الباب الثاني
"الروابط في المركبات العضوية الفلزية"

1- التفاعل بين الفلز ومركب هالوجين عضوي:

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

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

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

ولقد تبين أن القوة الدافعة الرئيسية لهذه التفاعلات هي عمومًا التكوين الإكسوثيرمي القوي لهاليد الفلز، وهذا الشيء مُلفت للنظر خصوصًا بالنسبة

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

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

كما أن قوة الروابط **M–C** في العناصر (ب) تنحدر بحده عند الانتقال من عناصر الدورة الطويلة الثانية مثل **Sn** ، **Sb** إلى عناصر الدورة الطويلة الثالثة مثل **Pb** ، **Bi**.

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

ووجد أن حرارات التفاعل المحسوبة لهاليدات المثيل المتفاعلة مع الفلزات تقترح بأن **CH_3F** يجب أن يتفاعل إكسوثيرميًّا أكثر من الهاليدات الأخرى. أما من الناحية العملية فقد وجد أن فلوريد المثيل يتفاعل بصعوبة بالغة جدًّا.

وعلى الرغم من أن الميكانيكية التفصيلية لمهاجمة هاليد المثيل للفلز تتغير عادة بتغير الفلز المعني، فإن طاقة التنشيط تعزى دائمًا تقريبًا إلى قوة الرابطة كربون – هالوجين التي تنكسر.

كما أن طاقات الرابطة كربون – هالوجين تنحدر من **C–F** (**105** تقريبًا)، **C–Cl** (**79** تقريبًا)، **C–Br** (**66** تقريبًا) إلى **C–I** (**57** كيلو سعرة / مول تقريبًا).

بينما معدل السرعات للهاليدات العضوية للفلزات ترتفع عادة كما يأتي: **RI** $\overleftarrow{\mathbf{RB}}$**r > RCl >> RF** . ويعد هذا مثالا آخر للتفاعلات التي هي ثيرموداينميكيًا مناسبة جدًا، ولكنه مسيطر عليها بواسطة عوامل الحركة.

2- تطبيقات تفاعل الفلزات والهاليدات العضوية:

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

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

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

$$\mathbf{RX + Mg = RMgX}$$

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

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

كذلك يمكن الحصول علي حصيلة منخفضة من ناتج بروميد المغنسيوم ثالثي – البيوتيل . ونجد أن فلوريدات الألكيل تتفاعل ببطء شديد؛ لذلك لا تكون مواد مناسبة في تحضير كواشف جرينيارد **RMgF** منها.

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

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

$$Si + 2\ RCl = R_2SiCl_2\ (R = \text{ألكيل أو أريل})$$

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

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

$$4MeI + 2As = Me_4\ As^+\ I^-\ + AsI_3$$

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

$$3MeBr = 2AS = MeAsBr_2 + Me_2AsBr$$

3– تحضير نواتج عضوية فلزية بطريقة السبيكة :

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

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

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

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

$$2Hg(I) + 2MeBr(I) = Me_2Hg(I) + HgBr_2(s) \qquad \Delta H=0 \text{ kcal/mole}$$
$$HgBr_2(s) + 2Na(s) = Hg(I) + 2NaBr(s) \qquad \Delta H= 132 \text{ kcal/mole}$$

$$Hg(I)+2MeBr(I)+2Na(s)=Me_2Hg(I)+2NaBr(s) \quad \Delta H = 132 \text{ kcal/mole}$$

ونجد أن طريقة السبيكة قد استعملت لتحضّير رباعي مثيل ورباعي أثيل الرصاص صناعيًّا، كمواد مضافة إلى البترول لمنع الفرقعة. وتعد هذه طريقـــة صناعية لتحضير نواتج عضوية فلزية بكميات كبيرة كما يلي:

$$4EtCl + 4NaPb = Et_4Pb + 3Pb + 4NaCl$$

وبطريقة مشابهة فإن ثلاثي أريلات البزموث قد حـــضّرها لأول مـــرة العالم " ميخائيل" بتفاعل مسحوق سبيكة البزموث – صوديوم مع هاليدات ألاريل كما يلي:

$$3ArX + Na_3Bi = Ar_3Bi + 3NaX$$

وعندما يحدث تفاعل بين فلز ومركب عضوي فلزي لفلز آخر يكـــون النـــاتج كما يلي :

$$M + RM' = M' + RM$$

ونجد أن هذه الطريقة تعتمد على الفرق بين الطاقات الحرة لتكوين كـــل من الصنفين **RM′** ، **RM** ؛ ولأن قيم $\Delta G°$ للمركبات العضوية الفلزية متوفرة في حالات قليلة جدًّا، فإن $\Delta H°$ (حرارات التكوين) سوف تستعمل لتدل علـــى الإمكانية الثيرموداينميكية لتفاعلات من هذا النوع .

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

النـــوع؛ لأن هـــذه المركبـــات قـــد وجـــدت بـــين العناصـــر (ب) الثقيلـــة **(Bi ، Pb ، Ti ، Hg)** .

ومن هذه المركبات التي هي مستقرة تجاه الأكسدة وبالإمكـــان تحـــضيرها بسهولة علمًا بأنها سامة هي مركبات الزئبق العضوية، حيث لهـــا اســـتعمالات واسعة جدًّا. ولنأخذ بعين الاعتبار حرارات التفاعل بين ثنائي مثيـــل الزئبـــق، والخارصين، والكادميوم كما يلي:

(i) $Zn(s) + Me_2Hg(I) = Me_2Zn(I) + Hg(I)$ $\Delta H = -8$ kcal/mole

(ii) $Cd(s) + Me_2Hg(I) = Me_2Cd(I) + Hg(I)$ $\Delta H = +2.7$ kcal/mole

ويتضح مما سبق أن تفاعـــل الخارصـــين يمـــضي بـــصورة تامـــة إلـــى حد الاكتمال، في حين أن مزيجًـــا متوازنًـــا يلاحـــظ فـــي حالـــة الكـــادميوم. وعليه فإنه لا ينضج بالتعامل مع مركبـــات الكـــادميوم العـــضوية المتطـــايرة في جهاز تفريغ يحتوي علـــى الزئبـــق، خـــشية مـــن حـــدوث التفاعـــل **(ii)** بالاتجاه العكسي.

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

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

$P(white) + Ph_3Bi(c) = Bi(s) + Ph_3P(c)$ … $\Delta H = -58$ kcal/mole

$As(s) + Ph_3Bi(c) = Bi(s) + Ph_3As(c)$… $\Delta H = -42.2$ kcal/mole

$Sb(s) + Ph_3Bi(c) = Bi(s) + Ph_3Sb(c)$… $\Delta H = -33.6$ kcal/mole

ويجب ملاحظة أن حرارة تكوين المركب العضوي للعنصر هـــي العامـــل المسيطر. وأن ترتيب الإزاحة لعنصر بآخر في مثل هذه التفاعلات كـــان فـــي الماضي غالبًا ما يعزى إلى السلاسل الكيميائية الكهربائية.

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

وكما لاحظنا فإنه عند أخذ اللافلزات وأشباه الفلزات مثل **P** ، **As** ، **Sb**، **Bi** بعين الاعتبار فإن من المستحسن – وذو معنى أكثر – أن نأخذ $\Delta H_f°$ بعين الاعتبار فضلا عن أي موقع في السلاسل الكهروكيميائية.

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

$$Pb_4Sn + 2Na \xrightarrow[NH_3]{liq.} Ph_3SnNa + NaPh$$ (يهاجم المذيب)

$$Ph_3P + 2Na \xrightarrow{THF} Ph_2PNa + NaPh$$

4- تفاعلات المركبات العضوية الفلزية مع هاليدات الفلز:

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

$$RM + M'X = RM' + MX$$

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

وهنا فإن الاختلافات بين حرارات تكوين الكلوريدات والمثيلات لنفس العنصر، $\Delta H_f° (MCl_n) - \Delta H_f° (MMe_n)$ قد رسمت بيانيًّا مع العدد الذري لعدد من العناصر (ب). ونلاحظ أنه عند الاتجاه إلى أسفل المجموعة الرابعة (ب) (**C** إلى **Sn**) أو المجموعة الخامسة (ب) (**N** إلى **Bi**)، فإن الكلوريد يصبح مفضل تصاعديًّا نسبة للمثيل.

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

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

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

$$2RMgX + CdCl_2 = R_2Cd + 2MgXCl$$

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

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

$$EtMgCl \xleftarrow[ether]{EtLi} TiCl_3 \xrightarrow[ether]{EtMgCl} Et_2TiCl$$

وبصورة مشابهة فإن $(Et_3P)_2PtB_2$ يعطي مشتق ثنائي المثيل $(Et_3P)_2-PtMe_2$ عند معاملته مع ميثيل الليثيوم في حين يعطي كاشف جرينيارد معقد أحادي المثيل فقط $(Et_3P)_2PtMeBr$.

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

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

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

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

5- إدخال الأوليفينات والأستلينات بين روابط فلز – هيدروجين:

إن هذه التفاعلات يمكن تمثيلها بالمعادلة العامة التالية:

$$M-H + \diagdown C=C \diagup \rightleftharpoons M-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H$$

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

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

البورون والألمنيوم (Boron and Aluminum):

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

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

إن وظيفة الأيثرات غير واضحة؛ فقد تعمل على تحفيز بعض التفاعلات في حين ليس لها دور أساسي في حالات أخرى. وإن الإضافة المماثلة لروابط **Ga–H** إلى الأوليفينات قد تم توضيحها حديثًا. وعلى سبيل المثال: فإن Et_2GaH يضيف **1 – ديكين** ليعطي $Et_2GaC_{10}H_{21}$ وكذلك فإن الدايمر $(GaHCl_2)_2$ يضيف الأوليفينات وخاصة طرفية الرابطة المزدوجة.

$$(HGaCl_2)_2 + RCH = CH_2 \xrightarrow[\text{room tamp}]{\text{ether}} (RCH_2CH_2GaCl_2)_2$$

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

6- إضافة هيدريدات عناصر المجموعة الرابعة إلى الأوليفينات:

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

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

البنفسجية، أو أن يحفز التفاعل بواسطة البيروكسيدات مثلاً أو بعض الأمـــلاح الفلزية، أو أمينات ثالثية.

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

$$Bu_3GeH + H_2C = CHCN \longrightarrow Bu_3GeCH_2CH_2CN$$

كما أن هيدريد ثلاثي نورمال – بيوتيل الرصاص يعد فعالا إلى درجـــة بحيث يضاف بسرعة إلى الأوليفينات والأستيلينات في محلول أيثـــري وبـــدون استعمال محفز وحتى في درجة الصفر المئوي، مثل ما يلي:

$$Bu_3PbH + PhC \equiv CH \longrightarrow trans - PhCH = CHPbBu_3$$

الهدرجـــــة السيليكونيـــــة:

إن إضافة الروابط **Si–H** إلى الأوليفينات والأستيلينات لها أهمية صـــناعية في إنتاج مواد وسطية للصناعات السيليكونية.

$$X_3SiH + H_2C = CHY \longrightarrow X_3SiCH_2CH_2Y$$

$$X_3SiH + HC \equiv CH \longrightarrow X_3SiCH=CH_2 \longrightarrow X_3SiCH_2CH_2SiX_3$$

وقد تحدث الإضافة بواسطة التفاعل الحراري تحت ضغط معـــين، لكنهـــا تحدث بصورة أفضل عند تشعيع المواد بالأشعة فوق البنفـــسجية أو تحفيزهـــا بإضافة محفز.

كما أن التفاعلات الحرارية، الضوئية، أو المحفزة بواســـطة البيروكـــسيد تتضمن ميكانيكيات سلسلة الجذر – الحر. وهذه الجذور تنتج في البدايـــة مـــن هيدريد السيليكون كما يلي:

$$X_3SiH \xrightarrow{h\nu} X_3Si^{\cdot} + H^{\cdot}$$

والتي تضاف بعدئذ إلى الأوليفين بطرق مختلفة كما يلي:

$$Cl_3Si^{\cdot} + H_2C = CH_2 \longrightarrow Cl_3SiCH_2C^{\cdot}H_2 \longrightarrow Cl_3SiCH_2CH_2C^{\cdot}H_2$$

$HSiCl_3$ ↙ ↘ $R^{\cdot}$

$l_3SiCH_2CH_3 + {}^{\cdot}SiCl_3$ — تحول السلسة

$Cl_3SiCH_2CH_2R$ — انتهاء السلسلة

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

إن عمليات التحفيز بواسطة أملاح فلز انتقالي، مثل H_2PtCl_6 ، $PtCl_2]_2$ **(Cyclohexene)]**، ربما تستخدم معقد أوليفيني للبلاتين (ثنائي التكافؤ) ونواتج وسطية تحتوي على الروابط **Pt–Si** التساهمية.

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

إن إضافة هيدريدات الفلز إلى روابط كربون – كربون المزدوجة أو الثلاثية هي حالة خاصة لنوع عام جدًّا من التفاعل الذي يتضمن إضافة الأصناف **A–B** إلى نظام غير مشبع **X = Y** (أو **X ≡ Y**) كما يلي:

$$A - B + X = Y \longrightarrow A - X - Y - B$$

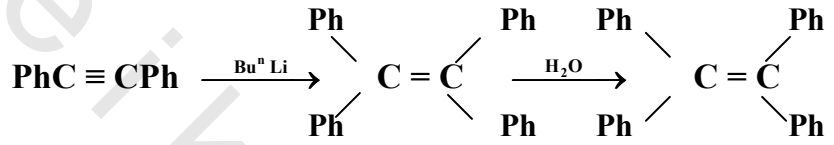
وهنا نناقش أمثلة لهذا النوع العام الذي يتضمن إضافة الروابط بين الفلزات وعناصر فيما عدا الهيدروجين (**A** = فلز ، **−C = B** ، **−N** ، **−P** ، **−O** ، **−Hal** ، **−Metal** ، إلخ)، إلى الأوليفينات والأستيلينات.

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

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

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

وهكذا فإن بيوتيل الليثيوم يضاف إلى ثنائي فنيل الأستيلين باستعمال الأيثر الإثيلي وليس البنتان كمذيب. وإن ترانس – بيوتيل الستيلين – **(trans burtylstilbene)** قد يستخلص بعد التحلل المائي، مبيناً بأن إضافة السيس هي التي تحدث:



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

$$Bu^nLi + H_2C = CH_2 \longrightarrow Bu^nCH_2 - CH_2Li$$

$$\xrightarrow{nH_2C=CH_2} Bu^n(CH_2CH_2)_{n+1}Li$$

كذلك فإن البلمرة (البلمرة المنخفضة) **(telomerisation)** تحدث للإثيلين مع ثلاثي إثيل الألمنيوم. كما إن كواشف جرينيارد خلافًا للمركبات العضوية لليثيوم وللألمنيوم لا تضاف عادة إلى الأوليفينات أو الأستيلينات.

وأيضًا إن إضافة **M – N** ، **M – P** ، **M – O** و **M – M** إلى الأوليفينات والأستيلينات قد تحدث في بعض الأحيان، خصوصًا عندما تكون هذه الروابط ضعيفة، كما هو الحال مع العناصر الأثقل مثل **Sn** و **Pb** . وإن تفاعلات من هذا النوع تعد مناسبة عندما يكون الأوليفين

أو الأستيلين حاملاً لمجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات مثل **–COOMe** أو **–CN** .

$$Et_3Sn - OMe + H_2C = C = O \longrightarrow Et_3Sn - CH_2C(=O)OMe$$

(محفز بواسطة مصادر للجذر الحر)

$$Ph_3Sn - PPh_2 + PhCH = CH_2 \longrightarrow Ph_3SnCH_2CH(PPh_2) - Ph$$

$$Me_3Sn - SnMe_3 + C_2F_4 \longrightarrow MeSnCF_2CF_2SnMe_3$$

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

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

(أ) مركبات الدايزو الأليفاتية:

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

$$SiCl_4 + CH_2N_2 \xrightarrow[ether]{-50°C} Cl_3SiCH_2Cl + N_2$$

$$Me_2SnCl_2 + CH_2N_2 \xrightarrow{ether} Me_2Sn(Cl)CH_2Cl + N_2$$

$$HgCl_2 + CH_2N_2 \longrightarrow ClCH_2HgCl \xrightarrow{CH_2N_2} ClCH_2HgCH_2Cl$$

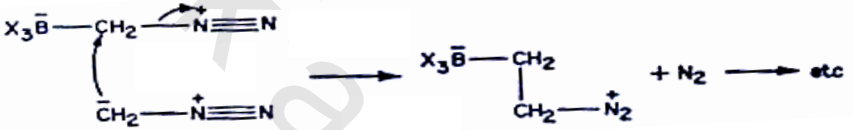
$$R_3SnH + N_2CHCOOEt \longrightarrow R_3SnCH_2COOEt + N_2$$

إن عملية استبدال كل المجاميع **M – Cl** غالباً ما تكون صعبة أو مستحيلة. وحينما تكون المادة الداخلة في التفاعل مستقبلة قوية لزوج

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

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

وهذه متبوعة بخطوات سريعة لاحقة وذلك بحذف النيتروجين وعملية البلمرة:



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

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

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

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

$$PhN_2X + As(OH)_3 \xrightarrow[\text{aq. acetone}]{\text{alkaline}} PhAsO(OH)_2 + N_2 + HX$$

$$PhN_2X + Sb(OH)_3 \xrightarrow[\text{aq. acetone}]{\text{alkaline}} PhSbO(OH)_2 + N_2 + HX$$

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

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

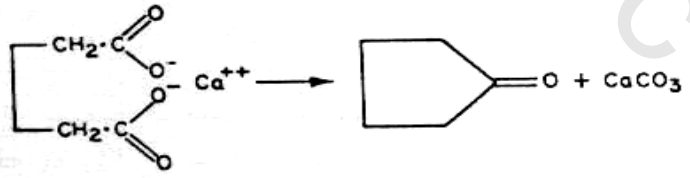
$$[PhN_2]^+[HgI_3]^- + 2Cu \longrightarrow PhHgI + N_2 + 2CuI$$

$$2PhN_2Cl + SnCl_4 \longrightarrow [PhN_2]_2^+[SnCl_6]^-$$

$$\xrightarrow{2Zn} Ph_2SnCl_2 + 2N_2 + 2ZnCl_2$$

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

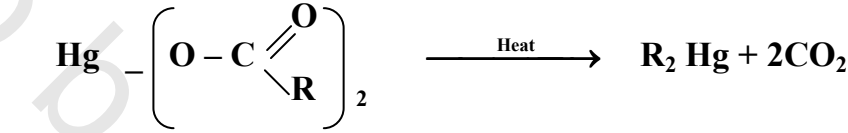
كما هو معروف جيدًا، فإن عملية سحب مجموعة الكاربوكسيل من أملاح الكالسيوم أو الباريوم للأحماض الأليفاتية تؤدي إلى تكوين الكيتونات ، كما يلي:



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

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

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

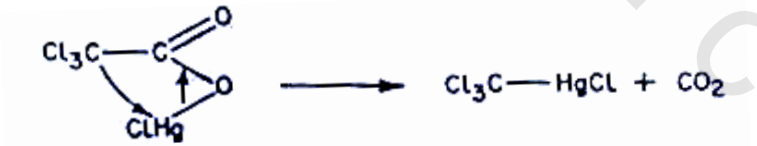


إن تبايناً في تأثير الحرارة على بنزوات الزئبق يحدث عندما يكون التعويض على الحلقة الأروماتية في الموقع أورثو بالنسبة لمجموعة الكاربوكسيل؛ لذلك فإن ثلاثي كلورواسيتات الزئبق يفقد مجموعة الكاربوكسيل من السرعة بمكان بحيث لم يتم استخلاصه كمركب حتى الآن.

وإن بس (ثلاثي كلورومثيل) الزئبق تم الحصول عليه بحصيلة جيدة من تفاعل ثلاثي كلورواسيتات الصوديوم مع هاليدات الزئبق باستعمال مزيج من الإثيلين جلايكول والأيثر المثيلي كمذيب:

$$2Cl_3C.CO_2Na + HgCl_2 = (Cl_3C)2Hg + 2NaCl + 2CO_2$$

وعلى فرض أن التفاعل يستخدم الناتج الوسطي **(A)**:



(A)

وبصورة مشابهة فإن بعض أملاح ثلاثي فنيل – الرصاص للأحماض العضوية الحاوية على مجموعات معوضة ساحبة للإلكترونات تفقد مجموعة الكاربوكسيل عند تسخينها إلى درجة حوالي **160°**م تحت ضغط منخفض، مثل:

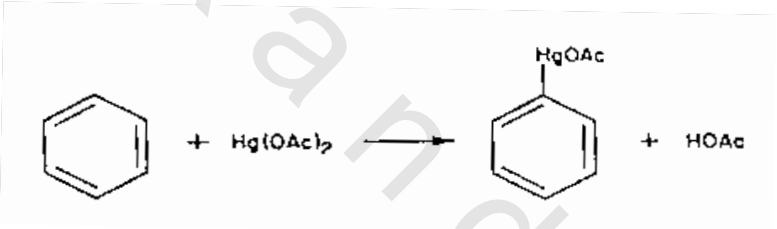
$$Ph_3PbOCOCH_2CO2Et \longrightarrow Ph_3PbCH_2CO2Et + CO_2$$

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

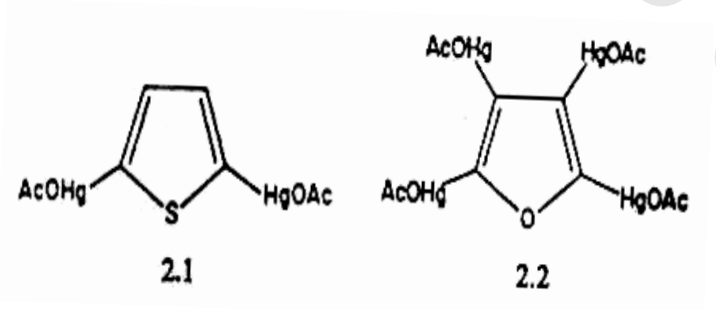
$$Bu^n{}_3Sn - O - CHO \xrightarrow[10\ mm]{170^\circ C} Bu^n{}_3SnH + CO_2$$

10- تفاعل المركبات الأورماتية مع الزئبق:

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



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



2.1 2.2

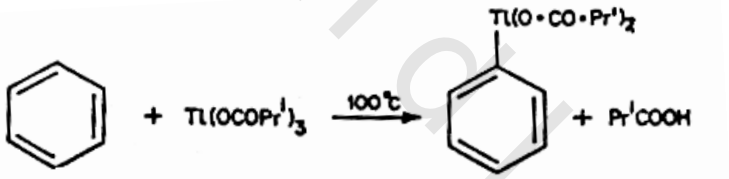
وإن أفضلية زئبقة الثايوفين تتضمن طريقة جيدة لإزاحته من البنزين التجاري. كما أن الدراسات الحركية لزئبقة المركبات الأروماتية تبين أن التفاعل هو تفاعل من المرتبة الأولى في كل من المركب الأروماتي وفي خلات الزئبق.

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

وهذا التفاعل يكون محفزًا بواسطة أحماض قوية، ضعيفة التناسق (مثل $HClO_4$)، وإن عملية إضافة الحامض تساهم في التحفيز إلى درجة بحيث تكون النسبة المولية من $Hg(OAc)_2 : HClO_4 = 1 : 1$، مقترحة بذلك تكوين معقداً بنسبة **1 : 1** ، معتدل الاستقرارية كما يلي:

$$HClO_4 + Hg(OAc)_2 \longrightarrow [HgOAc]^+[ClO_4]^- + HOAc$$

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



11- تفاعل الأوليفينات والأستيلينات مع الزئبق:

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

$HOCH_2CH_2HgCl$ **(A)**

$O(CH_2CH_2\,HgCl)_2$ **(B)**

وثابت الاتزان للتفاعل التالي:

$$H_2O + HgCl_2 + C_2H_4 = CHgCH_2CH_2OH + HCl$$

يكون كما يلي:

$$K = \frac{[CHgCH_2CH_2OH][HCl]}{[HgCl_2][C_2H_4]} = 3.0 \text{ at } 25°C. \text{ The}$$

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

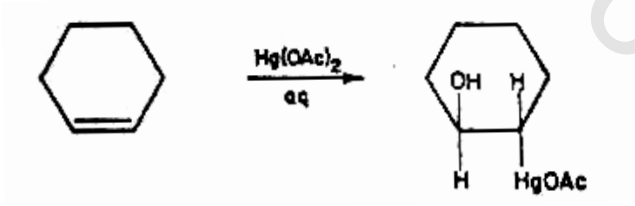
وعلى أية حال فإن بعضًا من تفاعلاته هي ليست نموذجية لألكيلات الزئبق. وعلى سبيل المثال؛ فإن الأحماض المعدنية تحرر الأوليفين بسهولة أفضل من أن تنتج الكحول، مثل:

$$HOCH_2CH_2HgCl + 5\%aqHCl \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + HgCl_2\ H_2O$$

على خلاف التفاعل:

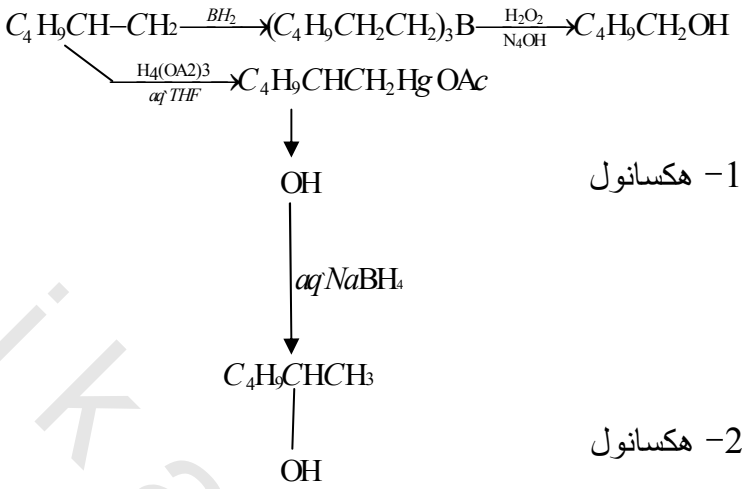
$$(C_6H_5)_2Hg + HCl = C_6H_6 + C_6H_5HgCl.$$

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



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

فإنه بالإمكان استعمال الهدرجة البورونية ماكونيكوف. والتفاعلان الآتيان للـ **1** – هكسين في أدناه هما للمقارنة:



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

كما أن مركبات عديدة قد تم الحصول عليها بواسطة تفاعل الأستيلينات مع محاليل أملاح الزئبق. وهكذا فإن مشتقات بلورية من **RC ≡ C – Hg – C ≡ CR** قد حصل عليها من تفاعل أوكسيد الزئبق مع **RC ≡ CR** .

ونجد أن المواد البلورية **RHgC ≡ CHgR** تتكون هي الأخرى عندما يتفاعل **RHgX** مع الأستيلين نفسه في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية. وكخاصية مهمة لهذه المركبات هي استعدادها التام للتحلل المائي إلى الألديهيدات.

ومن المحتمل أن تعمل عملية تميؤ الأستيلين إلى الأستيالديهيد على نشوء نواتج وسطية من هذا القبيل.

obeikandl.com

" الأسئلـــــــة "

1- اشرح التفاعل بين الفلز ومركب هالوجيني عضوي . موضحًا إجابتك بالأمثلة والمعادلات كلما أمكن ذلك .

2- وضح بالتفصيل أهم تطبيقات تفاعل الفلزات والهاليدات العضوية.

3- بين كيف يمكن توضيح نواتج عضوية فلزية بطريقة السبيكة .

4- اشرح شرحًا وافيًا تفاعلات المركبات العضوية الفلزية مع هاليدات الفلز.

5- وضح كيف يمكن إدخال الأوليفينات والأستلينات بين روابط فلز – هيدروجين .

6- اشرح عملية إضافة هيدريدات البورون وهيدريدات الألمونيوم إلى الأوليفينات.

7- بين بالشرح عملية إضافة هيدريدات عناصر المجموعة الرابعة إلى الأوليفينات.

8- تكلم عن روابط فلز – كربون بواسطة تفاعلات إدخال أخرى.

9- وضح كيف يمكن استعمال مركبات الدايزو في تكوين روابط فلز – كربون .

10- اشرح شرحًا وافيًا تفاعل المركبات الأروماتية مع الزئبق، وكذلك تفاعل الأوليفينات والأستيلينات مع الزئبق.

* * *

obeikandi.com