعقد المخليبي (a) لن ترفع من عدد الدقائق المستقلة ولن تكون مصحوبة بأي تغير ملحوظ بالإنتروبي.



(أ)



(ب)

وليس من الممكن جمع ما يكفيء أربع مجموعات بيوتيل ثالثة ضمن حدود المسافة الترابطية لذرة بيريليوم واحدة؛ لذلك فإن (ب) يعد مركباً لا وجود له بالشكل الملاحظ في أعلاه.

وفي دراسة لطيف ^1H N.M.R. له بدرجات حرارة مختلفة، أظهرت أنه في درجة حرارة المحيط هناك مجموعة NMe_2 واحدة تكون متناسقة بوقت واحد، لكن تلك المجموعة المتناسقة ومجموعة الأمينو الحرّة يغيران موقعيهما بسرعة.

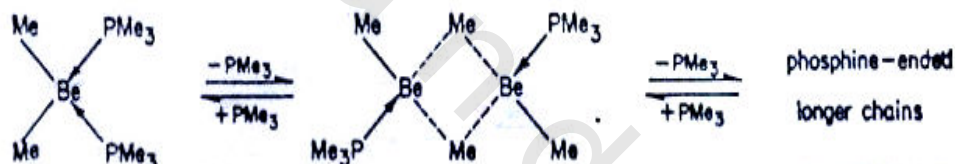
وعند خفض درجة الحرارة فإن معدل التغير والتمييز يصبح واضحاً بين مجموعتي الأمينو المتناسقة والحرّة، وبالمقارنة فإن طيف ^1H N.M.R.

لمركب المغنيسيوم المناظر للمركب (ب) أظهر أنه لا يعتمد على تغير درجة الحرارة، حيث إن ذرة المغنيسيوم من الكبر بحيث يمكنها احتواء المجاميع الأربع بنفس الوقت.

وتتفاعل البوليمرات ذات النقص - الإلكترون في $(\text{Me}_2\text{Be})_x$ و $(\text{Me}_2\text{Mg})_x$ مع القواعد القوية فقط التي بدورها تفقد طاقة كافية مكونة روابط منح - استقبال (إلكترونات)، لتكافئ الطاقة اللازمة لتحطيم البوليمر ذي النقص - الإلكترون.

كما أن ثنائي مثيل البيريليوم، الذي يتطلب حوالي كيلو سعر/ جم. ذرة من البيريليوم لتحطيمه على وحدات مونمرية، يفقد بوليمريته تمامًا عند تفاعله مع أحد الأمينات الثالنية النموذجية أو البيريدين.

أما مع القواعد الأضعف، مثل: Me_2O ، Et_2O ، Et_2S و Me_3P فإن حالات الاتزان المستمرة في استخدام صنف المثل الجسري ، يمكن أن تحصل:



ويكون Me_2Be مونمرياً في المحاليل المخففة لثنائي أثيل الأيثر، وعليه فإن القاعدة تكون في زيادة عظيمة. ويكون ميل مجموعات المثل لتكوين جسور ناقصة - إلكترونياً بين ذرات المغنيسيوم كبير جداً، ويكون لثنائي مثيل المغنيسيوم درجة اقتران تتراوح بين درجة إلى درجتين في ثنائي أثيل الأيثر.

مشيراً إلى وجود حالات اتزان كالتالي كتبت آنفاً للتفاعل $\text{Me}_2\text{Be}/\text{PMe}_3$. إضافة إلى ذلك فإنه يتبلور من الأيثر في درجة حرارة المحيط بدون تناسق مع الأيثر، ويقصد بذلك كبوليمر من Me_2Mg .

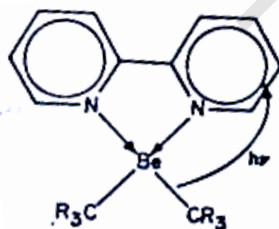
وهناك مجموعات ألكيلية أخرى لها بعض الشئ من الميل الضعيفة لتكوين جسور ناقصة - إلكترونياً، كما أن بعضاً منها يكون معقدات أيثرية متميزة. وتكون ثنائي ألكيلات المغنيسيوم معقدات مونمرية معروفة جيداً مع رباعي مثيل إيثيلين ثنائي أمين، المقابل للمركب في (a).

وتكوّن ألكيلات عناصر المجموعة الثانية معقدات مع القواعد الخلفية غير المتجانسة (heterocyclic) وكثيراً منها ذات ألوان مشرقة، على سبيل المثال، فإن - ثنائي البيريديل يكون المعقد $\text{Me}_2\text{Be bipy}$ الأصفر، $\text{Et}_2\text{Be bipy}$ الأحمر، و $\text{Et}_2\text{Zn.bipy}$ البرتقالي - المحمرّ.

وبصورة مشابهة فإن الأورثو - فينانثرولين يكوّن معقدات ذات لون بنفسجي مع ثنائي ألكيلات المغنيسيوم. تعزى ألوان المعقدات المتكونة بسبب القواعد الهيتروحلقيّة (الحلقيّة غير المتجانسة) في الغالب إلى حالات الانتقال (transitions).

حيث إن إلكترونات يكون منتقلا داخل مدار باي (π) الفارغ الأقل طاقة التابع للنظام الهيتروحلقي. ويعزى اللون الأحمر المألوف لأيون ثنائي البيريديل - الحديدوزي على هذه العمليات، حيث إن إلكترونات يكون منتقلا من الأيون Fe^{2+} معطياً في الحالة المثارة Fe^{3+} .

كما أن في حالة معقدات ألكيل الخارصين، فإن الانتقال الإلكتروني قد يحتمل أن يجعل من غلاف للخارصين غلافاً ممثلاً، لكن في حالة معقدات البيريديوم والمغنيسيوم فإن المصدر الأكثر احتمالاً للإلكترونات هو زوج رابطتي الفلز - كاربون، وإن كل رابطة تصبح من الدرجة 0.75 في الحالة المثارة.



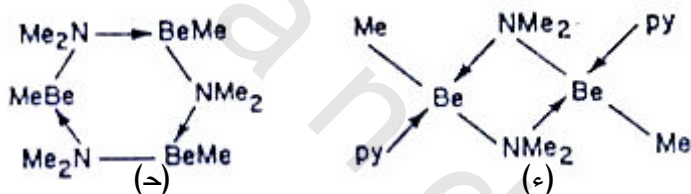
كما أن الامتصاص ينتقل إلى اللون الأحمر عندما تكون هناك مجموعات دافعة - للإلكترونات، وإلى اللون الأزرق عندما تكون هناك مجموعات ساحبة - للإلكترونات، مرتبطة مع الفلز (مثل $\text{Ph}_2\text{Be bipy}$ الذي يكون أصفر شاحباً، و $[p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{Bebipy}$ الذي يكون برتقالياً).

ونجد أن الأمينات الثانوية تلفظ الهيدروكربون بسهولة عند تفاعلها مع الألكيلات R_2M ، ولو أنه يمكن في بعض الأحيان من استخلاص الناتج الوسيط كما يلي:



وفي هذا المجال فإن معقد ثنائي مثيل الأمين البلوري يتجزأ عند انصهاره (44° م).

وللأسباب السابق ذكرها بخصوص مركب الألمنيوم المناظر Me_2AlNMe_2 ، فإن للمركب ثنائي مثيل أمينو مثيل البيريليوم قابلية على الاقتران. ويكون في درجة 50° م على هيئة زجاج بوليمري أو أوليغومري ثم " ينصهر " بين 51 إلى 54° م. ويكون في حالته البخارية أو في المحلول على هيئة ترايمر حلقي (د).



وفي المركب (د) نلاحظ أنه على الرغم من أن جميع ذرات النيتروجين تكون رباعية - التناسق إلا أن ذرات الفلز تكون ثلاثية - التناسق فقط، وعليه فإن مركبات كهذه تمتلك مداراً فارغاً على كل ذرة فلز.

وهذا يسمح بالتفاعل مع جزيئات أخرى لقواعد معينة (وطبعاً إذا سمحت الظروف الفراغية). وهكذا فإن المركب (د) يضيف: إما جزيئة واحدة من البيريدين لكل ذرة بيريليوم مكوناً المركب (هـ)، أو جزيئتين مكوناً $Me(Me_2N)Be py_2$ المونومري.

إن ألكيلات الأمينو $(RMNR_2)_n$ لعناصر المجموعة الثانية، وتلك $(R_2MNR_2)_n$ التابعة لفلزات المجموعة الثالثة تكون قلقة (غير مستقرة) مقترنة بتلك المركبات التابعة للبورون.

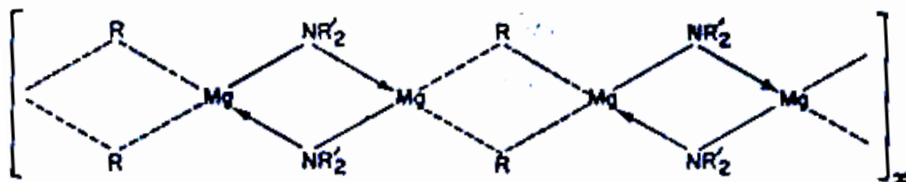
وقد تم تقدير مدى قابليتها على الاقتران بواسطة عوامل الثيرموداينميك بدلا من عوامل الحركية. كما أن التأثيرات الفراغية تبقى هي السائدة. إن الترايمرات الحلقية كالمركب (د) تكون مفضلة على الدايمرات الحاوية على حلقة B_2N_2 رباعية - الأعضاء، كما في المركب (هـ) بسبب التشويه الحاصل في زاوية التكافؤ من 109° إلى ما معدله 90° في الدايمرات.

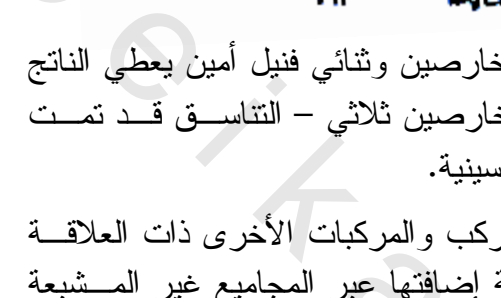
وعلى أية حال، فعندما يزداد حجم كل من R ، R' ، فإن التداخل الفراغي بينهما يصبح أكثر جدية في الترايمرات قبل أن يصبح كذلك في الدايمر المقابل، ثم إن هذه المركبات تنوب على شكل ترايمرات عندما تكون R وبالأخص R' صغيرتين، وتنوب من ناحية أخرى على شكل دايمرات.

وعلى سبيل المثال، فإن جميع ألكيلات ثنائي مثيل أمينو البيريوليوم المعروفة إلى الآن هي ترايمرات، مثل: $(MeBeNMe_2)_3$ ، $(EtBeNMe_2)_3$ ، $(Pr^iBeNMe_2)_3$ و $(PhBeNMe_2)_3$ ، في حين أن مجموعات معوضة أكبر تعطي دايمرات تكون موضحة بالأمثلة: $(MeBeNPh_2)_2$ ، $(MeBeNPr^i)_2$ و $(PhBeNPh_2)_2$.

إن الميل الشديد لمجاميع الألكيل المربوطة مع المغنيسيوم لتكوين جسور بين ذرات المغنيسيوم التي تم ذكرها سابقاً، والتي قد تؤدي إلى اقتران $RMgNR'_2$ مكونة بوليمرات. وعلى سبيل المثال، فإن Pr^i_2Mg يلفظ C_3H_8 عند تفاعله مع Ph_2NH في الأثير، معطياً $Pr^i(Ph_2N)Mg(OEt_2)_2$. الذي يفقد الأثير بسهولة مكوناً بوليمر غير ذائب.

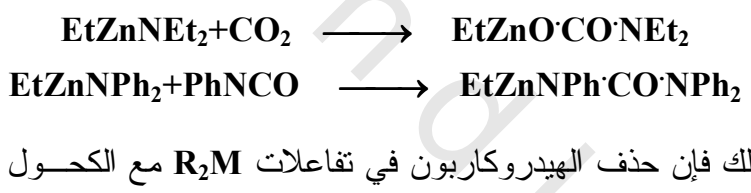
حيث إن البلمرة سوف تتكاثر بواسطة كل من ذرات النيتروجين ومجاميع الأيزوبروبيل.



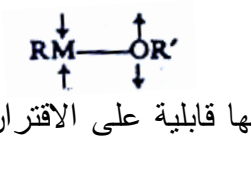


ب. والمركبات الأخرى
إضافتها عبر المجاميع

في هذا المركب Zn-N
من حيث سهولة إ
ما يلي:



وكذلك فإن حذف
نواتج إذا كانت مونمر
متوفرين على الوحدة



وبالطبع
الحلقة كما في



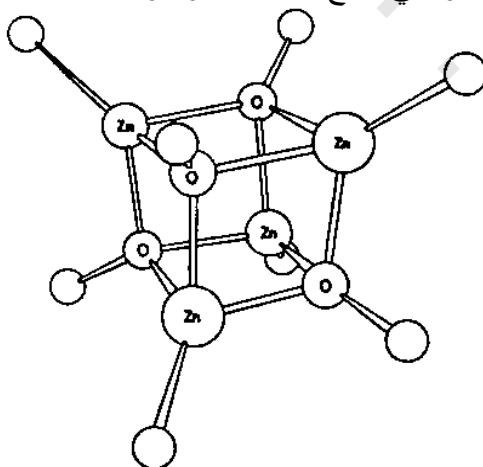
يكون مستعملا وبرغم ذلك يبقى الفلز ثلاثي - التناسق. وهناك قليل من أمثلة الكوكسيدات الفلز الأكليلية الترايمرية تكون معروفة، مثل: $(EtBeOCeEt_3)_3$ ، $(Bu^nMgOPr^i)_3$ ، $(EtZnOCHPh_2)_3$ ، $(PhHgOMe)_3$.

ولكن التترامرات تكون على غير المتوقع أكثر توفراً. إن الكوكسيدات الألكيل التترامرية تشتمل على $(MeBeOR)_4$ ، R ، Me ، $(EtMgOBu^t)_4$ ، $(Pr^iMgOPr^i)_4$ ، $(MeZnOMe)_4$ ، Bu^t ، Pr^i ، Pr^n ، Et ، $(MeCdOPr^i)_4$ ، $(MeZnOBu^t)_4$.

وإن التترامر يكون هو الأقل درجة في الاقتران جاعلا كلا من الفلز والأوكسجين في حالة رباعية - التناسق وإن التركيب العالي التناظر لميثوكسيد الخارصين الميثيلي التترامري قد تم تحديده بواسطة حيودات الأشعة السينية.

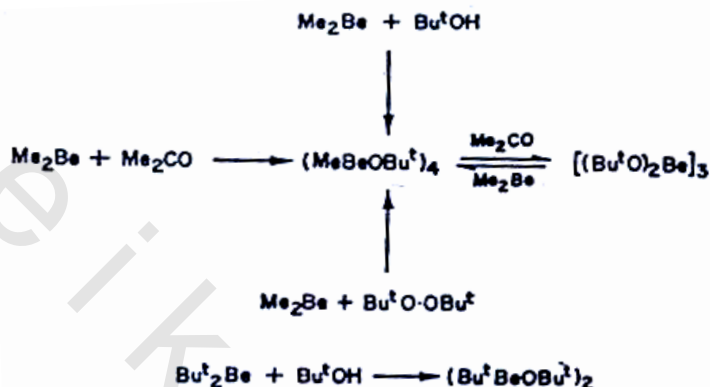
ويتجزء ميثوكسيد الخارصين الميثيلي نفسه بصورة غير متجانسة وببطء في المحلول مكوناً ثنائي مثيل الخارصين الحرّ وأصنافاً ذائبة غنية بالميثوكسي، لكن كل من $(MeZnOBu^t)_4$ ، $(MeZnOPr^i)_4$ ، يكونان خاليان من هذا التعقيد.

وبالنظر العميق يمكن أن نلاحظ أن مجموعات الكوكسيد R' في البيرامر $(RMOR)_4$ يجب أن تكون في الموقع التركيبي سيس للمجموعة الواحدة بالنسبة للأخرى. وإذا كانت هذه المجاميع ومجموعة R كبيرة بصورة كافية، فإن التداخل الفراغي يمنع تكوين التترامرات.

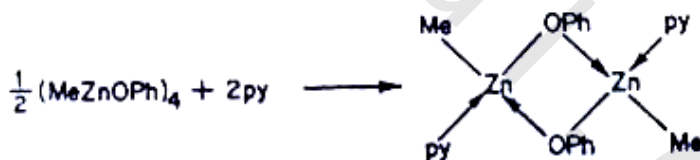


التركيب البلوري لتترامر ميثوكسيد الخارصين الميثيلي

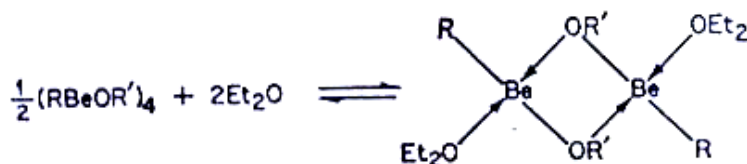
إن الدايمرات هي التي تنتج من حيث إن مجموعات R' يمكن أن تأخذ الشكل المستوي أو التركيب ترانز. وعلى سبيل المثال، فعندما يكون ثلاثي بيوتوكسيد البيريليوم المثلي تترامرياً، فإن ثلاثي - بيوتوكسيد البيريليوم البيوتيلي - الثلاثي يكون دايمرياً كما يلي:



ونجد أن تكوين روابط ثنائية - التناسق بواسطة الأوكسجين يعد غير مألوف، ولن يكون مدهشاً إذا كان الزوج الإلكتروني الثاني في مركبات كهذه معتدلاً في سهولة استبداله بقواعد أخرى. وعلى سبيل المثال التترامر $(\text{MeZnOPh})_4$ ينشق بواسطة البيريدين إلى ما يلي:



وبصورة مشابهة فإن الكوكسيدات البيريليوم الألكيلية النموذجية تتفاعل عكسياً مع الأثير كما يلي:



وعلى سبيل المثال، فإن المركب MeBeOBu^t يكون تترامرياً تقريباً عندما يكون في محلول أثيري مركز، بينما يكون دايمرياً في المحلول الأثيري المخفف. وفي هذا المجال تستحق الكوكسيدات المغنيسيوم الألكيلية بعض الملاحظات خصوصاً أنها تظهر على شكل نواتج وسطية في تفاعلات كواشف جرينيارد مع مركبات الكربونيل.

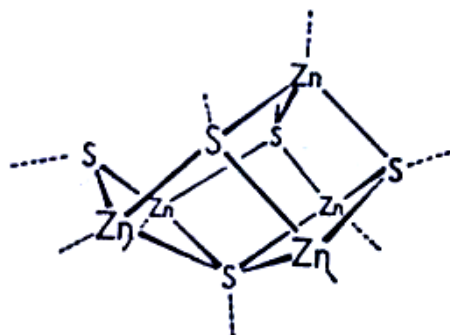
وتلك التي تم اختبارها في محلول أثيري تمتلك درجات اقتران تتراوح بين اثنين إلى أربعة. ويُعد كل من المركبين MeMgOBu^t و EtMgOEt تترامرين حتى في المحلول المخفف، كما يوجد المركب الأكثر إعاقة فراغية EtMgOCeEt_3 على شكل دايمر.

وبيناً من قبل أن الدرجة الرابعة هي أقل درجة للاقتران في المركب RMOR' جاعلة كلا من الفلز والأوكسجين رباعياً التناسق في غياب المذيبات مانحة الإلكترونات.

كذلك فإن درجات الاقتران الأعلى هي أيضاً ممكنة، لكنها سوف تكون أقل تفضيلاً بسبب عامل الإنتروبي. كما أن العديد من الكوكسيدات المغنيسيوم الألكيلية معروف عنها أنها تقترب بـ 6 إلى 8 طيات.

وتنقود التفاعلات بين R_2M والثايولات $\text{R}'\text{SH}$ إلى أصناف مقترنة من $(\text{RMSR}')_n$ ؛ لذلك فإن كثيراً من هذه الأصناف تكون بشكل تترامرات، مثل: $(\text{EtBeSEt})_4$ ، $(\text{EtMgSBu}^t)_4$ ، كما تحدث أحياناً درجات عالية من الاقتران، حيث إن أحد الأمثلة الأكثر أهمية هو البيتامر $(\text{RZnSBu}^t)_5$ ، $\text{Me} = \text{R}$ أو Et .

ونجد أن المركب المثيلي الذي تم تقدير تركيبه، يحتوي على كبريت ثلاثي -، رباعي - وخماسي - التناسق، وأن محيط الأخير يعد محيطاً فريداً بالنسبة لهذا المركب كما في الشكل التالي. وكما هو متوقع فإن جميع ذرات الخارصين تكون رباعية التناسق. كما أن مركب الأيزوبروبيل MeZnSPr^i يكون على شكل أو كتامر في حالته البلورية، وبتكوين قفصي (Cage) متناظر:



هيكل المركب $(\text{MeZnSBu})_5$ وقد حذفت ذرات الكربون منه، ولكن الخطوط المقطعة تبين الاتجاهات حيث تواجد المجاميع

رابعاً: الفلزات القلوية (The alkali metals):

إن السلاسل $\text{R}_3\text{B-L}$, R_2BL_2 (من حيث إن L هي عبارة عن قاعدة كالأيثر أو الأمين الثلاثي) لا تكون مكتملة بالنوع RLiL_3 ، كما إن المعقدات RNaL_3 ما تزال معروفة بصورة أقل.

وليس هناك دليل على وجود أي من معقدات الصوديوم أو البوتاسيوم العضوية فيما عدا تلك المعقدات التي تمتلك تراكيب أيونية التي تحتوي على أيونات لفلز قلوي متناسق مع قواعد معينة بنفس السلوك كما لو تذاب بالماء في المحاليل المائية.

ونجد أن ذرة الليثيوم في المعقدات المفترضة RLiL_3 سوف تكون حاملة لشحنة سالبة عالية جداً، وأن الجزيئة سوف تكون في حالة تضارب مع مبدأ الإلكترونات المتعادلة. إن معقدات رباعي مثيل إيثيلين ثنائي أمين (TMED) لبيوتيل الليثيوم وبعض مركبات الليثيوم العضوية الأخرى تم ذكرها مقدماً في علاقتها مع تفاعلات الفلزية (metalation).

إن تأثير تكوين رابطتي Li-N التناسقيتين هو في جعل ذرة الكربون المرتبطة إلى الليثيوم ذات خواص نيوكليوفيلية عالية جداً. وهناك ناحية واحدة حيث إن تكوين معقدات للمركب RLi تشابه تكوين المعقدات للمركب R_2Mg .

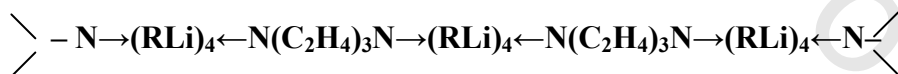
إن مجموعات الألكيل التي تكوّن جسورًا كهذه ذات نقص - إلكتروني قوي بين ذرات المغنيسيوم هي تلك التي يمكنها أن توجد صحبة جزيئات مانحة للإلكترونات. وأمثلة على درجة اقتران المركب Me_2Mg التي تتراوح بين درجة إلى درجتين في الأيثر قد تم مناقشتها مبكرًا.

وبصورة مشابهة هناك دليل على أن الجسور الألكيلية (ذات النقص الإلكتروني) بين ذرات الليثيوم يمكن أن تنكسر فقط عندما يتوفر شرطان هما: (1) المجموعة العضوية R تكون أنيوناً مستقرًا ذا خصوصية معينة (2) الألكيل RLi يتفاعل مع قاعدة مخليبية قوية.

وتذوب مركبات مثل PhCH_2Li , Ph_3CLi في الأيثر مكونة كاتيونات ليثيوم متذبذبة وأنيونات بنزلي أو من نوع - البنزلي مستقرة. وقد تم ملاحظة بنزلي الليثيوم على أنه مونمرًا في رباعي هيدروفيوران. كما أن الشرط الثاني (2) يكون قد توفر في معقدات TMED .

وتحتفظ معظم ألكيلات الليثيوم ببعض التكتل $(\text{RLi})_n$ ذي النقص - الإلكتروني، وإن ثلاثي أثيلين ثنائي أمين الذي هو ليس بقاعدة مخليبية ، يكون سلسلة من المعقدات مع ألكيلات الليثيوم. وهذه المعقدات تمتلك التركيب $(\text{RLi})_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}(\text{RLi})_2$ ، لكنها تختلف بشدة عن معقدات TMED من حيث ضالة ذوبانها في الهيدروكربونات، فمعقدات TMED تكون ذائبة جدًا.

وقد تم بعقلانية عالية وضع الاقتراح، بأن معقدات ثلاثي إيثيلين ثنائي أمين تكون في حالتها البلورية على هيئة بوليمرات، مستبقية الوحدات $(\text{RLi})_4$ كما يلي:



وتمتلك هذه المعقدات فعالية كاربانيونية قوية شبيهة بفعالية المعقد $\text{RLi}(\text{TMED})$ ، كما أن تراكيبها البلورية سوف ترقب ببالغ الأهمية.

وهناك دليل أيضًا على أنه بإمكان الأوكسجين في الكوكسيدات الليثيوم من أن تتعقد مع ألكيلات الليثيوم. إن كلا من قوة منح الإلكترونات القوية

لأوكسجين مجموعة الكوكسي وحقيقة كون- بيوتوكسيد الليثيوم العادي ذائب في
المحاليل الهيدروكاربونية الخاصة ببيوتيل الليثيوم العادي
قد تم ذكرها من قبل.

* * *

" الأسئلة "

- 1- تكلم بالتفصيل عن المركبات العضوية الفلزية للألمونيوم.
- 2- اشرح التفاعلات التالية شرحًا وافياً:
أ- ألكيلات الألمونيوم ومركبات الكربونيل.
ب- Et_3Al مع Et_2CO .
ج- فنيلة البنزالدهايد مع ثلاثي فنييل الألمونيوم.
د- تفاعل الصوديوم مع ثلاثي أثيل الألمونيوم.
- 3- اشرح شرحًا وافياً المركبات العضوية الفلزية لفلزات المجموعة الثانية.
- 4- اكتب مذكرة علمية وافية عن سلسلة ثنائي الميثلات لكل من: Hg ، Cd ، Zn .
- 5- اشرح شرحًا وافياً التفاعل بين ثنائي ميثيل البريليوم مع ثلاثي ميثيل الأمين.
- 6- اذكر مع الشرح جميع الكيالات ثنائي ميثيل أمينو البريليوم.
- 7- تكلم بالتفصيل عن المركبات العضوية الفلزية للليثيوم.

* * *