الباب السابع
المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الثانية

فلزات المجموعة الثانية (أ):

1- الكالسيوم، والسترونتيوم، والباريوم:

إن شيئًا قليلا جدًّا عن المركبات العضوية لهذه الفلزات معروف. والمعقدات الوحيدة التي شخصت بشكل مُعبر هي السايكلوبنتاداييِنات واضحة الأيونية $(C_5H_5)_2M$، والألكيلات المعقدة (Ba, Sr, Ca = M) $M(AlEt_4)_2$ والمعقد الأحمر اللون $Ph_3CCaCl(THF)_2$. (الناتج من ملغم الكالسيوم Ph_3CCl في THF). وإن بعضًا من هاليدات الكالسيوم الألكيلية تم الحصول عليها في محلول من الأيثر ومن THF .

2- المغنيسيوم:

أ- كواشف جرينيارد:

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

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

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

(1) عندما تكون هناك ضرورة لدرجات حرارة عالية للتفاعل.

(2) عندما يكون ناتج التفاعل له قابلية على التطاير مقاربة لتلك التي يمتلكها الأيثر.

(3) عندما تكون الحاجة ضرورية في استعمال أيثرات أكثر قاعدية لتعزيز تكوين كاشف جرينيارد من هاليدات غير فعالة نسبيًّا.

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

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

$$AsCl_3 + 3MeMgI \longrightarrow Me_3As + 3MgClI$$

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

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

كما أن الاستعمالات المعروفة جيدًّا والأكثر فائدة لـ **THF** تكون في تحضير القنيل، والقنيل المعوض لكواشف جرينيارد. وإن هاليدات المغنيسيوم العضوية يمكن تحضيرها أيضًا في الهيدروكاربونات إلا أن عناية خاصة لتفاصيل التجربة تكون ضرورية للحصول على كمية جيدة من الناتج. وإن الناتج الذائب في الهيدروكاربون المتكون من تفاعل الكلورو بنزين مع المغنيسيوم في رباعي هيدرو النفثالين له التركيب **$(Ph_3Mg_2Cl)_z$**.

ونجد هناك محاليل مخففة، أي أقل من **0.1** مولاري تقريبًا، من كواشف جرينيارد في ثنائي أثيل الأيثر تتألف عمومًا من **RMgX** المونمري المتذائب، الذي هو إجماليًّا الأحسن وكذلك الأبسط تركيبًا.

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

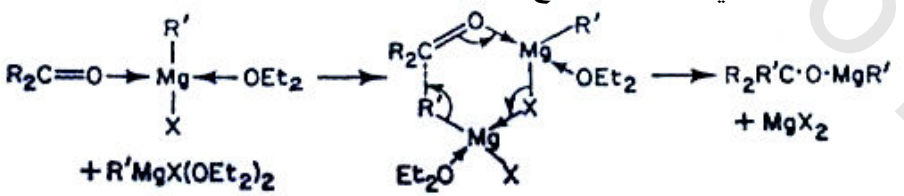
إن تركيب التركيبين المتبلورين $EtMgBr(Et_2O)_2$ و $PhMgBr(EtO_2)_2$ تم التحقق منهما بواسطة حيود الأشعة السينية، وإن كلا من المركبين موجود على شكل وحدات مونمرية؛ حيث إن المجموعة العضوية، والبروم، وجزيئتي أيثر تكون قد رتبت بشكل رباعي السطوح حول المغنيسيوم.

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

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

$$R_2C{=}O + R'MgX(OEt_2)_2 \rightleftharpoons R_2C{=}O \rightarrow MgR'X(OEt_2) + Et_2O$$

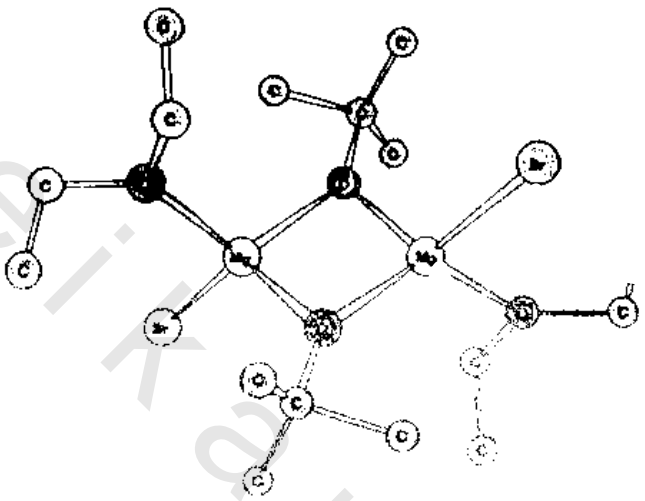
بتفاعل غير عكسي لهذا المعقد مع جزيئة أخرى من كاشف جرينيارد.



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

$$R_2R'C{\cdot}O{\cdot}MgR' + MgX_2 \rightleftharpoons R_2R'C{\cdot}O{\cdot}MgX + R'MgX$$

إن الناتج النهائي للتفاعل بين بروميد المغنيسيوم المثيلي والأسيتون في الأيثر هو بروميد المغنيسيوم ثالثي – البيوتوكسي والذي يتبلور على هيئة معقد ثنائي الأيثر له التركيب الموضح في الشكل التالي:



تركيب المعقد الأيثري لبروميد المغنيسيوم ثالثي – البيوتوكسي

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

$$MeMgOBu^t + MgBr_2 \xrightarrow{Et_2O} MeMgBr + {}^1/_2[Bu^tOMgBr, OEt_2]_2$$

and

$$Mg(OBu^t)2 + MgBr_2 \xrightarrow{Et_2O} MeMgBr + [Bu^tOMgBr, OEt_2]_2$$

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

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

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

وهكذا فإن Et_2TlCl يتحول إلى Et_3Tl بحصيلة جيدة بواسطة $EtMgBr$ ، في THF لكن ليس في ثنائي أثيل الأيثر. وهنا فإن الأثيل الكاربانيوني قد يزيح Cl^- من الكاتيون Et_2Tl^+ . وكلما ازدادت الخاصية الكاربانيونية للأثيل كلما كانت إزاحة الكلوريد أكثر سهولة.

ب– ثنائي الألكيلات وثنائي الأريلات:

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

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

$$2RMgBr + 2C4H_8O_2 \longrightarrow R_2Mg + MgBr_2(C_4H_8O_2)_2$$

ومن المستحسن إضافة جزء أكبر قليلا من الكمية المحسوبة نظريًّا من الدايوكسان النقي وببطء شديد إلى كاشف جرينيارد مع التحريك المستمر خلال فترة الليل.

وكما في Me_2Mg ، Et_2Mg ، فإن ثنائي أريلات المغنيسيوم المعروفة و $Pt^n{}_2Mg$ غير الذائب في الهيدروكاربون جميعًا تُعد بوليمرات ناقصة إلكترونيًّا.

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

وإن ثنائي – ثانوي – بيوتيل المغنيسيوم، حيث وجود التفرع السلاسلي في موقع ألفا بالنسبة للمغنيسيوم، وحيث وجود إعاقة فراغية للبلمرة لكن ليس للدايمرة يعد ذائبًا تمامًا في البنزين.

وأيضًا فإن ثنائي أثيل المغنيسيوم العادي يبدو هو الآخر ذائبًا ليعطي محاليلا لزجة القوام عندما يتم تركيزها؛ ويكون بشكل دايمر في المحاليل المخففة.

ويمكن تحضير ثنائي سايكلوبنتادايينيل المغنيسيوم بحصيلة جيدة من طريقة تحضير غير عادية تمامًا للمركبات العضوية الفلزية، وهي التفاعل بين المغنيسيوم المسخن إلى **500-600°**م، وهو لازال صلبًا ولكن له ضغط بخاري ممكن تقديره في هذه الدرجات الحرارية. والسايكلو – بنتادايين.

ونجد أن المركب الناتج يتسامى بسهولة عند درجة **100°**م ويكون ذائبًا في الهيدروكاربونات، وكذلك في الأيثر حيث إن ذوبانه في الهيددروكاربونات لا يزوّد بدليل ضد أي تركيب أيوني، كالأملاح التي لا تميل للذوبان في الهيدروكاربونات فقط عندما يكون الكاتيون التابع لوحدة جزيئية معينة له القدرة على التداخل بقوة مع الأنيون التابع لوحدة أخرى.

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

3- **البيريليـــوم:**

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

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

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

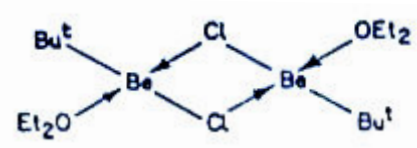
حيث إن الأيثر يمكن فصله تمامًا بطريقة الغليان الارتدادي لفترة طويلة تحت ضغط منخفض. وكما سبق فإن ثنائي مثيل البيريليوم يكون بشكل بوليمر، وإن معظم ثنائي الألكيلات الأخرى التي تم تخفيضها تكون بشكل دايمرات.

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

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

$$Bu^t_2BeOEt_2 + {}^1/_2\, BeCl_2 \longrightarrow Bu^t_2Be + {}^1/_2\, BeCl_2(OEt_2)_2$$

ونجد أن مركب جرينيارد الدايمري (في البنزين)، كما بالشكل التالي يُعد ناتجًا – ثانويًّا؛ ويكون بشكل مونمري في محلول مخفف من الأيثر.



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

$$Bu^t_2BeOEt_2 \longrightarrow BeH_2 + 2C_4H_8 + Et_2O$$

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

كما أن هيدريدات البيريليوم الألكيلية، حتى في معقداتها الأيثرية تتفاعل بسرعة عالية مع الأزوميثاين ومع روابط مجموعة الكاربونيل، لتعطي أمينو – والكوكسي – ألكيلات البريليوم، مثل ما يلي:

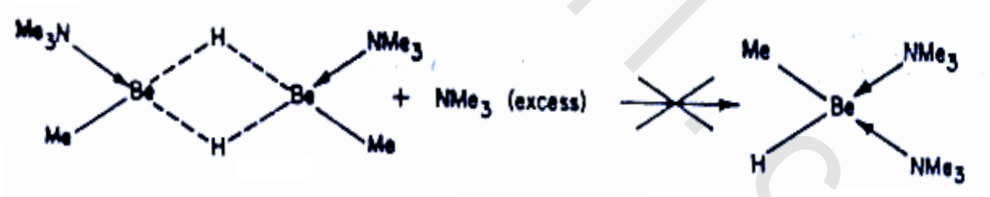
$$4MeBeH + 4PhCHO \longrightarrow (MeBeOCH_2Ph)_4$$

ويمكن الحصول على هيدريدات البيريليوم الألكيلية في الأيثر بواسطة التفاعل التالي:

$$RBeBr + LiH \longrightarrow RBeH + LiBr$$

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

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



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

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

كما أن ثنائي أثيل البيريليوم بشكل المعقد الأنيوني $NaOEt_2[Et_2BeH]$, ، وعندما يتفاعل بتحريكه مع هيدريد الصوديوم في الأيثر، يجب ملاحظة وجود الوحدة $Et_4Be_2H_2$ ، وأن الأنيون $[Et_4Be_2H_2]^{2-}$ يُعد متساويًا إلكترونيًّا مع $Et_4B_2H_2$.

ومن المرجح أن تكون ذرات الهيدروجين الجسرية إلكترونيًّا أكثر اقترانًا للاقتران مع البيريليوم عنه مع الصوديوم، كما أن الخطوط الأربعة بدلا من الخطين النحيفين الصادرة عن الأوكسجين تشير إلى مقدرة مجموعات الأثيل للجزيئات الأيثرية المتناسقة على أن تشغل موقعين بديلين.

فلزات المجموعة الثانية (ب):

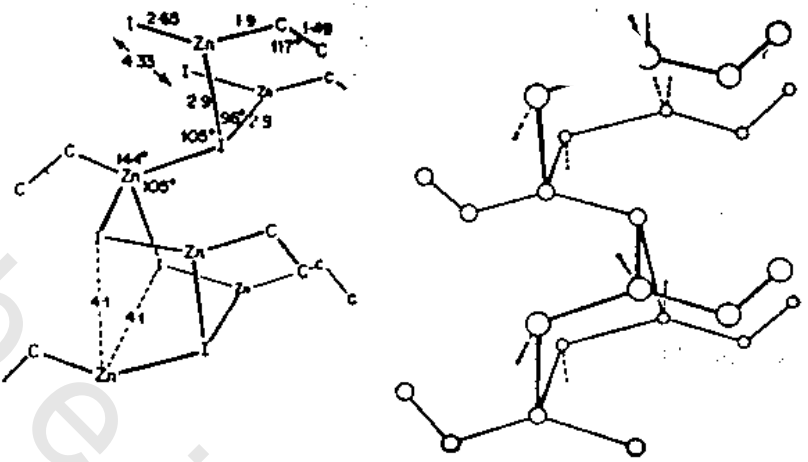
1- مشتقات من النوع RMgX:

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

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

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

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



التركيب البلوري لبوليمر أيوديد الخارصين الأثيلي

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

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

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

$$Et_2Zn \begin{cases} +ZnCl_2 \longrightarrow {}^{1}/_{2}\,[EtZnCl]_4 \text{ mp } 68° \\ +ZnBr_2 \longrightarrow {}^{1}/_{2}\,[EtZnBr]_4 \text{ mp } 81° \\ +ZnI_2 \longrightarrow {}^{2}/_{n}\,[EtZnI]_n \text{ (polymer)} \end{cases}$$

وتُحضر بروميدات الخارصين العضوية كنواتج وسطية في تفاعل التفاعل التالي حيث إن مشتق الخارصين لألفا – برومو – أستر بتفاعل مع الألديهسد أو الكيتون كما يلي:

$$BrCH_2CO_2Et \xrightarrow{Zn} [BrZnCH_2CO_2Et] \xrightarrow[(II)\ H_2O]{(i)\ R'_2CO} R'_2COH{\cdot}CH_2CO_2Et$$

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

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

$$CH_2I_2 + Zn \longrightarrow ICH_2ZnI$$

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

$$ICH_2ZnI + Olefin \longrightarrow cyclopropane + ZnI_2$$

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

وكثير منها تم ذكره من قبل. وبصورة عامة فإن طريقة جرينيارد تُعد الطريقة الملائمة تمامًا:

$$RMgX + HgCl_2 \longrightarrow RHgX + MgCl_2$$

إذا كانت **X = Br** أو **I** ، عليه فإن الناتج عمومًا يكون **RHgBr** أو **RHgI**.

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

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

$$Me_3Al_2Cl_2 + 3HgCl_2 \longrightarrow 3MeHgCl + 2AlCl_3$$

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

وينتج عن التحلل الكهربائي تحاليل من هاليدات الزئبق الألكيلية منخفضة الألكيل في الأمونيا السائلة ترسيب مادة صلبة على الكاثود تكون ذات توصيل كهربائي ومظهر فلزي، حيث إنها تتجزأ بدرجة حرارة المحيط إلى حصص متكافئة المولارية من $Hg + R_2Hg$. وتكون هذه المادة سهلة الحصول عندما $R = CH_3$ ، ويبدو أنها فلزية عضوية متآلفة من كاتيونات CH_3Hg وعدد مكافئ من الإلكترونات الحرة.

إن صيغتها المجملة التي تكون كما لو أنها متآلفة من جذور حرة، أو $RHgHgR$ أو ملاغم من $RHg' + Hg$ ، قد تم استبعادها بطرق متعددة. وإن التحلل الكهربائي لمحاليل من الماء – بيريدين للمركب $MeHgOAc$ بدرجة حرارة المحيط يؤدي إلى تكوين ثنائي مثيل الزئبق مباشرة كما يلي:

$$MeHg^+ + e^- \longrightarrow MeHg' \longrightarrow {}^1/_2Hg + {}^1/_2Me_2Hg$$

2- ثنائي الألكيلات وثنائي الأريلات:

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

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

وقد حُضر ثنائي فنيل الزئبق بسهولة عن طريق اختزال أي مركب فنيلي للزئبق **PhHgX** تقريبًا والبعض منها متوفر تجاريًّا ورخيص نوعًا ما، بواسطة الهيدرازين المائي وكاربونات الصوديوم في إيثانول مائي.

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

ولكن يمكن تحضير أي من المركبات Me_2Zn ، Et_2Zn ، $Bu^t{}_2Zn$ بسهولة من ألكيلات الألمنيوم المقابلة، وجميعها متوفرة تجاريًّا، وإن بالإمكان استعمال كلوريد الخارصين أو خلاته الأكثر سهولة في التخفيف؛ حيث لا حاجة لاستعمال مذيب كما يلي:

$$2Et_2Al + Zn(OAc)_2 \longrightarrow 2Et_2AlOAc + Et_2Zn$$

ويمكن تحضير ألكيلات الخارصين غير المتناظرة كما يأتي:

$$EtZnI + Pr^nMgBr \longrightarrow EtPr^nZn + MgBrI$$

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

$$EtPr^nZn \rightleftharpoons Et_2Zn + Pr^n{}_2Zn$$

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

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

$$(C_6F_5)Hg + Me_2Hg \longrightarrow 2C_6F_5HgMe$$

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

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

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

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

ومن الواضح أن رابطة – سيجما يجب أن تزاح من إحدى ذرات الكربون إلـــى الذرة الأخرى، ويعتقد أن هذا يحدث خلال مرحلة انتقاليـــة حيـــث إن إحـــدى الروابط المزدوجة تكون محمولة إلى الزئبق برابطة – باي.

* * *

obeikandl.com

" الأسئلـــــة "

1- اكتب مذكرات علمية مفصلة عن كل مما يأتي:

أ- المركبات العضوية الفلزية لكـــل مـــن الكالـــسيوم والـــستروتتيوم والباريوم.

ب-كواشف جرينيارد.

2- اشرح ميكانيكية التفاعل بين كواشف جرينيارد ومركبات الكاربونيـــل. مستعيناً بالمعادلات.

3- وضح بالشرح والرسم تركيب المعقد الأيثري لبروميد الماغنسيوم ثالثي البيوتوكس.

4- تكلم بالتفصيل عن التفاعـــل بـــين كواشـــف جرينيـــارد والكيتونـــات والسايندات.

5- تكلم بالتفصيل عن كل مما يأتي:

أ- تفاعل الماغنسيوم مع ثنائي الألكيلات.

ب- تفاعل الماغنسيوم مع ثنائي الأريلات.

6- وضح كيف يمكن تحضير المركبات العضوية الفلزية للبيريليوم مستعيناً بالمعادلات.

7- بين كيف يمكن الحصول علي هيدريدات البريليوم الألكيلية.

8- اشرح كيف يمكن الحصول علي بوليمر أيوديد الخارصين الأيثيلي، مع بيان التركيب البلوري له مستعيناً كذلك بالمعادلات.

9- وضح كيف يمكن تحضير المركبات العضوية الفلزية للزئبق مـــستعيناً بالمعادلات.

* * *

obeikandl.com