

الكيمياء العضو معدنية لعناصر المجموعات الرئيسية

د. عبد العزيز إبراهيم الواصل

أستاذ الكيمياء غير العضوية

قسم الكيمياء - كلية العلوم

جامعة الملك سعود

الطبعة الثانية

الرياض - ١٤٤٣

مقدمة المؤلف

الحمد لله والصلاة والسلام على رسول الله وبعد،،

فلم يسبق وأن جمعت موضوعات هذا الكتاب من قبل- على الرغم من أهميتها الكبيرة والمتزايدة- في كتاب واحد، إذ الملاحظ ورودها، تارة في كتب الكيمياء العضوية وأخرى في كتب الكيمياء غير العضوية. وقد إزداد الاهتمام في السنوات العشرين الأخيرة بموضوعات الكيمياء العضو معدنية لتنوع وتعدد تطبيقاتها في مناحي الحياة المختلفة، من طب وكيمياء حيوية وصناعة، حيث يوجد مئات المصانع في المملكة العربية السعودية التي تعتمد على البوليمرات، وتعد الشركة السعودية للصناعات الأساسية "سابك" رائدة في هذا المجال.

أدرك صعوبة الإحاطة بجميع موضوعات الكيمياء العضو معدنية لذا رأيت قصره على كيمياء عناصر المجموعات الرئيسية، ابتداءً من تمهيد يعرض مقدمة تاريخية، فعرض لكيفية تكون الرابطة بين ذرة الكربون والذرات الفلزية، في الفصول من الثالث إلى الثامن دراسة للمركبات العضوية لعناصر المجموعات الرئيسية من الأولى وحتى السادسة عشر، ويتضمن الفصل الثامن إشارة موجزة للمركبات التي ترتبط فيها ذرة الفلز بذرة النتروجين وبعض التطبيقات البسيطة لهذه المركبات.

أود تقديم وافر الشكر والتقدير للأخوة الزملاء بالقسم أ.د. معتصم إبراهيم خليل و د. عبدالرازق عبد الوهاب العوهلي و د. سعود إبراهيم الرصيص والأستاذ عبدالله محمد العتيبي لمراجعتهم مسودة الكتاب، والملاحظات القيمة التي أبدوها، كما لا يفوتني أن أشكر الدكتور ناصر عبد السلام لجهده المتميز في طباعة مسودة الكتاب. وأخيراً أرجو من الأخوة الزملاء والطلاب ألا يبخلو علي بأرائهم ومقترحاتهم أو تصويهم لأي أخطاء واردة لتفادي ذلك في الطباعات القادمة.

والله الماحدي لما يحب ويرضى

المؤلف

المحتويات

الصفحة	الموضوع	
١	مقدمة	الفصل الأول
١	تمهيد	١-١
٣	مقدمة تاريخية	٢-١
٣	مركبات عناصر المجموعات الرئيسية	١-٢-١
٦	مركبات العناصر الإنتقالية	٢-٢-١
٨	تسمية المركبات العضو معدنية	٣-١
١٣	الرابطه بين الكربون والفلز	الفصل الثاني
١٣	تصنيف المركبات العضو معدنية	١-٢
١٥	الرابطه الأيونية	٢-٢
٢٣	الرابطه التساهمية	٣-٢
٢٦	الرابطه ناقصة الكترون	٤-٢
٢٨	ثبات المركب العضو معدني	٥-٢
٢٨	الثبات الحراري	١-٥-٢
٣٠	الثبات تجاه التميؤ	٢-٥-٢
٣٢	الثبات تجاه الأكسدة	٣-٥-٢
٣٢	طرق تكوين المركبات العضو معدنية	٦-٢

لعناصر المجموعات الرئيسية	
٣٣	١-٦-٢ تفاعل الفلز مع الهاليد العضوي
الصفحة	الموضوع
٣٦	٢-٦-٢ تفاعل الفلز مع المركب العضو معدني
٤١	٣-٦-٢ تفاعل المركب العضو معدني مع هاليد الفلز
٤٣	٤-٦-٢ تفاعلات الإدخال
٤٦	٥-٦-٢ تفاعلات الإزاحة
الفصل الثالث	
٤٧	المركبات العضوية للعناصر القلوية
٤٧	١-٣ تمهيد
٤٩	٢-٣ مركبات الليثيوم العضوية
٤٩	١-٢-٣ تحضير مركبات الليثيوم
٥٧	٢-٢-٣ تركيب مركبات الليثيوم
٥٨	٣-٣ المركبات العضوية للصوديوم والبوتاسيوم والربيديوم والسييزيوم
الفصل الرابع	
٦٣	المركبات العضوية للعناصر القلوية الأرضية وعناصر المجموعة الثانية عشر (XII)
٦٣	١-٤ تمهيد
٦٤	٢-٤ المركبات العضوية لعنصر البريليوم
٦٤	١-٢-٤ تحضير مركبات البريليوم
٦٦	٢-٢-٤ تركيب مركبات البريليوم

٦٨	المركبات العضوية لعنصر الماغنيسيوم	٣-٤
٦٨	تحضير كاشف جرينيارد	١-٣-٤
الصفحة	الموضوع	
٧٢	خواص كاشف جرينيارد	٢-٣-٤
٧٤	تفاعلات كاشف جرينيارد	٣-٣-٤
٧٦	ميكانيكية تفاعل كاشف جرينيارد مع الكيتون	٤-٣-٤
٨٠	تركيب كاشف جرينيارد	٥-٣-٤
٨٣	المركبات العضوية لعناصر الكالسيوم والسترانشيوم والباريوم	٤-٤
٨٤	المركبات العضوية لعناصر الخارصين والزنبق والكادميوم	٥-٤
٨٧	تحضير المركبات العضوية للخارصين	١-٥-٤
٨٨	تفاعلات المركبات العضوية للخارصين	٢-٥-٤
٩١	تحضير وفعالية المركبات العضوية للكادميوم	٣-٥-٤
٩٢	تحضير وفعالية المركبات العضوية للزنبق	٤-٥-٤
٩٥	المركبات العضوية لعناصر المجموعة الثالثة عشر (XIII)	الفصل الخامس
٩٥	تمهيد	١-٥
٩٧	تحضير المركبات العضوية للبورون	٢-٥
١٠٠	تفاعلات المركبات العضوية للبورون	١-٢-٥
١٠٣	المركبات العضوية للألمنيوم	٣-٥

الصفحة	الموضوع	
١٠٤	تحضير المركبات العضوية للألمنيوم	١-٣-٥
١٠٦	تفاعلات المركبات العضوية للألمنيوم	٢-٣-٥
١١١	تركيب مشتقات البورون والألمنيوم	٤-٥
١١٤	المركبات العضوية لعناصر الجاليوم والإنديوم والثاليوم	٥-٥
١١٦	تحضير وتفاعلات المركبات العضوية لعناصر (Ga , In , Tl)	١-٥-٥
	المركبات العضوية لعناصر المجموعة	الفصل
١٢١	الرابعة عشر (XIV)	السادس
١٢١	تمهيد	١-٦
١٢١	عناصر المجموعة الرابعة عشر (XIV)	١-١-٦
١٢٣	المشتقات العضوية للعناصر	٢-١-٦
١٢٨	المركبات العضوية للسليكون	٢-٦
١٢٩	المركبات ذات أعداد التناسق (1,2,3)	١-٢-٦
١٢٩	المركبات الرباعية	٢-٢-٦
١٣٠	خواص المركبات الرباعية	١-٢-٢-٦
١٣٣	تحضير المركبات الرباعية	٢-٢-٢-٦
١٤٣	المركبات غير المشبعة	٣-٢-٢-٦
١٤٦	البوليمرات	٣-٢-٦

١٤٧	المطاط	١-٣-٢-٦
١٥٠	الزيوت	٢-٣-٢-٦
الصفحة	الموضوع	
١٥١	الصمغ	٣-٣-٢-٦
١٥٢	المركبات ذات الرابطة (Si-Si)	٤-٢-٦
١٥٤	المركبات ذات الرابطة المزدوجة (Si=C) أو (Si=Si)	٥-٢-٦
١٥٦	المركبات العضوية للجرمانيوم	٣-٦
١٥٧	تحضير المركبات الرباعية	١-٣-٦
١٥٩	خواص وتفاعلات المركبات الرباعية	٢-٣-٦
١٦٢	المركبات الثنائية للجرمانيوم	٣-٣-٦
١٦٤	المركبات العضوية للقصدير	٤-٦
١٦٦	المركبات الثنائية	١-٤-٦
١٦٩	المركبات الرباعية	٢-٤-٦
١٧١	تحضير وفعالية المركبات الرباعية	١-٢-٤-٦
١٧٤	المركبات ذات الرابطة (Sn-Sn)	٣-٤-٦
١٧٧	المركبات العضوية للرصاص	٥-٦
١٧٧	تحضير المركبات الرباعية	١-٥-٦
١٧٩	خواص وتفاعلات المركبات الرباعية	٢-٥-٦
١٨١	المركبات الثنائية والثلاثية	٣-٥-٦
١٨٥	المركبات العضوية لعناصر المجموعة	الفصل السابع

الخامسة عشر (XV)

١٨٥

عناصر المجموعة الخامسة عشر (XV)

١-٧

الصفحة	الموضوع	
١٨٦	المشتقات العضوية لعناصر المجموعة الخامسة عشر	٢-٧
١٨٩	المركبات الثلاثية	٣-٧
١٨٩	تحضير المركبات الثلاثية	١-٣-٧
١٩٢	خواص المركبات الثلاثية	٢-٣-٧
٢٠٠	المشتقات العضوية غير المتجانسة لعناصر المجموعة الخامسة عشر	٤-٧
٢٠٠	تحضير المشتقات غير المتجانسة	١-٤-٧
٢٠٥	المركبات ذات الرابطة (M-M)	٥-٧
٢٠٧	المركبات ذات الرابطة الثنائية (M=M) أو (M=C)	٦-٧
٢١١	موضوعات متنوعة	الفصل الثامن
٢١١	المركبات العضوية لعناصر المجموعة السادسة عشر (XVI)	١-٨
٢١١	عناصر المجموعة السادسة عشر	١-١-٨
٢١٢	المشتقات العضوية لعنصري السيليونيوم والتلريوم	٢-١-٨
٢١٥	المركبات التي يرتبط فيها الفلز النيتروجين	٢-٨
٢١٥	تحضير وفعالية مركبات المجموعة الثالثة عشر	١-٢-٨

الصفحة	الموضوع	
٢٢٢	تركيب مركبات المجموعة الثالثة عشر ذات الرابطة (M-N)	٢-٢-٨
٢٢٥	تحضير وفعالية مركبات المجموعة الخامسة عشر	٣-٢-٨
٢٢٨	تطبيقات	٣-٨
٢٣١	ثوابت فيزيائية	ملحق
٢٤١		المراجع

الفصل الأول

مقدمة

الفصل الأول

١ - مقدمة

١-١ تمهيد

تعتبر الكيمياء العضومعدنية فرعاً من أفرع علم الكيمياء القديمة والحديثة في آن واحد، فهي قديمة لسببين هما، أن أول مركب عضو فلزي قد حُضِر منذ ما يزيد على مائتين وخمسين سنة، وأن عدداً من المشتقات العضوية لكثير من العناصر الفلزية عُرفت منذ القرن التاسع عشر الميلادي، ولكن نتائج دراسة هذه المركبات لم تَزْ النور إلا بعد مدة طويلة، وعلى مدى السنوات الثمانين الماضية إزداد الاهتمام بالكيمياء العضومعدنية بشكل أكبر، وصار لمركباتها أهمية تطبيقية في مجالات متعددة، وأعتبرت فرعاً مستقلاً من أفرع الكيمياء المختلفة.

نشر خلال تلك السنوات ما يزيد على خمسين ألف بحث، وحُضِر ما يقرب من مائة ألف مركب. هذا ويُطلق وصف المركب العضومعدني على المركب المحتوي على رابطة واحدة - على الأقل - بين ذرة الكربون وذرة الفلز، وعليه فالمركب R_mM عضومعدني عندما تكون:

R مجموعة عضوية (ألكيلية أو أريلية)

M عنصر فلزي من المجموعات الرئيسية أو إنتقالي

m عدد الأكسدة للعنصر الفلزي

ويمكن إعتباره ملح الفلز للمركب العضوي (RH).

وعدد المشتقات العضومعدنية لأي مركب عضوي يساوي على الأقل عدد الروابط المحتمل تكونها بين ذرتي الكربون والهيدروجين، فمركب التلوين ($PhCH_3$) مثلاً يمكنه تكوين أربعة مركبات متناظرة لأي عنصر فلزي، وللدلالة على كثرة المركبات العضومعدنية فإن مصطلح

العضومعدنية ينطبق على مركب مثل (AlMe₃) حيث ترتبط ذرة فلز الألمونيوم بثلاث مجموعات متماثلة أو مختلفة مثل (Me₂AlCl) أو (MeAlCl₂)، أو ثنائياً مثل (Me₃Al)₂ أو (Me₂AlCl)₂ وهكذا.

يُختلف في تصنيف مركبات عناصر مثل الهالوجينات وأشباه الفلزات وهي مركبات عضومعدنية (لوجود بعض الشبه في خواصها مع تلك للمركبات العضومعدنية) أم هي غيرعضوية، وتعتمد الخواص الطبيعية والكيميائية لهذه المركبات على طبيعة إرتباط العنصر (شبه الفلز) بالكربون كما أشار إلى ذلك كروس (Kraus) الذي أضاف "مع وجود خواص غير عضوية لمركبات الأكسجين والنيتروجين مثلاً فإن الكثير من المختصين في الكيمياء العضوية يعتبرون أن المشتقات العضوية للأكسجين والكبريت والنيتروجين مركبات عضومعدنية تشبه في تفاعلاتها مركبات الجرمانيوم والبيورون العضومعدنية".

الواقع أن معظم العناصر التي يعتبرها الكيميائيون فلزات حقيقية إضافة إلى البيورون والسليكون، والجرمانيوم، والفسفور، والزرنيخ، والتريوم ليست فلزات بل هي أشباه فلزات لذا تُسمى مركباتها بمركبات أشباه الفلزات العضوية (organometalloides)، ويندرج تحت هذا التصنيف مركبات البولونيوم (polonium) والأستاتين (astatine) والزينون (xenon) العضوية، وبالمفهوم نفسه يمكن إضافة مركبات الهالوجينات مثل مركب الفلور العضوي (RF) والمشتق العضوي للبيورون الثلاثي (R_nBX_{3-n})، وكذلك مركبات السليونيوم واليود والكبريت التي لعناصرها قيم سالبية كهربية مشابهة لقيمة الكربون، وينبغي الإشارة هنا إلى أنه تتكون مركبات عضوية لعناصر السليونيوم والكبريت واليود إن كانت تلك العناصر بحالة أكسدة سالبة، وتتكون مركبات عضوية لأشباه الفلزات إن كانت العناصر السابقة بحالة أكسدة موجبة، ومن أمثلة تلك المركبات المركبين (CH₃)₃SeCl و C₆H₅I(O₂CCH₃)₃.

يمكن القول أنه باستثناء العناصر النبيلة فإن جميع عناصر الجدول الدوري - بما فيها بعض أشباه الفلزات أو اللافلزات كما لاحظنا سابقاً- تكوّن مركبات مع ذرة الكربون، وهذا يوضح سبب كثرة المركبات العضومعدنية، ومركبات أشباه الفلزات العضوية.

هناك وجهتا نظر حول الأولى بتوجيه الإهتمام- عند البحث في الموضوع- أهو الشق العضوي من المركب- organo أم الشق المعدني metallic لأن الكثير من الكيميائيين يُجري دراساته على أحدهما في الغالب، وهذا ما يزيد من صعوبة مناقشة هذا الموضوع.

٢-١ مقدمة تاريخية

١-٢-١ مركبات عناصر المجموعات الرئيسية

تم الحصول على أول مركب عضومعدني سنة (١٧٦٠) عندما تمكن العالم الفرنسي Cadet de Gassicourt من تحضير مركب ميثيل الزرنيخ (methylarsenical) ومعرفة تأثيره السام، وهو ما عُرف فيما بعد بسائل الزرنيخ المدخن (Cadet fuming arsenical liquid) أو (CaCody) وذلك من مفاعلة أكسيد الزرنيخ As_2O_3 مع CH_3COOK ، وقد مضى ما يزيد على ثمانين عام قبل أن يتمكن عالم آخر هو بنزن (R.Bunsen) (سنة ١٨٤٠) من التعرف عليه (مع ما سببه له من مشاكل صحية) ليجد أنه خليط من المركبين dimethylarsenous $(Me_2As)_2O$ و tetramethyldiarsine $Me_2As.AsMe_2$ كما تعرّف على تأثيره السام وبعض مشتقاته، وسماه بـ (alkarsines). في سنة (١٨٤٩) تمكن فرانكلاند (E. Frankland) من تحضير ودراسة مركبي الخارصين العضويين (Et_2Zn و $EtZnI$)، كما حاول الحصول على جذر الإيثيل ولم يوفق، ثم إكتشف خلال الفترة (١٨٥٢ - ١٨٦٠) مركبات أخرى مثل ثلاثي ميثيل البورون $(CH_3)_3B$ ، ورباعي إيثيل القصدير $(C_2H_5)_4Sn$ ، وثنائي ميثيل الزئبق $(CH_3)_2Hg$. أفاد تحضير كل من المركبين R_2Zn و R_2Hg في الحصول على عدد كبير من المركبات العضومعدنية في السنوات التالية، ولقد خُلص العالم فرانلاند إلى النتيجة التالية: " لكل عنصر قدرة محددة للإتحاد مع غيره " وأقترح مصطلح الكيمياء العضومعدنية لأول مرة في تلك الفترة، وفي سنة (١٨٥٢) تمكّن كل من لويج (C.J. Lowig) وشكويزر (M.E. Schweizer) من تحضير رباعي إيثيل الرصاص $(C_2H_5)_4Pb$ من مفاعلة إيثيل اليود مع

سبيكة من الصوديوم والرصاص ثم تمكنا بطريقة مماثلة من الحصول على ثلاثي إيثيل الأنتمون $(C_2H_5)_3Sb$ وثلاثي إيثيل البورون.

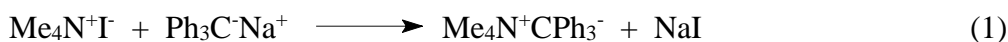
في سنة (١٨٥٨) حضّر وانكالاين (Wanklyn) مركبات أخرى لألكيلات الخارصين مع الصوديوم والبوتاسيوم من النوع $(MR.ZnR_2)$ حيث $(M = Na, K)$ ، وفي سنة (١٨٥٩) تمكّن كل من هال واشز (W. Hallwachs) وسافرك (A. Schafarik) من تحضير مركبي الألمونيوم R_2AlI و RAI_2 . وفي بداية سنة (١٨٦٢) أعلن كاهورز (Cahours) توصله لتحضير خماسي ميثيل الزرنيخ من مزج رباعي ميثيل يوديد الزرنيخ وثنائي ميثيل الخارصين.

في سنة (١٨٦٣) أضاف فريدل (C. Friedel) وكرافت (J. M. Crafts) مركبات السليكون والكور ذات الصيغة R_nSiCl_{4-n} ، وفي سنة (١٨٦٦) طوّر ونكالاين (J. A. Wanlyn) طريقة لتحضير ثنائي إيثيل الماغنسيوم $(C_2H_5)_2Mg$.

وقد استخدم مندليف المركبات العضومعدنية مثل رباعي إيثيل السليكون ورباعي إيثيل القصدير ليحدد خواص عنصر الجرمانيوم بدقة معقولة في مسعى لوضع الجدول الدوري للعناصر (الموجود الآن في متناول الجميع).

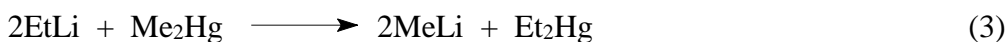
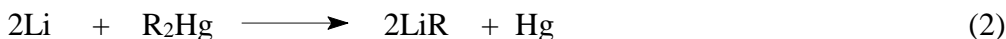
وفي سنة (١٨٩١) توصل قاسيو (Gasio) إلى وجود مركب زرنيخ متطاير يمكن الحصول عليه من الصيغة $[3Cu(AsO_2)_2.Cu(CH_3COO)_2]I$ ، وقد اكتشف العالم شالانجر (Challenger) بعد ما يقرب من أربعين سنة (وبالتحديد ١٩٣٢) أن هذا المركب هو ميثيل الزرنيخ (Me_3As) .

في سنة (١٨٩٦) كان هناك محاولة من لاشمان (Lachman) لتحضير مركب آخر لعنصر من المجموعة الخامسة عشر هو خماسي ميثيل النيتروجين، وقد تمكّن فيما بعد كل من شلنك (Schlenk) وهولز (Holz) من فصل مركب أحمر هو $Me_4N^+CPh_3^-$ من التفاعل التالي:



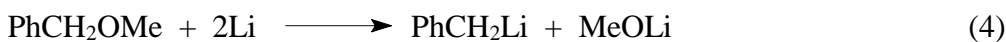
ويعد إكتشاف جرينارد (V. Grignard) سنة (١٩٠٠) لهاليدات الماغنسيوم العضوية RMgX نقطة تحول في الجزء العملي للكيمياء العضومعدنية حيث أُستخدِم هذا الكاشف لتحضير الكثير من المركبات العضومعدنية والعضوية، وقد نال جرينارد جائزة نوبل سنة (١٩١٢) على هذا الاكتشاف.

وفي سنة (١٩٠١) تمكن كيننج (L. Kipping) من تحضير مركب السليكون $(C_6H_5)_2SiO$ وسماه diphenylsilicone، وفي سنة (١٩١٤) تمكن شلنك من تحضير أول مركب عضوفلزي لعنصر قلوي، ثم في سنة (١٩١٧) أجرى شلنك أبحاثه على مركبات الليثيوم ليحصل على النتائج التالية:

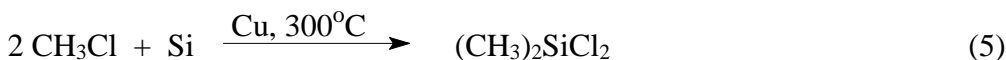


وقد أفادت هذه النتائج فيما بعد للحصول على مركبات عضو معدنية أخرى، وفي سنة (١٩٢٩) تمكن العالم بانيث (F.A. Paneth) من الحصول على الجذور الحرة بعملية التحلل الحراري لمركب الرصاص العضوي R_4Pb .

وفي سنة (١٩٣٠) طوّر زيغلر (K.Ziegler) طرقاً جديدة للإستفادة من الليثيوم في الحصول على المركبات العضومعدنية، مثال ذلك إستخدامه لعنصر الليثيوم في التفاعل التالي:

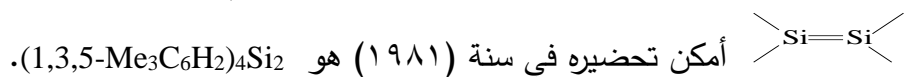


ويعد التفاعل الذي أجراه روكهو (E.G. Rochow) سنة (١٩٤٣) لتحضير مركب السليكون بالتفاعل المباشر بين السليكون والكلوروفورم:



إضافة مهمة للحصول على مركبات السليكون في الصناعة، وفي سنة (١٩٥٥) توصل العالمان زيجلر (Ziegler) وناتا (G. Natta) إلى مركب الأوليفين المتعدد من مفاعلة الإيثيلين والبروبيلين مع خليط من ألكيل الألمونيوم وهاليد فلز إنتقالي، وقد كان التركيز في السنوات الأولى على تحضير المركبات العضومعدنية وإستخدامها لتحضير مركبات أخرى، ويجدر الإشارة هنا إلى أن مركبات الزرنيخ العضوية السامة مثل (ClCH=CHAsCl₂) المعروفة بـ Lewisite قد أستخدمت في الحرب العالمية الأولى، كما أن شالنجر Challenger قد تمكن خلال عقدي الثلاثينات والأربعينات من القرن الماضي من تحديد تركيب غاز (Gasio) السام ليجد أنه ثلاثي إيثيل الزرنيخ (CH₃)₃As، وهو ما عُد - آنذاك - من أوائل مركبات الزرنيخ العضوية التي أمكن تحضيرها، والملاحظ أن الإهتمام في تلك الفترة ينصب على تحضير المركب أكثر من التعرف على تركيبه.

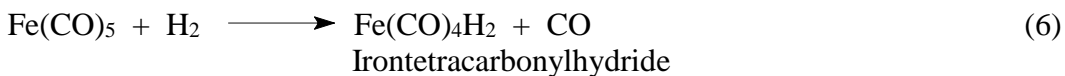
لعل من المناسب الإشارة إلى أن أول مركب عضوفلزي للسليكون ذو رابطة مضاعفة



١-٢-٢ مركبات العناصر الإنتقالية

بدأت هذه المرحلة بما قام به العالم زيس (W.C. Zeiss) سنة (١٨٢٧) من تحضير لمعدد إيثيلين البلاطينوم $\text{K}^+[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]^-$ الذي عُرف فيما بعد بملح زيس، وتمثل هذه الخطوة البداية الحقيقية للكيمياء العضومعدنية للعناصر الإنتقالية، تلاها في الأهمية تحضير شكوزنبجر (M.P.Schuzenbeger) لمعدد كربونيل البلاطينوم $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ ، وهو أول معدد كربونيل يُحضر آنذاك، أما مركب كربونيل النيكل $\text{Ni}(\text{CO})_4$ فقد حَصَّره موند (L. Mond) سنة (١٨٩٠)، وقد أدى إكتشافه لتطوير كيمياء الكربونيلات كما أُسْتخدِم فيما بعد بعمليات تجارية لتتقية فلز النيكل (الذي يتفاعل عند ظروف معينة مع CO) من فلز الكوبالت (الذي لا يتفاعل مع CO عند نفس الظروف، وفي السابق كان يُعرف مركب الكربونيل بالمركب

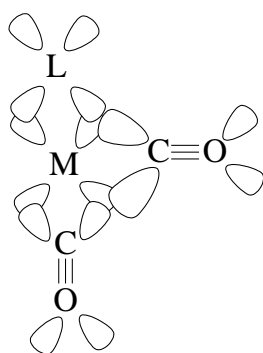
التناسقي. في سنة (١٩٠٩) حضّر بوب (W.J. Pope) مركباً على درجة كبيرة من الأهمية لأن رابطة بين الكربون والفلز من نوع σ ، وتقاس هذه الرابطة بمقدرة الليجاند على منح الإلكترونات، مثال ذلك ثلاثي ميثيل يوديد البلاتين $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$. في سنة (١٩١٩) تمكن هين (H.Hein) - بعد مفاعله لكلوريد الكروم مع كاشف جرينارد PhMgBr - من الحصول على مركبات الكروم المتعددة، وهي المعروفة حالياً بمركبات الساندوتش، وتمكن هيبير (W. Hieber) خلال الفترة (١٩٢٨-١٩٣١) بعد دراسته لخواص مركبات الكربونيل من إستبدال إحدى مجموعات الكربونيل بمجموعة أخرى فكان الناتج هو:



وهو ما عُدَّ آنذاك أول مركب عضو فلزي ترتبط فيه ذرة الفلز بالهيدروجين، ومع وجود عدد كبير من معقدات الأوليفين التي تم تحضيرها مثل البيوتاديين مع العناصر الإنتقالية فإن أهميتها لم تظهر إلا بعد مضي فترة من الزمن وبالتحديد سنة (١٩٥٠) عندما تم التعرف على تركيبها بصورة واضحة، وتُمثل سنة (١٩٥١) نقطة تحول أخرى في الكيمياء العضومعدنية وبالذات لكيمياء العناصر الإنتقالية حيث تمكّن فيها كل من العالمين بوسون (P. Pausen) وميلر (S.A. Miller) من تحضير مركب الفروسين $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ، وهو أول مركب عضومعدني له تركيب الساندوتش، ويعادل هذا الحدث في أهميته - في مجال الكيمياء العضومعدنية - تحضير كاشف جرينارد سنة (١٩٠٠). يرتبط في هذا المركب الحديد مع ذرتي الكربون برباط من النوع $(\pi)^*$ ، وهو ما زاد من عدد المركبات المحتمل تكونها من هذا النوع. من ناحية أخرى يُعد تحضير المركب إنجازاً كبيراً أصلاً وجود الكيمياء العضومعدنية وجعلها تأخذ مكانها المناسب بين موضوعات الكيمياء المتعددة، ويمكن القول أن عهداً من الكيمياء العضومعدنية قد بدأ حيث توافرت العديد من الطرق الفيزيائية للبحث

* تقاس الرابطة π بقدره الليجاند علي تقبل إلكترونات (π) .

التي هيأت المزيد من المعلومات عن التركيب والروابط في المركبات العضو معدنية وجعلت من الممكن فهم الخواص المميزة لها. وفي سنة (١٩٥٩) تمكن كل من سميث وهافنر (J. Smith, W. Hafner) من تحضير معقد البلاديوم $[(\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{PdCl}]_2$ الذي ترتبط فيه ذرة الفلز مع ذرة الكربون برياط من النوع (π) ، ويمكن إيضاح هذه الرابطة بالشكل التالي:



الرابطة π فقط

وفي سنة (١٩٦٤) حَضَّر فيشر مركب التنجستين $(\text{CO})_2\text{WC}(\text{OMe})\text{Me}$ ، وهو ما أُعتبر آنذاك أول مركب كاربين (carbene)، وفي سنة (١٩٦٨) أمكن معرفة أن مركبات ميثيل الزئبق يمكن تحضيرها بمفاعلة مركب (microorganisms) مع مركب زئبق غير عضوي. أما في سنة (١٩٧٢) فقد تمكَّن ولأول مرة ورنر (H. Werner) من الحصول على مركب معقد ترتبط فيه ثلاث مجموعات عضوية بذرتي الفلز هو $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ni}_2]^+$ ، وقد أُعتبر هذا المركب في تلك الفترة أول معقد ترتبط فيه ذرتا النيكل بثلاث مجموعات عضوية، وخلال السنوات (١٩٨٠-٢٠٠٠) أُضيفت نتائج أخرى على درجة كبيرة من الأهمية في هذا المجال يصعب حصرها.

٣-١ تسمية المركبات العضو معدنية

مرت تسمية المركبات العضو معدنية بمراحل بدأت بالمركبات الفلزية العضوية (metalloorganic) وذلك في القرن التاسع عشر الميلادي، والحقيقة أن هذا الاسم يصلح لتسمية المركبات التي يتكون فيها الراباط بين ذرة الفلز وأي ذرة أخرى في المجموعة العضوية (وليس بالضرورة ذرة الكربون) مثل $Hg(SCH_3)_2$ حيث ترتبط ذرة الزئبق بذرة الكبريت، ثم إستقر الرأي على تسميتها بالمركبات العضو معدنية (organometallic compounds)، من ناحية أخرى تسمى المركبات العضوية لاشباه الفلزات بـ (organometalloidal compounds).

تعتمد الطريقة المتبعة لتسمية المركب العضو معدني أو المركب العضوي لشبه الفلز على إضافة اسم المجموعة العضوية إلى اسم الفلز ويكتب الاسم بكلمة واحدة مثاله phenylsodium للمركب (PhNa)، وإن وُجد أكثر من مجموعة عضوية مرتبطة بالفلز يُعبر عن عددها بالمصطلحات، ثنائي di وثلاثي tri ورباعي tetra وهكذا، فيسمى مركب الألمونيوم Me_3Al مثلاً بـ (trimethylaluminum)، وعند الرغبة لتوضيح حالة الأكسدة للعنصر الفلزي يُكتب عدد الأكسدة بنهاية اسم المركب (III) trimethylaluminum وإذا اختلفت تلك المجموعات العضوية يُؤخذ الترتيب الأبجدي بالإعتبار، فمركب Me_2AlCl مثلاً يُسمى بـ (chlorodimethylaluminum) وقد تُفصل المجموعة غير العضوية (Cl)، وتظهر بنهاية الاسم فيسمى عندئذ المركب Me_2AlCl بـ (dimethylaluminum chloride)، والمركب Ph_3BiCl_2 بـ (triphenylbismuthdichloride)، وعند إستبدال بعض ذرات المجموعات العضوية مثل $ClCH_2CH_2AlCl_2$ يسمى المركب بـ 2-chloroethylaluminum dichloride، أما المركب $(C_6H_5CH_2)_4Pb$ فيسمى بـ tetrabenzyllead، وعند إرتباط مجموعات مثل (H, Hal, NR_2 , OR) بذرة الفلز فإن اسم المركب العضو معدني ينتهي بالمقطع (ide) مع البدء بتسمية الفلز فيقال مثلاً sodium hydride لمركب NaH أو يردُ المقطع "o" بعد إسم المجموعات المشار إليها أعلاه مثل (hydrido, halo)، مثال ذلك

(methylhydridoberylium) لمركب HBeMe، وعند التعدد تُستخدم المصطلحات التالية: (dimer, trimer, tetramer)، فمثلاً المركب $(AlMe_3)_2$ يسمى بـ (trimethylaluminum dimer)، وإذا تنوعت المجموعات المرتبطة بذرة الفلز مثل $(Me_3Si)_2CH_2$ يسمى bis(trimethylsilyl)methane أما المركب $(Me_3Si)_3CSiMe_2Cl$ فيسمى بـ tris(trimethylsilyl)chlorodimethylsilylmethane أو يسمى نسبة لذرة السليكون بـ trisylchlorodimethylsilane. تُسمى المركبات العضوية لأشباه الفلزات بطريقة مشابهة لتسمية مشتقات الميثان وعلى هذا الأساس فإن الاسم يُبنى على المجموعات المرتبطة بالذرة المركزية وليس بالذرة نفسها، ومثال ذلك germane للمركب GeH_4 و arsine للمركب AsH_3 و silane للمركب SiH_4 و borane للمركب BH_3 وهكذا، وعند وجود مجموعات عضوية على الذرة المركزية - خلاف الهيدروجين - يقال مثلاً tetramethylsilane للمركب Me_4Si بدلاً من tetramethylsilicon. فيما يلي قائمة بعدد من المركبات العضوفلزية وأسماء تلك المركبات.

جدول (١-١) نماذج لبعض المركبات العضو فلزية

المركب	الاسم
Me_4Si	Tetramethylsilane
PH_3	Phosphine
AsH_3	Arsine
Ph_3PH_2	Triphenylphosphorane
Ge_3H_8	Trigermane
As_4H_6	Tetrarsine
$(CH_3)_4B_2H_2$	Tetramethyldiborane
Ph_3PBr_2	Triphenylphosphine dibromide أو Dibromotriphenylphosphorane
$Me_3SiSiPh_3$	1,1,1-trimethyl-2,2,2-triphenyldisilane
Ph_2SnH_2	Diphenylstannane أو diphenyltine
	triphenylgermanioacetic acid

$\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{COOH}$	أو Triphenylgermyloacetic acid
Me_2SnCl_2	Dimethyldichlorostannane
Et_4Sn	Tetraethyltin أو tetraethylstannane
Me_3PbCl	Chlorotrimethyllead أو chlorotrimethylplumbane
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$	Tetraethylplumbane
$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	Trimethylsiloxane
Ph_5Sb	Pentaphenylantimony أو pentaphenylstibine
Me_3Bi	Trimethylbismuth أو trimethylbismuthene
Et_3As	Triethylarsine
Me_3BBMe_3	Bis(trimethyl)diborane
$(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{CSiMe}_2\text{Cl}$	Tris(trimethylsilyl)(chlorodimethylsilyl)methane
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SnCl}_3 \\ \diagdown \text{SiMe}_2\text{OMe} \end{array}$	(methoxydimethylsilyl)(trichlorostannyl)bis(trimethylsilyl)methane
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SiMe}_2\text{H} \\ \diagdown \text{SiMe}_2\text{OMe} \end{array}$	(dimethylsilyl)(methoxydimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)-methane
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiOMePhCl}$	Tris(trimethylsilyl)(chloromethoxyphenylsilyl)methane أو Tris(trimethylsilyl)methylchloromethoxyphenylsilane
Me_5P	Pentamethylphosphine
R_4PI	Tetraalkyliodophosphine
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{Cd}$	Diisopentylcadmium
$(\text{CH}_3\text{Sb})_5$	pentamethylcyclopentaantimony

يجدر الإشارة هنا القول "أن بعض المركبات اشتهرت بأسماء معينة نسبة لمن إكتشفها" مثال ذلك RMgX المعروف منذ العام (١٩٠٠) بكاشف جرينارد، وكذلك $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ المعروف بالفروسين ferrocene، وقد أُستخدم المقطع cene في تسمية أعداد كبيرة من المركبات العضومعدنية الأخرى قياساً عليه، فيقال مثلاً uranocene لمركب اليورانيوم و neptanocene لمركب النبتانيوم وهكذا.

يعرف عدد من العناصر الفلزية بأسماء أخرى غير المدونة في الجدول الدوري ويشترك لمركبات تلك العناصر أسماء قد تختلف عن الاسماء المألوفة لبقية المركبات. تضم هذه المجموعة العناصر التالية (Fe, Sn, Ag, Pb, Sb, Au, W)، ويوضح الجدول أدناه طريقة التسمية لتلك المركبات.

جدول (١-٢) أسماء عدد من الفلزات ومركباتها

اسم العنصر		اسم المركب		
الوارد في الجدول	المستخدم	الفعلي	المفترض	
Fe	Iron	Ferrum	Ferrate	Ironate
Sn	Tin	Stannum	Stannate	Tin
Sb	Antimony	Stib	Stibene	Antimony
Pb	Lead	Plumbum	Plumbate	Lead
Au	Gold	Aurum	Aurate	Goldate
W	Tungsten	Wolfram	Wolframate	Tugestate
Cu	copper	Cuprum	Cuprate	Copperate

الفصل الثاني

الرابطة بين الكربون والفلز

الفصل الثاني

٢ - الرابطة بين الكربون والفلز

١-٢ تصنيف المركبات العضومعدنية

تنشأ الرابطة بين الفلز الأقل سالبية كهربية وذرة الكربون الأعلى سالبية كهربية (2.5)، وتكون هذه الرابطة أيونية لمركب مثل Ph^-Na^+ ، أو تساهمية بسيطة في المركب PbEt_4 ، ومن النوع الثنائي (π -dative) كما في الفروسين $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. لعل من المناسب تصنيف المركبات العضومعدنية على أساس نوع الرابطة بين ذرة الكربون وذرة الفلز، ويمكن هنا القول أن المركبات العضومعدنية لعناصر المجموعات الرئيسية هي في الأصل مشتقات لتلك العناصر التي تتضمن الغليفين (s, p) وإلكترونات الربط (electrons of bonding)، وإذا أخذ في الاعتبار زيادة صفة السالبة الكهربائية لذرة الكربون - نوعاً ما - إذ تساوى (2.5) بمقياس Pauling (جدول رقم ٢-١) فإنها ستكون رابطة أيونية مع الفلز، وهذا ما يحصل مع عناصر المجموعتين الأولى (القلوية) والثانية (القلوية الأرضية) عدا عناصر الليثيوم والبريليوم والماجسيوم التي ترتبط بذرة الكربون برابطة ناقصة إلكترون (electron deficient bond). والملاحظ بشكل عام أن عناصر المجموعات الرئيسية تكوّن مع الكربون رابطة تساهمية من النوع (σ)، أما بالنسبة للعناصر الإنتقالية (الدورتين الأولى والثانية) التي تتضمن الغليف (d) أو العناصر النادرة وتتضمن الغليف (f) فستكوّن مع الكربون معقدات من النوع π ، يتضح هذا من الشكل أدناه الذي يوضح أنواع الروابط التي تنشأ بين ذرة الكربون وذرات العناصر المختلفة في الجدول الدوري التالي:

جدول (١-٢) أنواع الروابط التي تكوّنها ذرة الكربون مع عناصر الجدول الدوري

18

1	H	2	He	13	14	15	16	17	18
	Li	Be	Ne	B	C	N	O	F	He
	Na	Mg	Ar	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	K	Ca	Kr	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr	Xe	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba	Rn	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Fr	Ra		Hg					
				Zn					
				Cu					
				Ni					
				Co					
				Fe					
				Mn					
				Cr					
				V					
				Ti					
				Sc					
				Y					
				Zr					
				Nb					
				Mo					
				Tc					
				Ru					
				Rh					
				Pd					
				Ag					
				Cd					
				Hg					
				Au					
				Pt					
				Ir					
				Os					
				Re					
				W					
				Ta					
				Hf					
				Zr					
				Nb					
				Mo					
				Cr					
				Mn					
				Fe					
				Co					
				Ni					
				Cu					
				Zn					
				Ga					
				Ge					
				As					
				Se					
				Br					
				Kr					

روابط تساهمية متعددة المركز

رابطه أيونية

رابطه تساهمية بقدر متساو

رابطه تساهمية غالباً ما تكون

من النوع (π, σ)

من النوع σ ونادراً من النوع π

* تكون الرابطة أيونية وتساهمية مع عناصر اللانثانيدات والأكتينيدات.

٢-٢ الرابطة الأيونية The Ionic Bond

تتكون الرابطة الأيونية (أو ما يعرف بالرابطة التساهمية الكهربائية electrovalent bond) عند إنتقال إلكترون واحد أو أكثر من غلاف تكافؤ (valence shell) ذرة ما إلى غلاف تكافؤ ذرة أخرى. تُسمى الذرة الأولى بعد الإنتقال بالكاتيون وتُسمى الذرة الثانية بالأنيون، وتتناسب قوة الرابطة الأيونية طردياً مع قوة التجاذب بين الأيونين الموجب والسالب حسب قانون كولوم وعكسياً مع مربع المسافة بينهما، ويزداد إحتمال تكوين الرابطة الأيونية بين ذرتي الكربون والفلز كلما إزداد الفرق في السالبة الكهربائية بينهما (الجدول ٢-٢ التالي):

جدول (٢-٢) قيم السالبية الكهربية، وفرق السالبية الكهربية، والنسبة المئوية للرابطة الأيونية بين العنصر والكربون

العنصر		الفرق السالبية الكهربية		النسبة المئوية للرابطة الأيونية	
العنصر	السالبية الكهربية	فرق السالبية الكهربية	النسبة المئوية للرابطة الأيونية	العنصر	السالبية الكهربية
Li	0.97	Be	1.47	H	2.1
Na	1.01	Mg	1.23		0.4
K	0.91	Ca	1.04		4
Rb	0.89	Sr	1.46		
Cs	1.64	Y	1.30		
Fr	4.9	Sc	1.20		
		Ti	1.32		
		V	1.45		
		Cr	1.56		
		Mn	1.60		
		Fe	1.64		
		Co	1.70		
		Ni	1.75		
		Cu	1.75		
		Zn	1.66		
		Ga	1.82		
		Ge	2.02		
		As	2.20		
		Se	2.48		
		Br	2.74		
		Kr	-		
		Xe	-		
		I	2.21		
		Sb	1.82		
		Te	2.01		
		Bi	1.67		
		Po	1.76		
		At	1.90		
		Rn	-		
		Pb	1.55		
		Bi	1.67		
		Po	1.76		
		At	1.90		
		Rn	-		
		Tl	1.44		
		Pb	1.55		
		Bi	1.67		
		Po	1.76		
		At	1.90		
		Rn	-		
		Hg	1.44		
		Tl	1.44		
		Pb	1.55		
		Bi	1.67		
		Po	1.76		
		At	1.90		
		Rn	-		
		Ir	1.55		
		Pt	1.44		
		Au	1.42		
		Hg	1.44		
		Tl	1.44		
		Pb	1.55		
		Bi	1.67		
		Po	1.76		
		At	1.90		
		Rn	-		
		Os	1.52		
		Ir	1.55		
		Pt	1.44		
		Au	1.42		
		Hg	1.44		
		Tl	1.44		
		Pb	1.55		
		Bi	1.67		
		Po	1.76		
		At	1.90		
		Rn	-		
		Re	1.46		
		Os	1.52		
		Ir	1.55		
		Pt	1.44		
		Au	1.42		
		Hg	1.44		
		Tl	1.44		
		Pb	1.55		
		Bi	1.67		
		Po	1.76		
		At	1.90		
		Rn	-		
		W	1.40		
		Re	1.46		
		Os	1.52		
		Ir	1.55		
		Pt	1.44		
		Au	1.42		
		Hg	1.44		
		Tl	1.44		
		Pb	1.55		
		Bi	1.67		
		Po	1.76		
		At	1.90		
		Rn	-		
		Nb	1.23		
		Mo	1.30		
		Tc	1.36		
		Ru	1.42		
		Rh	1.45		
		Pd	1.35		
		Ag	1.42		
		Cd	1.46		
		In	1.49		
		Sn	1.72		
		Sb	1.82		
		Te	2.01		
		I	2.21		
		Xe	-		
		U	1.28		
		Pa	1.36		
		Th	1.11		
		Ac*	1.5		
		Ra	1.64		
		Fr	4.9		
		La*	1.08		
		Ce	1.04		
		Pr	1.04		
		Nd	1.04		
		Pm	1.04		
		Sm	1.04		
		Eu	1.04		
		Gd	1.04		
		Tb	1.04		
		Dy	1.04		
		Ho	1.04		
		Er	1.04		
		Tm	1.04		
		Yb	1.04		
		Lu	1.04		
		Hf	1.27		
		Ta	1.17		
		W	1.10		
		Re	1.04		
		Os	0.98		
		Ir	0.95		
		Pt	1.06		
		Au	1.08		
		Hg	1.06		
		Tl	1.06		
		Pb	1.06		
		Bi	0.83		
		Po	0.74		
		At	0.60		
		Rn	-		
		U	1.22		
		Pa	1.14		
		Th	1.11		
		Ac*	1.5		
		Ra	1.64		
		Fr	4.9		

* تستخدم هذه القيم للعناصر اللانثانية.

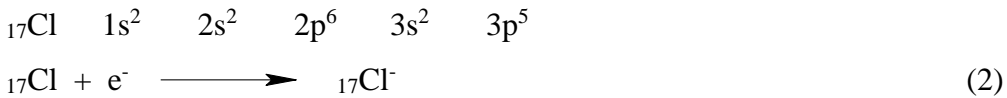
وقد توصل كوسل (Kossel) سنة ١٩١٦ إلى ما يلي "ميل الهالوجينات لكسب إلكترون واحد لتصل لتركيب الغاز النبيل". ويتكوّن الأيون السالب (X^-), كما ان عناصر المجموعة الأولى تميل لفقد إلكترون واحد لتكوين الأيون الموجب (M^+) الذي له ترتيب الغاز النبيل، وخيار فقد الذرة لإلكترون أسهل من خيار إكتسابها لسبعة إلكترونات للوصول لترتيب الغاز النبيل لذا فهو المفضل، وينشأ المركب الأيوني من اتحاد هذين الأيونين السالب والموجب، أو عندما يتحد العنصر الأقل جهد تأين مع العنصر الذي له ميل أعلى لكسب الإلكترون، يتضح هذا من المثال التالي:

كلوريد الصوديوم NaCl

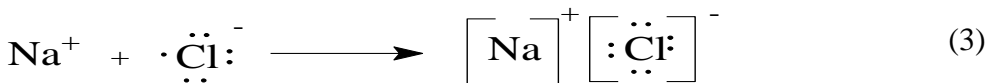
الترتيب الإلكتروني لكل منهما هو:



من هذه الخطوة يتكوّن الأيون الموجب Na^+ ، وبالنسبة للكلور فإن ترتيبه الإلكتروني هو:



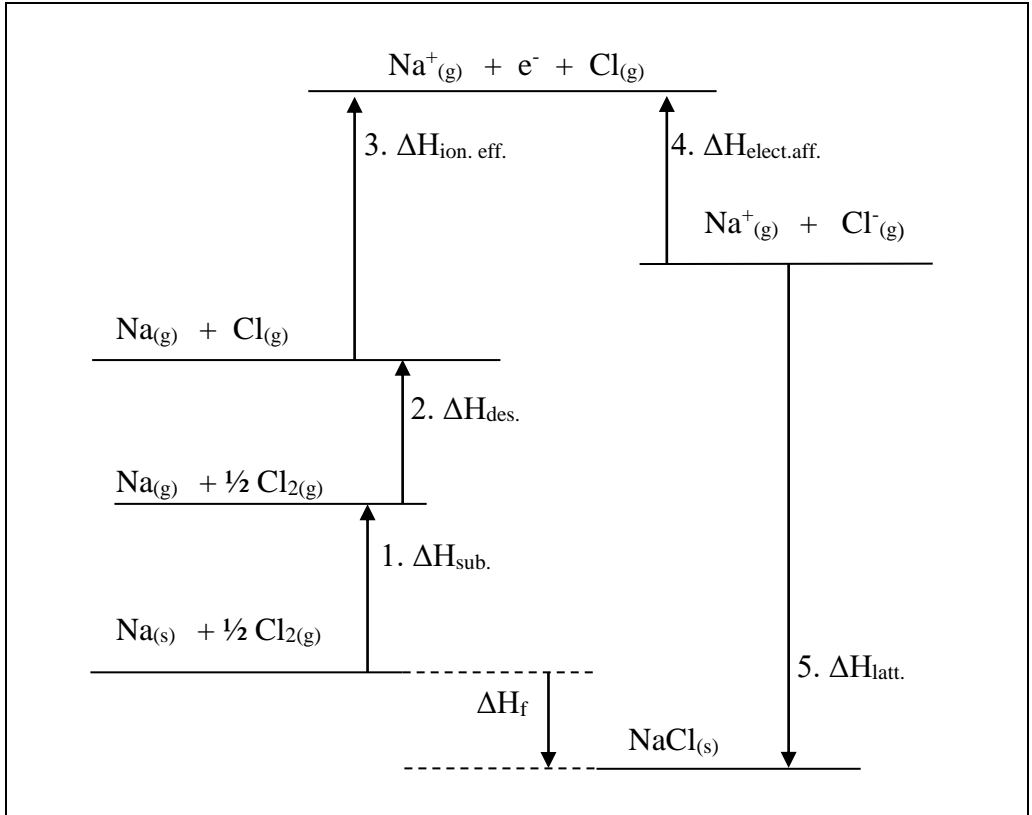
من هذه الخطوة يتكوّن الأيون السالب Cl^- ، وتتكوّن الرابطة الأيونية وفق ما يلي:



لكل من أيوني الصوديوم والكلور تركيب ثابت، وبإتحداهما سيتكوّن كلوريد الصوديوم، والعوامل التي تساعد على تكوين الرابطة الأيونية هي:

- أ- طاقة تأين منخفضة للفلز.
 ب- سالبية كهربية عالية للافلز.
 ج- طاقة شبكية عالية.

وقد أوضح ذلك كل من بورن وهاربر من خلال الدائرة التالية التي تعد تمثيلاً واضحاً لقانون هس (شكل رقم ٢-١):



شكل رقم (٢-١) دائرة بورن هاربر

وتمتاز المركبات الأيونية بعدد من الصفات يمكن إجمالها فيما يلي:

١- الصلابة لزيادة قوى التجاذب بين أيوناتها الموجبة، والسالبة في الهيكل

البلوري، ولهذا السبب فلها درجات إنصهار وغلان عالية.

٢- يسهل ذوبان مركباتها في الماء، والمحاليل المتأينة الأخرى، وأن محاليل

مركباتها موصلة للتيار الكهربائي.

٣- لا تذوب في البنزين، والمذيبات العضوية الأخرى.

٤- تفاعلاتها تامة، وسريعة لأن التفاعل يحصل بمجرد التصادم بين الأيونات.

وتنشأ الرابطة الأيونية بين ذرة الكربون في المجموعة العضوية (الكاربينيون)، وذرة الفلز

للمجموعة القلوية، أو القلوية الأرضية (الكاتيون)، وتعد مركبات الصوديوم من أفضل

الأمثلة للمركبات الأيونية مثل إيثيل الصوديوم $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Na})$ ، والبنترادانيل الحلقي

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{Na})$ ، ومركبات أخرى مثل $\text{CH} \equiv \text{CNa}$ و PhNa و $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ ، ولفهم

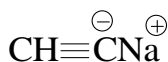
تكوّن الرابطة الأيونية في تلك المركبات نجد أن الشحنة السالبة للكاربينيون في المركب

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Na}$ تكون متمركزة على ذرة الكربون:



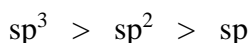
و يلاحظ الشئ نفسه مع المركب $\text{CH} \equiv \text{CNa}$ حيث تتركز الشحنة السالبة على ذرة

كربون محددة:



يعتمد ثبات الشحنة السالبة على السالبة الكهربائية لذرات الكربون ذات التهجين (sp)،

ويتميز مركز الكاربينيون بالفعالية العالية، تقل هذه الفعالية لأنواع التهجين بالترتيب التالي:



تعتمد السالبية الكهربية على الترتيب الإلكتروني في غلاف التكافؤ بالإضافة إلى الرمز الذي ينتج من ذلك الترتيب، فالسالبية الكهربية لذرة الكربون بترتيبها $2s^2 2p^2$ (3P_0) تساوي (12.4 eV) في حين أن السالبية الكهربية للترتيب الإلكتروني $2s^1 2p^3$ (5S_2) تساوي (15.95 eV)، كما أن تعريف مليكان للسالبية الكهربية يمكننا من تقدير السالبية الكهربية للأيونات طالما أن طاقة التأين والألفة الإلكترونية معروفة لأغلب الأيونات، وبمثل ما أن السالبية الكهربية للمدارين $2s$ و $2p$ تختلف، فإنها تختلف من هجين إلى آخر اعتماداً على نسبة مساهمة المدارين (s ، p) في الهجين. وتوضح الأرقام التالية والشكل (٢-٢) السالبية الكهربية لأنواع الهجين المختلفة بنسبة المساهمة للمدارات الذرية في التهجين، ومن الممكن أن يكون لذرة الكربون (وكذلك النيتروجين) هجين ومدارات ذرية من نوع π .

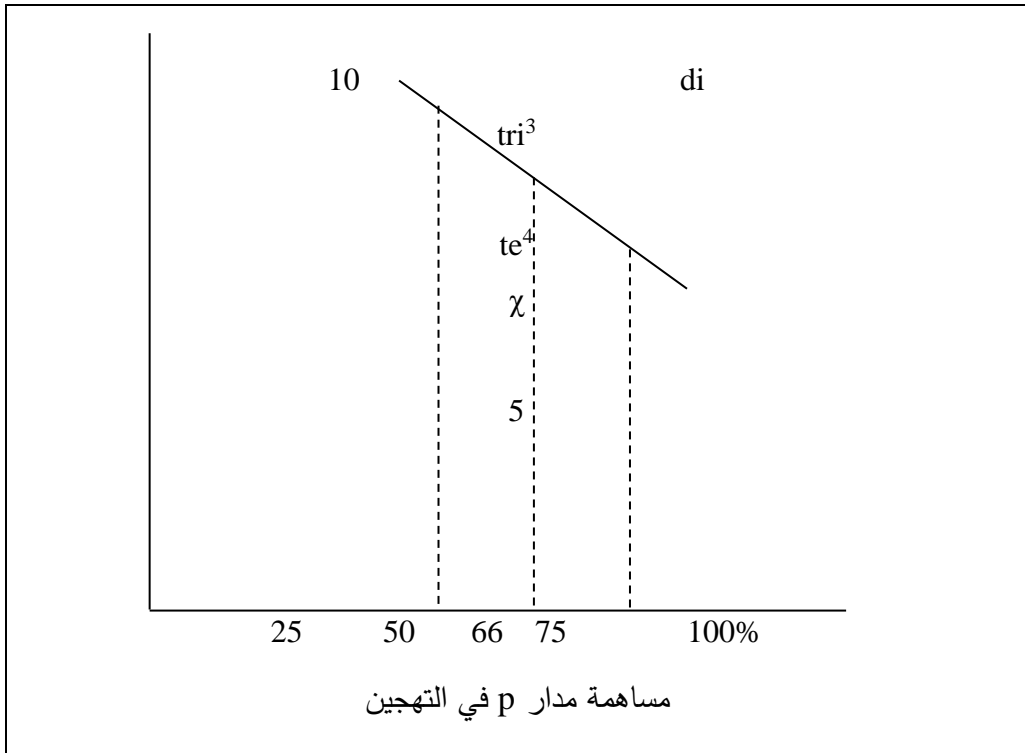
	χ
1. di $^2\pi^2$	10.4
2. tr $^3\pi$	8.8
3. te 4	8.0

di = diagonal sp hybrid

tr³ = triagonal sp² hybrid

te⁴ = tetrahedral sp³ hybrid

حيث :



شكل (٢-٢) أنواع التهجين المختلفة

ولقد عرّف العالم بولينج الفرق في السالبية الكهربية بين الذرتين (C, M) بدلالة حيود طاقة الرابطة (C-M) من متوسط طاقة الرابطين M-M و C-C، وقد عرّف بولينج هذا الفرق لمساهمة الطنين الأيوني في طاقة الرابطة (M-C):



فكلما زاد هذا الحيود زادت نسبة الطنين الأيوني، وزاد الفرق في السالبية الكهربية بين الذرتين (C, M).

وبالإمكان تعريف السالبية الكهربية بدلالة القوى العاملة على إلكترونات التكافؤ لتكون معياراً ومقياساً لقدرة الذرة على جذب الإلكترونات:

$$F = \frac{e^2 \cdot Z^*}{r^2}$$

حيث نصف القطر (r) يساوي نصف القطر التساهمي ($r_{cov.}$)، وبالتالي فإن السالبية الكهربائية لبولينج تعطى بالمعادلة التالية:

$$\psi_p = 0.36 \frac{Z^*}{r^2} + 0.7$$

وقد تكون الشحنة السالبة غير متركرة على ذرة كربون محددة كما في المركب C_5H_5Na أو $(C_5H_5)_2Mg$:



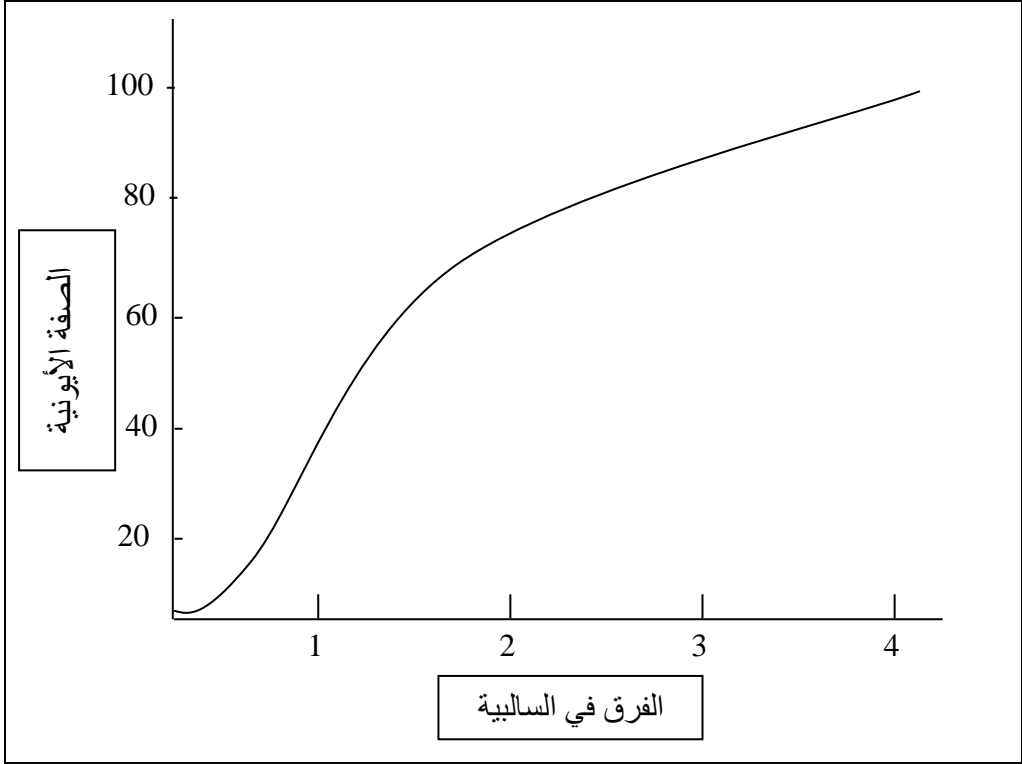
وتزداد الصفة الأيونية للرابطة بين ذرتي الكربون والفلز $M^{\delta+}-C^{\delta+}$ (بسبب الخاصية القطبية لتلك الرابطة) بزيادة الفرق في السالبية الكهربائية بينهما وفق صيغة بولنج:

$$\Delta X = X_C - X_M$$

حيث:

السالبية الكهربائية للكربون	X_C
السالبية الكهربائية للفلز	X_M
الفرق في السالبية الكهربائية بينهما	ΔX

وتوضح العلاقة البيانية (شكل رقم ٢-٣) إزداد الصفة الأيونية للرابطة بزيادة الفرق في السالبية الكهربائية (ΔX) بين ذرتي الكربون والفلز.



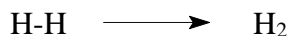
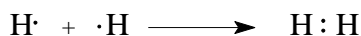
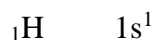
شكل رقم (٢-٣) علاقة الفرق في السالبية الكهربائية بالصفة الأيونية للرابطة

٣-٢ الرابطة التساهمية The Covalent Bond

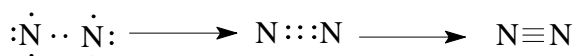
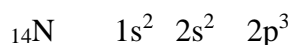
تتكون الرابطة التساهمية وفق نظرية جلبرت لويس (Gilbert Lewis) من مساهمة كل ذرة بالإلكترون لتشكيل زوجاً إلكترونياً، هذا الزوج لا ينتقل من مدار فرعي بغليف إحدى الذرات للآخر.

يحدث هذا من الربط بين الذرات المتماثلة مثل الهيدروجين والنتروجين والكلورين:

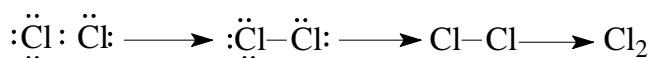
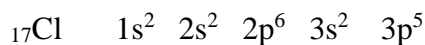
١- الهيدروجين



٢- النيتروجين

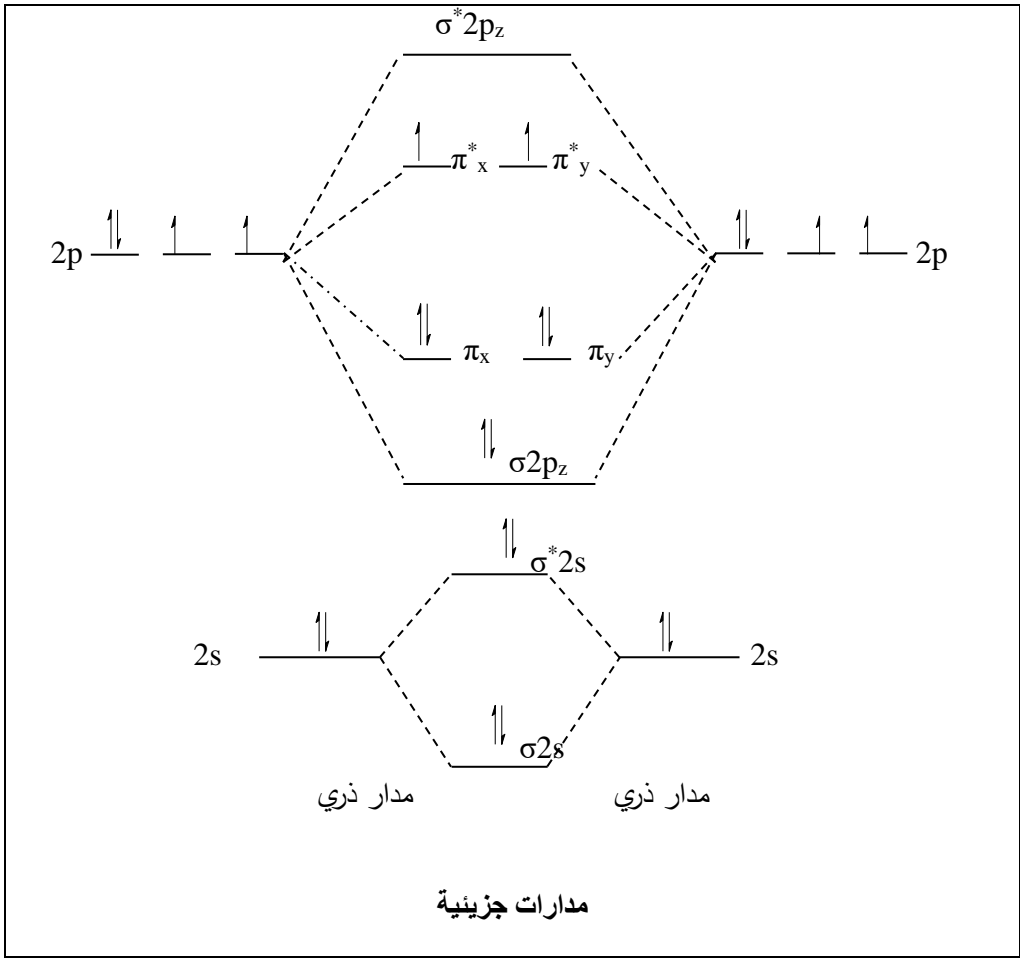


٣- الكلورين



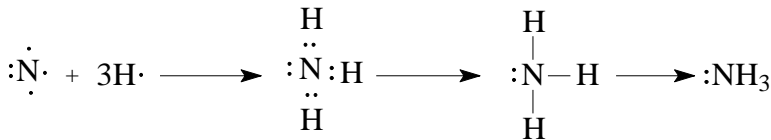
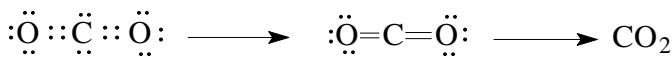
وفق نظرية المدارات الجزيئية فإنه ينشأ عن اتحاد مدارات التكافؤ لذرات الجزيء نوعان من المدارات هما، مدارات الربط الجزيئية، ومدارات عدم الربط الجزيئية بسبب التداخلين البناء وغير البناء للموجات الإلكترونية في ذرات الجزيء على الترتيب. يوضح الشكل (٢-٤) كيفية تكوين المدارات الجزيئية في جزيء الأكسجين لرابطة تساهمية من النوعين (π و σ):

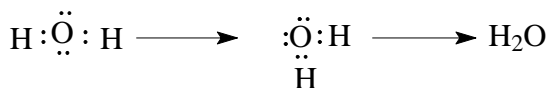




شكل (٢-٤) كيفية تكوين المدارات الجزيئية في جزيء الأوكسجين

كما يحدث الربط بين الذرات المختلفة، مثال ذلك جزيئات ثاني أكسيد الكربون والنشادر والماء:





وعند المقارنة بين المركبات الأيونية والتساهمية يلاحظ أن التساهمية تمتاز بعدد من الخواص منها:

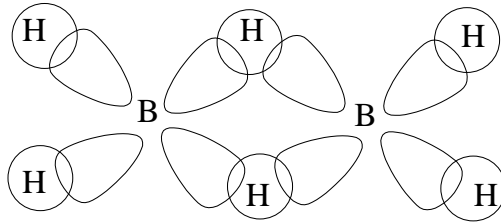
- ١- أنها غير إلكترونية.
- ٢- تتماسك جزيئاتها بتركيب متشابك (interlocking).
- ٣- تذوب في البنزين ولا تذوب في الماء.

تنشأ الرابطة التساهمية في المركبات العضو معدنية بين الكربون وكل من العناصر الإنتقالية وغير الإنتقالية، وتوصف بأنها ذات قطبية عالية لزيادة الفرق في السالبية الكهربائية بين ذرتي الكربون والفلز، مثال ذلك مركبات السليكون والفسفور والرصاص $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ و PR_3 و R_4Pb ، ومن مركبات العناصر الإنتقالية كل من R_2Cd و R_2Hg و $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ ، وينبغي الإشارة إلى أن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات على ذرة الكربون سيزيد من ثبات الرابطة، مثال ذلك أن إستبدال ذرة الهيدروجين في المجموعة CH_3 بذرة فلور سيجعل الرابطة أكثر ثباتاً حرارياً من الرابطة في مجموعة الميثيل وبالذات إذا كانت ذرة الفلز من العناصر الإنتقالية، ويمكن القول أن كل الروابط ذات قطبية عالية وأن قطبية الرابطة تزداد عندما تكون الرابطة جزءاً من نظام غير مشبع أو أروماتي.

٢-٤ الرابطة ناقصة الإلكترون The Electron Deficient Bond

إضافة لقدرة العناصر الفلزية على تكوين الرابطة الأحادية فإنه تنشأ رابطة أخرى ضعيفة مقارنة بالأنواع الأخرى من الروابط بين عدد من ذرات الفلزات من عناصر المجموعات الثلاث الأولى وهي بالتحديد (Li, Be, Mg, B, Al) وذرة الكربون، وتكون هذه على هيئة جسر يربط ذرتي الفلز بذرة الكربون. يَعتَبَر بعض الكيميائيين أن الرابطة

ناقصة الإلكترون رابطة متعددة المراكز، ويمكن تمثيل هذه الرابطة بالمركب B_2H_6 على النحو التالي:



رابطة ثلاثية المركز

تستخدم الرابطة الطرفية (B-H) إلكترونين اثنين لتكوين الرابطة التساهمية أي ثمانية إلكترونات من إلكترونات التكافؤ (إثني عشر إلكترون)، ويتبقى من الإلكترونات أربعة - لا تكفي لتكوين أربع روابط بين ذرتي الهيدروجين وذرتي البورن - فتتكون روابط ثلاثية المركز ناقصة الإلكترونات.

تعد المشتقات العضومعدنية للبريليوم مثل $(Me_2Be)_n$ والألمونيوم مثل $(Me_3Al)_n$ مركبات متعددة (على الرغم من نقص الزوج الإلكتروني على المجموعة العضوية) قادرة على تكوين جسر بين الفلز والروابط التساندية (dative bonds)، وتوصف العناصر التي تميل لتكوين هذا النوع من الروابط بأنها:

- أ- ذات أغلفة إلكترونية بها أقل من نصف ما تستوعبه من الإلكترونات، مثال ذلك وجود إلكترونين في ذرة البريليوم، ووجود ثلاثة إلكترونات في ذرة الألمونيوم، وعند تصور أن التهجين هو sp^3 الذي يستوعب ثمانية إلكترونات بما يعني زيادة عدد الإلكترونات بذرتي البريليوم والألمونيوم.

ب- أن ذرة الفلز مستقطبة لإنخفاض نسبة الشحنة إلى نصف القطر.

وتكوين هذا النوع من الروابط يعكس ميل الذرات لإستخدام كامل المدارات والإلكترونات في الرابطة الكيميائية*.

٥-٢ ثبات المركب العضومعدني

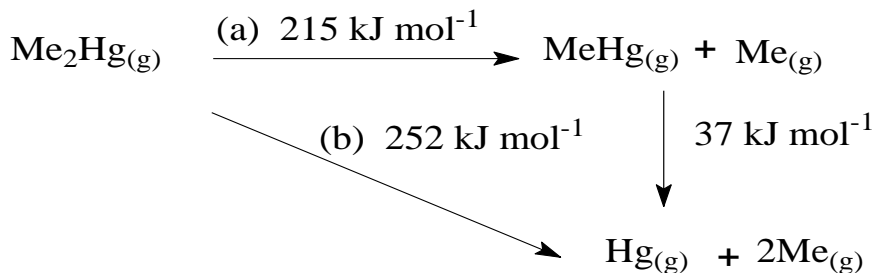
يعد المركب العضومعدني ثابتاً إذا كان ثابتاً حرارياً أو لديه القدرة على مقاومة التغير الكيميائي مثل الأكسدة والتميو، ويحافظ الكثير من هذه المركبات على ثباته عند حفظه في أوعية معينة تحت غاز النيتروجين أو غاز الأرجون، ويستخدم الأخير إما لتجنب تفاعل غاز النيتروجين مع المركب العضومعدني، مثال ذلك تكوّن المعقد $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ من تميو المعقد $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ ، أو لأن غاز الأرجون أثقل من غاز النيتروجين فتزداد قدرته على طرد الهواء من وعاء التفاعل.

١-٥-٢ الثبات الحراري

يرتبط الثبات الحراري لأي مركب بحرارة تكوينه (ΔH°_f)، وأوضحت دراسة مركبات الميثيل لعناصر الصف الأول من الجدول الدوري للعناصر وبالتحديد للمركبين Me_3N و Me_4C إنخفاضاً لقيم حرارة التكوين لهما لازدياد طاقة ربط هذه العناصر عند الظروف القياسية. يبين الجدول (٤-٢) هذه القيم لبعض المركبات العضومعدنية، ويُستدل منها على ثبات مركبات مثل Me_4Si و Me_3B من الناحية الثرموديناميكية عند

* لمعرفة المزيد عن تركيب هذا النوع من المركبات أنظر الفصلين الرابع (٤-٢) والخامس (٤-٥).

درجة حرارة الغرفة، وعلى أن مركبات أخرى مثل Me_2Hg و Me_4Pb و Me_3Tl أقل ثباتاً منها أي أنها ماصة للحرارة:



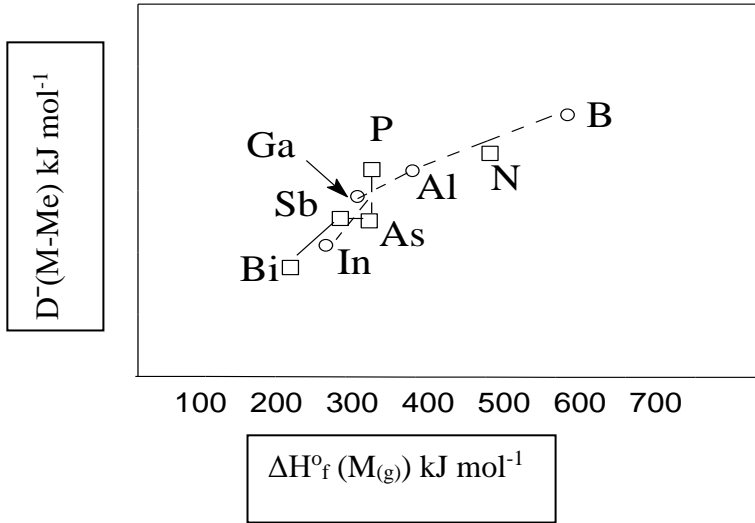
يوضح المخطط أعلاه أن تفكك المركب يتم بخطوة واحدة (b) أو خطوتين (a) ليتكوّن الناتج النهائي.

جدول (٢-٤) حرارات التكوين لبعض المركبات العضومعدنية

المركب	حرارة التكوين $\Delta H_f^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$	المركب	حرارة التكوين $\Delta H_f^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Ph}_3\text{Bi}_{(g)}$	601	$\text{Me}_4\text{Sn}_{(g)}$	-19
$\text{Ph}_3\text{P}_{(g)}$	218	$\text{Me}_3\text{Ga}_{(g)}$	-32
$\text{Me}_3\text{Bi}_{(g)}$	194	$\text{EtLi}_{(g)}$	-59
$\text{Me}_3\text{In}_{(g)}$	173	$\text{Me}_4\text{Ge}_{(g)}$	-71
$\text{Me}_4\text{Pb}_{(g)}$	136	$\text{Me}_3\text{Al}_{(g)}$	-81
$\text{Me}_2\text{Cd}_{(g)}$	106	$\text{Me}_3\text{P}_{(g)}$	-101
$\text{Me}_2\text{Hg}_{(g)}$	94	$\text{Me}_3\text{B}_{(g)}$	-123
$\text{Me}_2\text{Zn}_{(g)}$	50	$\text{Me}_4\text{Si}_{(g)}$	-245
$\text{Me}_3\text{Sb}_{(g)}$	32	MeMgI	-288
$\text{Me}_3\text{As}_{(g)}$	13		

يلاحظ من الجدول أعلاه (الجزء الأيسر) أن أعلى قيمة موجبة لمركب البزموت (Ph_3Bi) وأدناها لمركب الزرنيخ (Me_3As).

ولعل العلاقة البيانية (شكل رقم ٢-٥) توضح مقدار الإختلاف في الثبات بين هذين النوعين من المركبات:



شكل (٢-٥) علاقة متوسط طاقة كسر الرابطة (M-Me) بحرارة التكوين القياسية (ΔH_f^0) في مركبات الميثيل

٢-٥-٢ الثبات تجاه التميؤ Solvation

يقصد بالتميؤ هنا "الهجوم النيكلوفيلي الذي يقوم به الماء على المركب العضومعدني"، ويسهل حدوثه بوجود مدارات فارغة من الإلكترونات ولذا فإن مركبات المجموعات الأولى والثانية والثالثة عشر وبالتحديد مركبات الألمونيوم والجاليوم أكثر عرضة للتميؤ، ويعتمد معدل التميؤ على قطبية الرابطة بين ذرتي الكربون والفلز ولذا فالمعدل يتدرج من عال جداً لمركب الألمونيوم إلى ثابت عند درجة حرارة الغرفة كما هي الحال لمركب Me_3B الذي لا يتأثر بالماء على الرغم من وجود المدار الفارغ 2p في ذرة

البورون لأن الرابطة غير قطبية. وتعد مركبات المجموعة الرابعة عشر الأكثر مقاومة للهجوم النيكولوفيلي لإحاطة ذرة السليكون بغلاف ممتلئ بالإلكترونات، ويبين الجدول (٢-٢) الفرق في السالبية الكهربائية بين ذرة الكربون وعدد من الذرات الغلزية، لتوضيح الصورة أكثر حول تفاوت المركبات في مقاومتها للتميؤ.

جدول (٢-٣) الفرق في السالبية الكهربائية بين الكربون* وذرة الفلز

M	C-M
Cs	1.64
Rb	1.61
K	1.59
Li	1.53
Sr	1.51
Na	1.49
Ca	1.46
Mg	1.23
Tl	1.06
Be	1.03
In	1.01
Pb	0.95
Al	0.93
Bi	0.83
Sn	0.78
Si	0.76
Sb	0.68
Te	0.49
Ge	0.48
P	0.44
As	0.30
Se	0.02

↑

تزداد الصفة القطبية
في الإتجاه من أسفل
إلى أعلى

* السالبية الكهربائية للكربون 2.5.

٢-٥-٣ الثبات تجاه الأكسدة

تعتبر المركبات العضومعدنية- بشكل عام- مركبات غير ثابتة تجاه الأكسدة، ويعد الكثير منها- من الناحية الحركية- غير ثابت تجاه الأكسدة عند درجة حرارة الغرفة، ومما يزيد من عدم الثبات تجاه الأكسدة وجود مدارات فارغة من الإلكترونات في الذرة المركزية، مثال ذلك المركبين (Me_3Al, Me_3In) ، والملاحظ على مركب الألمونيوم مثلاً سرعة الإشتعال في وجود أي أثر بسيط للهواء. والعامل الآخر لعدم الثبات وجود الزوج الإلكتروني الحر على الذرة المركزية كما هي الحال في مركب الأنتمون (Me_3Sb) . وتوصف أنواع أخرى من المركبات العضومعدنية بأنها ثابتة تجاه الأكسدة، ولعل من أوضح تلك الأمثلة مركب السليكون المشبع $(Me_4Si)^*$ الذي لا تتطبق عليه أي من الصفتين.

٢-٦ طرق تكوين المركبات العضومعدنية لعناصر المجموعات الرئيسية

تتعدد طرق تكوين المركبات العضومعدنية، وقد يصعب حصرها، وهناك أكثر من رأي لتصنيف تلك الطرق، فتصنف مثلاً إلى نوعين مباشرة وغير مباشرة، يتفاعل في الأولى الفلز مع الكاشف، ويتفاعل في الثانية المركب العضومعدني مع الكاشف المناسب، وهناك من يرى تصنيفها إلى أربع طرق هي:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| Oxidative addition | ١- تفاعلات الأكسدة بالاضافة |
| Exchange Reactions | ٢- تفاعلات التبادل |
| Insertion Reactions | ٣- تفاعلات الإدخال |
| Elimination Reactions | ٤- تفاعلات الإزاحة |

وهناك من يُفصّل في التصنيف فتكون أكثر من أربعة.

* لمزيد من التفاصيل أنظر الفصل السادس (٦-١-٢).

وينبغي قبل إجراء التفاعل ملاحظة الظروف المناسبة لإتمامه مثل وجود النيتروجين، وخلو جو التفاعل من الهواء والرطوبة أو الاثنين معاً، ووفرة المواد الأولية، وكمية الناتج المتكوّن وخواصه المختلفة ودرجة النقاوة.

٢-٦-١ تفاعل الفلز مع الهاليد العضوي

تُعد الطريقة المباشرة لتحضير المركب العضومعدني من تفاعل الفلز مع الهاليد العضوي بمثابة حجر الزاوية في الكيمياء العضومعدنية فهي الأكثر شيوعاً وأهمية لتحضير المركبات العضومعدنية في المختبر والصناعة على حدٍ سواء، ومن أبسط أنواع تلك الطرق تفاعل الفلز مع الهاليد العضوي، وهو أحد امثلة تفاعلات الأكسدة بالإضافة وفق الصيغة التالية:



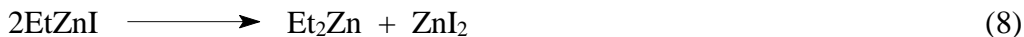
حيث:

M	فلز
X	هالوجين
R	ألكيل أو آريل

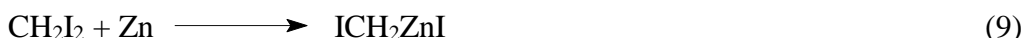
من أمثلة هذه التفاعلات ما يلي:



وفي خطوة أخرى يتفكك المركب EtZnI ليكون مركباً آخرًا هو (Et₂Zn):



وقد يتفاعل فلز الخارصين مع ثنائي يوديد الميثان لتكوين الكاربين كما يتضح من التفاعلين التاليين:

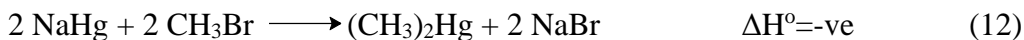


كاربين

تُستخدم هذه الطريقة لتحضير عدد كبير من المركبات العضومعدنية، ويسهل حدوث هذا التفاعل مع العناصر ذات السالبية الكهربية المنخفضة عدا عنصرَي (Mg, Al) لتكوّن طبقة من الأكسيد على سطحها، أما العناصر اللافلزية فتحتاج لظروف قسرية لإتمام تفاعلاتها، وقد يتعذر إتمام هذا التفاعل مع فلزات مثل (M = Pb, Bi, Hg) لتكوينها روابط ضعيفة مع ذرة الكربون فيكون البديل بالنسبة فلز الرصاص مثلاً تقطيعه إلى أجزاء صغيرة جداً تتفاعل مباشرة مع الهاليد العضوي أو استخدامه على هيئة سبيكة للرصاص (NaPb) لتنشيط عنصر الرصاص للحصول على الناتج، مثال ذلك:



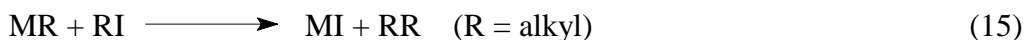
أما بالنسبة للزئبق فيستخدم على هيئة مملغم كما في التفاعل التالي:



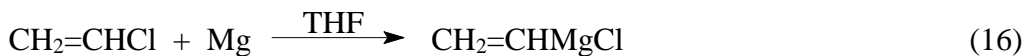
ويمكن تكوين المركب RMgF باستخدام المذيب THF بوجود مادة حافزة هي اليود:



تستخدم الهاليدات (RX, X = F, Cl, Br, I) في تلك التفاعلات لتحضير المركبات العضومعدنية بهذه الطريقة، ويلاحظ أن الكلوريد أرخص من كل من البروميد واليوديد، أما الفلور فيندر استخدامه لصعوبة تكوين الرابطة (C-F) أساساً، وترتيب فعالية الهاليدات هو (I > Br > Cl >> F). وعند استخدام اليود يحصل إزدواج ورتز (Wurtz coupling) للنتائج كما يلي:



ويعد تحضير كاشف جرينارد RMgX ومركبات الليثيوم من أكثر الأمثلة وضوحاً على التفاعل المباشر. تستخدم عادة الإيثرات مذيبات في تلك التفاعلات، ومن أهمها ثنائي إيثيل الإيثر Et₂O بينما يُستخدم مذيب THF الساخن مع كل من الكلوريدات الأروماتية وكلوريد الفينيل، ولعل السبب أنه يمنح الإلكترونات مقارنة بالإيثر:



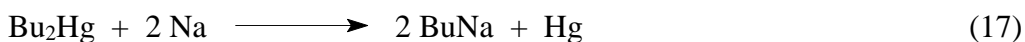
٢-٦-٢ تفاعل المعدن مع المركب العضومعدني

يُتوقع حدوث هذا التفاعل إذا كان العنصر الفلزي الحر (M) أعلى في السلسلة الكهروكيميائية (أكثر كهروموجبية) من العنصر الفلزي الآخر (M):

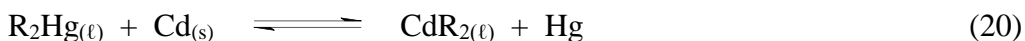


(M = Al, Ga, Sn, Pb, Bi)

وكثيراً ما تُستخدم مشتقات الزئبق مواد أولية في هذه التفاعلات لأنها ثابتة وسهلة التحضير والتنقية. وتعد هذه الطريقة الأفضل لتحضير المركب العضومعدني للعناصر القلوية والقلوية الأرضية ولتحضير الأريلات بدرجة نقاوة عالية:



ويفضّل المركب $(PhCH_2)_2Hg$ لتكوين $(PhCH_2)Na$ على المركب $PhCH_2Cl$ تفادياً لحدوث تفاعل الإزدواج كما يُفضّل أيضاً لتكوين ثنائي ألكيل الماجنسيوم R_2Mg لتجنب الحصول على خليط من المركبين R_2Mg و $RMgX$ وفق تفاعل جرينارد. يعتمد حدوث التفاعل على مدى الاختلاف في الموقع بين العنصرين في السلسلة الكهروكيميائية ولهذا فإن التفاعل المتزن التالي يتوقع حدوثه مع الكاديوم:



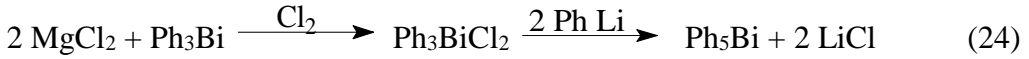
وبالنسبة للخارصين فطبقاً لحرارة التفاعل بين ثاني ميثيل الزئبق وفلز الخارصين والكاديوم فإن التفاعل طارد للحرارة وسيعيد تكوين النواتج:



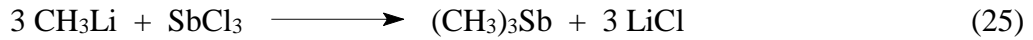
أما التفاعل التالي مع الكاديوم فإنه ماص للحرارة:



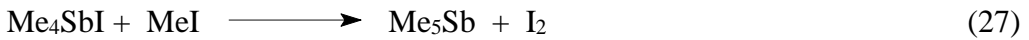
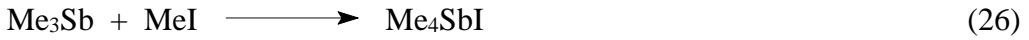
بالنسبة للذموث فإن المركبين الثلاثي والخماسي يتكونان بالتفاعلين التاليين:



ويتم الحصول على الأنتمون الثلاثي من تفاعل التبادل التالي:



أما الخماسي فيتكوّن من تفاعل الأكسدة بالإضافة التالي بإستخدام الهاليد:



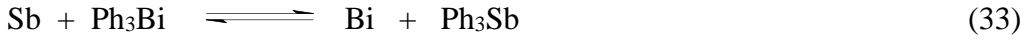
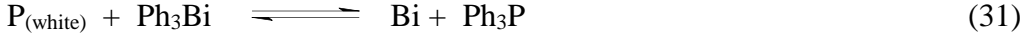
أو بإستخدام الأكسجين:



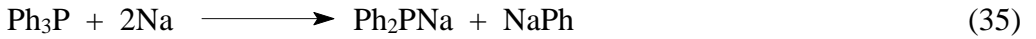
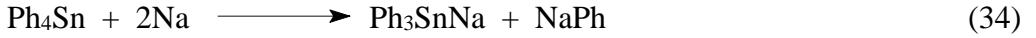
ويتم الحصول على نفس الناتج بإجراء التفاعلين التاليين:



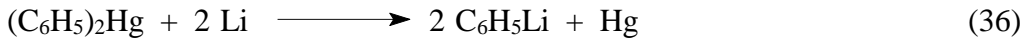
ومن أمثلة تفاعلات التبادل أيضاً ما يلي:



وقد يتم التفاعل بانتقال غير تام للمجموعة العضوية من فلز لآخر، مثاله:

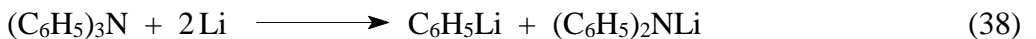


وفيها تكونت رابطة بين ذرتي عنصرين فلزيين في المركب الناتج. ولما تتصف به ذرة الزئبق من صفة كهروإيجابية فإنها تُستبدل بذرة الليثيوم بعد كسر الرابطة بين ذرتي الكربون (الآريلية) والزئبق (على غرار ما حدث في التفاعل السابق عند إستبدال ذرة الهيدروجين بالليثيوم) كما في التفاعل التالي:



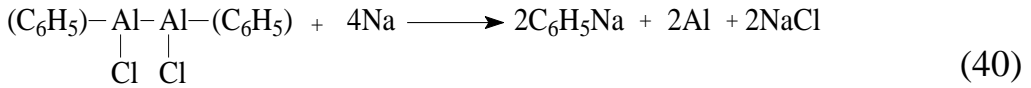
يتم هذا التفاعل بوجود مذيب غير قطبي مثل البنزين فيكون الناتج حراً من الإيثر أو هاليد الليثيوم ولهذا السبب تُفضّل هذه الطريقة لتحضير مركب PhLi على تحضيره من مفاعلة PhBr مع الليثيوم.

ويستخدم الليثيوم لكسر الرابطة بين ذرة الكربون وذرات الفلور والنيتروجين والأكسجين كما في الأمثلة التالية:



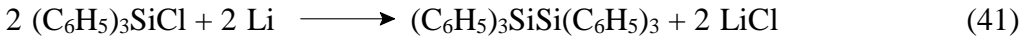


وفي مثال آخر تتكسر الرابطة بين الألمونيوم والكربون ويتم إستبدال ذرة الفلز، فعند مفاعلة أريل الألمونيوم مع الصوديوم يكون الناتج هو $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na})$:

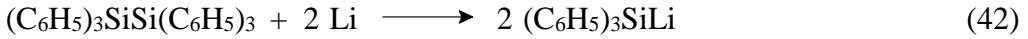


وبخصوص عناصر المجموعة الرابعة عشر فإن الروابط بين ذراتها تتكوّن وتتكسر بالفلزات القلوية كما يتبين من المعادلات التالية:

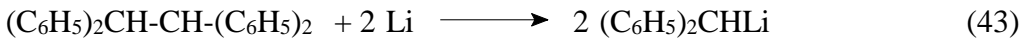
تكوين الرابطة:



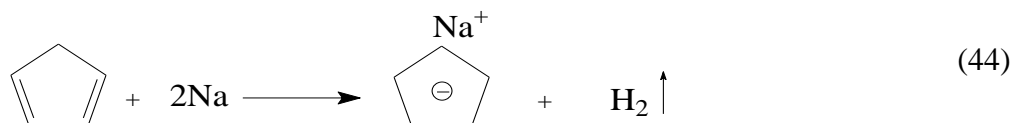
كسر الرابطة:



تتنوع التفاعلات المباشرة بين الفلز والمركب العضوي لتحضير المركبات العضومعدنية فنجد مثلاً- في بعض المركبات العضوية غير المشبعة التي تحتوي على الرابطة $(\text{C}-\text{C})$ - أنه يمكن كسر تلك الرابطة عند مفاعلها مع العناصر القلوية النشطة من المجموعتين (I, II) لتكوين المركب العضومعدني كما في التفاعل التالي:



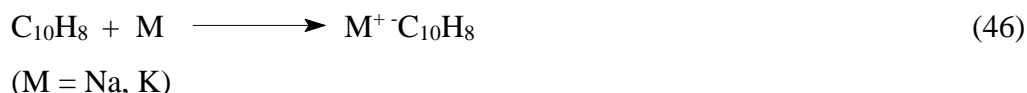
وبالمثل فإن المركبات الهيدروكربونية مثل البنثاديين الحلقي والألكاين (1-alkyne) يتحرر منها الهيدروجين عندما تتفاعل مع الفلزات القلوية في وجود الإيثر ومحلول الأمونيا كما في التفاعل التالي:



ومن الأمثلة الأخرى للتفاعلات المباشرة تفاعل المركب الهيدروكربوني R_3CH المحتوي على ذرة الهيدروجين ذات السالبية الكهربية المنخفضة (مما يجعله يقوم بدور الحمض البروتوني الضعيف) مع الفلز فتستبدل ذرة الهيدروجين بذرة الفلز:



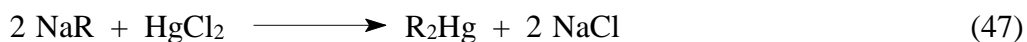
حيث M عنصر فلزي من إحدى المجموعتين الأولى أو الثانية. ومن أمثلة تفاعلات الأكسدة بالإضافة تفاعل الهيدروكربونات غير المشبعة مع الفلزات عند درجات حرارة عالية لتكوين مركبات وسطية:



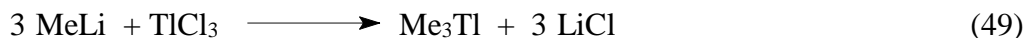
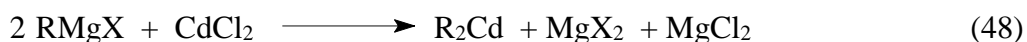
والمركب الناتج يمكن الإستفادة منه لتحضير مركبات عضومعدنية أخرى.

٢-٦-٣ تفاعل المركب العضومعدني مع هاليد المعدن

تعد هذه الطريقة مهمة لتكوين المركب العضومعدني مع الفلز حيث من المتوقع، أن يتم التفاعل إذا كان العنصر (M) في موضع أدنى بالسلسلة الكهروكيميائية من العنصر M، وينبغي ملاحظة أن ما يحدث هنا هو إستبدال الصوديوم بالزئبق:



ولهذا السبب تعد هذه الطريقة الأهم في تحضير كل المركبات العضومعدنية التي يتعذر الحصول عليها بالتفاعل المباشر بين الفلز والهيدروكربون أو الهاليد العضوي والأمثلة على ذلك كثيرة يصعب حصرها، ويمكن القول أن أنسب الكواشف للتحضير هنا هو مركب الليثيوم أو كاشف جرينارد، مثال ذلك:

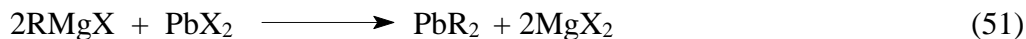


ويُظهِر التفاعل (59) فعالية الليثيوم حيث أن إستخدام كاشف جرينارد يؤدي لإستبدال ذرتين من الكلور فقط:



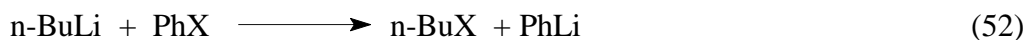
من ناحية أخرى تميل بعض عناصر المجموعة الرابعة عشر (Ge, Sn, Pb) لأن تعطي مركبات من النوع (R₄M, R₃MX, R₂MX₂, RMX₃)، ويحتاج الحصول على الناتج الأخير R₄M لكمية كبيرة من كاشف جرينارد.

بالنسبة للجرمانيوم والقصدير فإن المركبين (GeCl_4 , SnCl_4) يستخدمان مواد أولية، أما مع الرصاص فسيكون المركب الثنائي PbX_2 الذي يتفاعل مع الكاشف ليكون المركب (PbR_2) :



والناتج غير ثابت ليتمكن الحصول عليه.

ومن تفاعلات التبادل أيضاً:



(x = Cl, Br, I)

وقد يتفاعل المركب العضومعدني مع مركب عضومعدني آخر ليتكوّن مركب عضومعدني ثالث:



مثاله:



يتفاعل المركب العضومعدني مع المركب الهيدروكربوني فيتكوّن مركب عضومعدني آخر:

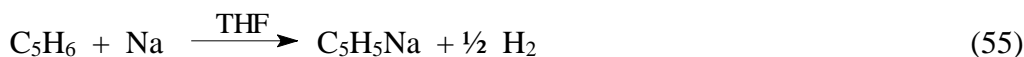


(M = alkali metals; R, R' = alkyl or aryl)

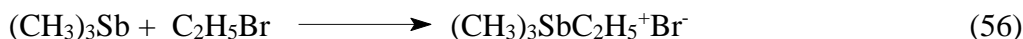
مثال ذلك:



حيث أستبدلت ذرة الهيدروجين الحمضية- على ذرة الكربون- بذرة الصوديوم، ومن الأمثلة الأخرى أيضاً إستبدال ذرة الهيدروجين بالصوديوم في المركب الخماسي الحلقي في تفاعل بين المركب العضوي والفلز ليتكوّن مركب الصوديوم الحلقي، مثاله:

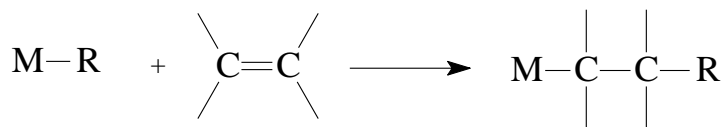


ويحصل أحياناً عند مفاعلة مركب عضومعدني مع هاليد عضوي تفاعل أكسدة بالإضافة، مثاله التفاعلات (56,57):

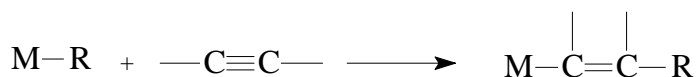


٢-٦-٤ تفاعلات الإدخال

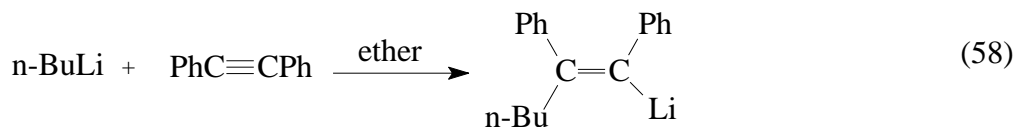
يقصد بهذا النوع من التفاعلات إدخال مركب الألكين أو الألكاين بين ذرتي الفلز والكربون عند مفاعلة المركب العضومعدني مع أي منهما. ويكثر حدوث هذا التفاعل مع مركبات العناصر الإنتقالية ولا يقتصر عليها، فمع الألكين ينتج عنه مايلي:



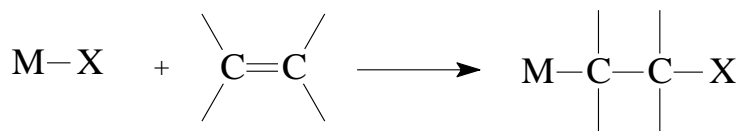
أما مع الألكاين فيكون الناتج هو:



مثال ذلك التفاعلان (58 و 59):



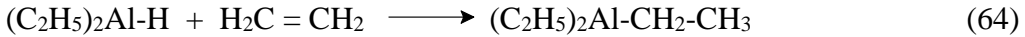
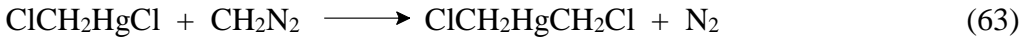
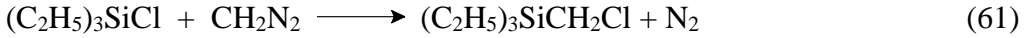
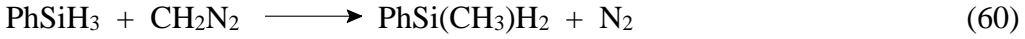
كما يحدث التفاعل عند مفاعلة المركب العضومعدني مع الكاربين لإدخاله بين الفلز والهيدروجين أو بين الفلز والهالوجين:



(M = B, Al, Si, Ge, Sn, Pb)

(X = H, Halogen)

ومن أمثلة هذا النوع ما يلي:



وتفاعلات إدخال الإلكين والألكينات بين الفلز والهيدروجين ذات فائدة في المجال الصناعي لإنتاج مركبات وسطية لتصنيع مركبات السليكون كما يتبين من التفاعلات التالية:



تتكون مركبات ثنائي أزوالأليفاتية (aliphatic diazo compounds) من تفاعلات إدخال مثل:



Ethyl diazoacetate

ومن الأمثلة الأخرى تكوين الرابطة بين ذرتي الفلز كما في التفاعل التالي:



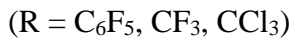
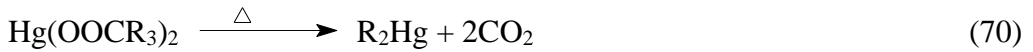
٢-٦-٥ تفاعلات الإزاحة

فيما يلي مجموعة من الأمثلة:

الأول تفاعل تبادل بين فلزين:



ويحصل التفكك الحراري لمركب الزئبق $\text{Hg(OOCR}_3)_2$:



والثاني تحول مركب البزموت الخماسي إلى ثلاثي:



الفصل الثالث

المركبات العضوية للعناصر القلوية

الفصل الثالث

٣ - المركبات العضوية للعناصر القلوية

١-٣ تمهيد

تتكون المجموعة الأولى أو القلوية من خمسة عناصر هي (Li, Na, K, Rb, Cs)، وتمتاز هذه العناصر بمجموعة من الخواص الكيميائية والفيزيائية التي سهّلت إستخدامها في كثير من التفاعلات الكيميائية للحصول على العديد من المركبات العضوية وغير العضوية (جدول ٣-١). تتفاوت الأهمية من عنصر لآخر تبعاً لوفرتة وسهولة التعامل معه وما يمتاز به من خواص طبيعية وكيميائية، فالليثيوم أُكتشِفَ في السويد في الفترة من (١٧٩٠ - ١٨١٠) من قبل جوس دي أندرادا (Jose de Andrada)، تلى ذلك أن تمكن كل من براندي (Brande) وديفي (Davay) من تحضير كميات صغيرة من فلز الليثيوم بعملية التحليل الكهربائي لأكسيد الليثيوم:



وبطريقة مماثلة لتحضير كلوريد الليثيوم حصل كل من العالمين بنزن (Bunsen) وماتسيين (Mattiessen) على كميات كافية من العنصر مكّنت من دراسة خواصه الطبيعية والكيميائية.

وقد أوضحت تلك الدراسات التي أُجريت على عنصر الليثيوم أنه يتصف بالفعالية العالية حيث يتفاعل مع العناصر اللافلزية (عدا الغازات النبيلة) ومع معظم أشباه الفلزات كما يتفاعل مع الفلزات عند الظروف المناسبة لحدوث تلك التفاعلات. يتفاعل الليثيوم مع

الهالوجينات ليكُون هاليدات الليثيوم (LiX) بقدر أقل من الفعالية مقارنة بعناصر المجموعة الأولى، ولعل الاختلاف في الفعالية بين عناصر المجموعة الأولى يتضح عند مفاعلتها مع الأكسجين والماء حيث لا يتفاعل الليثيوم النقي جداً مع الأكسجين عند درجة حرارة الغرفة، وبتسخينه إلى الدرجة (100°C) عند ضغط (1atm) يحترق ليكُون أكسيد الليثيوم Li₂O، وكمية قليلة من فوق أكسيد الليثيوم Li₂O₂، وعند مفاعلة الصوديوم مع الأكسجين يحترق أيضاً، ويتكوّن فوق أكسيد الصوديوم Na₂O₂، وبزيادة الضغط الواقع على التفاعل وارتفاع درجة الحرارة يتكوّن المركب Na₂O، وعند مفاعلة عناصر مثل (M = K, Rb, Cs) مع الأكسجين يكون الناتج هو MO₂. يزداد ثبات المركب المتكوّن، وهو إما المركب M₂O₂ أو المركب MO₂ بزيادة حجم الأيون (M⁺)، حيث يتفاعل الصوديوم بشدة، ويشتلل البوتاسيوم عند تعرضه للماء، أما الربيدوم والسيزيوم فيحصل إنفجار عند إضافتهما للماء فينبغي التعامل معهما بحذر شديد، وتوضح المعادلات التالية الإختلاف بين الأكاسيد عند مفاعلتها مع الماء:



(أحد عناصر المجموعة الأولى = M)

يظهر من الجدول (٣-١) قيم طاقات التأين الأولى لجميع العناصر، ويدل إنخفاض هذه القيم، وكروية الأيونات الأحادية (M⁺) الناتجة، وكذلك الإنخفاض النسبي لقطبيتها على أهمية كيمياء الأيونات الأحادية، وتمنع القيم العالية جداً لطاقات التأين الثانية تكوين الأيون الثنائي (M⁺⁺)، وعلى الرغم من أن الصفة الأيونية هي الغالبة للرابطة في المركبات الأحادية إلا أن هناك درجة من الصفة التساهمية فيها، وبالنسبة للجزئيات الثنائية مثل Na₂ تكون الرابطة بين ذرتي الصوديوم تساهمية.

جدول (٣-١) بعض الخواص الطبيعية والكيميائية للعناصر القلوية

Li	Na	K	Rb	Cs	الخاصية
3	11	19	37	55	العدد الذري
[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹	الترتيب الإلكتروني
29.64	28.44	23.9	22.94	21.51	طاقة التأين kJ/g.mol
1.0	0.9	0.8	0.8	0.7	السالبية الكهربية
1.52	1.86	2.27	2.48	2.65	نصف القطر الذري Å
0.6	0.95	1.33	1.48	1.69	نصف القطر الأيوني Å
8.51	221.22	118.55	50.67	34.89	حرارة التبخير kJ.mol ⁻¹
264.82	17.52	11.93	11.30	10.42	طاقة التفكك kJ.mol ⁻¹
0.53	0.968	0.86	1.532	1.90	الكثافة g/ml
1330	892	760	688	690	درجة الغليان °C
180.5	97.82	63.2	39.0	28.5	درجة الإنصهار °C

٢-٣ مركبات الليثيوم العضوية

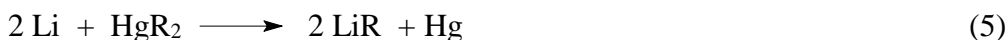
١-٢-٣ تحضير مركبات الليثيوم

يمتاز عنصر الليثيوم بصغر حجمه، وأيون الليثيوم (Li⁺) بقطبتيته العالية مما يزيد من الصفة التساهمية لأملح الليثيوم (LiX). تتصف مركبات الليثيوم العضوية بصفات ميّزتها عن كثير من المركبات العضومعدنية الأخرى، من ضمن هذه الصفات: (١) سهولة تحضيرها، (٢) فعاليتها العالية، (٣) توافر مركبات الألكيل (RX) المستخدمة في تحضيرها، (٤) الذوبان في المذيبات الهيدروكربونية (بخلاف المركبات العضوية للعناصر القلوية الأخرى)، (٥) سهولة الحصول على النواتج النهائية بقدر

عالٍ من النقاوة، تلك الصفات جعلتها تُستخدم كواشِفَ لتحضير العديد من المركبات العضومعدنية، والعضوية لأشباه الفلزات، وكذلك المركبات العضوية. وبسبب فعاليتها العالية تجاه الماء والأكسجين وثنائي أكسيد الكربون تُحصَّر مركبات الليثيوم العضوية من مفاعلة فلز الليثيوم مباشرة مع الهاليد العضوي* في جو من الأرجون أو النيتروجين، وعادة ما تُستخدم في التفاعل مذيبات توصف بأنها خاملة مثل البنزين أو الهكسان أو ثنائي إيثيل الإيثر.



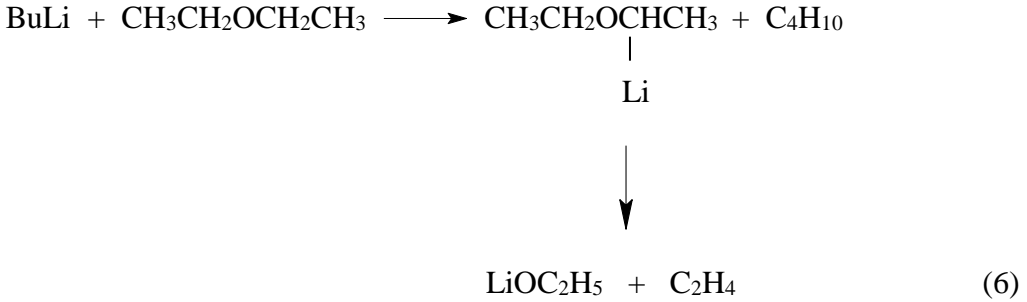
بالنسبة لفلز الليثيوم فإنه غالباً ما يُحفظ في زيت البرافين لذا فإنه يُقطع إلى قطع صغيرة في الزيت ثم يُغسل بمذيب الإيثر أو الهكسان، وعادة ما يوجد مع فلز الليثيوم التجاري كمية ضئيلة من فلز الصوديوم على هيئة شوائب، وهذه تفيد في زيادة كمية الناتج من الألكيل المتكوّن من مفاعلة RX مع الليثيوم، وعند تحضير t-BuLi يستخدم الليثيوم على هيئة مسحوق. أما بالنسبة للهاليدات العضوية (RX, R = alkyl; X = Cl, Br, I) فإنها جميعاً تتفاعل مع فلز الليثيوم، ويُفضّل الكلوريد (RCl) لإنخفاض كمية هاليد الليثيوم LiCl المتكوّن مع ناتج التفاعل. تقل فعالية التفاعل عند استخدام هاليد أروماتي، وعند الرغبة في فصل المركب الناتج RLi بدرجة نقاء عالية ينبغي استخدام مذيبات مثل البنزين، أو الهيدروكربونات، وبهذا الخصوص يُذكر المثال التالي:



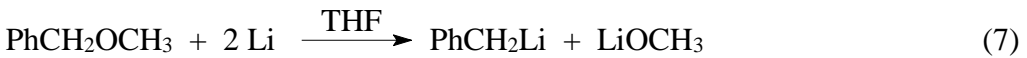
يمكن بلورة مركب الليثيوم الناتج بعد إزالة المذيب، والتخلص من فلز الزئبق، وفي الغالب فإن مركب الليثيوم المحضَّر من مفاعلة عنصر الليثيوم مباشرة مع الهاليد العضوي يُستخدم مباشرة في التفاعلات الأخرى، وينبغي الإشارة هنا إلى أنه يُفضّل تجنب استخدام

* أنظر الفصل الثاني لمزيد من التفاصيل عن طرق التحضير.

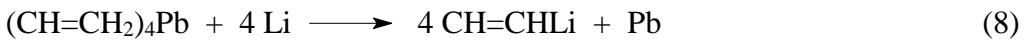
الإيثر ما أمكن لأن مركب الليثيوم سيكسر الرابطة بين الكربون والأكسجين في مذيب الإيثر كما يتضح مما يلي:



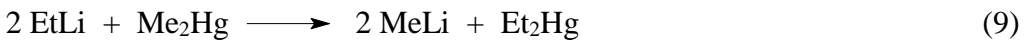
على أي حال فإن الخطوة الثانية من التفاعل (6) وإن كانت غير مرغوبة فإنها قد تكون وسيلة لتحضير مركب الليثيوم أحياناً، فمثلاً بنزاييل ليثيوم (PhCH₂Li) لا يمكن تحضيره من التفاعل المباشر بين benzyl chloride وفلز الليثيوم حيث يحصل ازدواج، ويتكون مركب ثنائي فينيل الإيثان diphenylethane فيكون البديل إجراء التفاعل التالي:



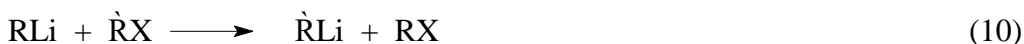
ويعد تفاعل التبادل بين فلزين مثلاً واضحاً لتحضير مركب ليثيوم عضوي من النوع الذي يصعب الحصول عليه بالطرق المباشرة كما في المثال التالي:



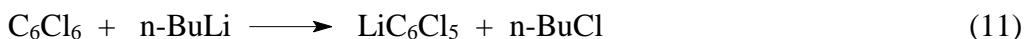
من ناحية أخرى فإن مركب الليثيوم (MeLi) يمكن تحضيره من تفاعل تبادل بين مركب ليثيوم حديث التحضير ومركب عضومعدني آخر كما في المثال التالي:



كما يتم تحضير مركب الليثيوم العضوي أيضاً من تفاعل التبادل بين الليثيوم والهالوجين حيث يستخدم ألكيل الليثيوم لتكوين المركب العضومعدني الذي يتم بسرعة عند درجة حرارة الغرفة أو أقل منها:



وبنفس الطريقة أمكن تحضير مشتقات الليثيوم العضوية مثل خماسي كلوروبنزين الليثيوم من مفاعلة n-BuLi مع سداسي كلوروبنزين:



والمذيب المناسب لهذا التفاعل هو THF، وعادة ما يتم التفاعل عند درجة حرارة تقل عن (-35°C) لتفادي كسر الرابطة بين الكربون والأكسجين، وإزاحة لمركب LiCl من الناتج، والمثال الآخر هو تفاعل الأريل العضوي الذي يتصف بزيادة السالبية الكهربية مقارنة بمركب الألكيل العضوي (n-BuLi) حديث التحضير، ولذا يعد الأول مناسباً للحصول على مركبات الليثيوم الأروماتية:



غالباً ما تحدث عملية إزدواج وورترز (Wurtz coupling) عند استخدام المزيد من ArX كما يتضح من التفاعل التالي:



ويستخدم التفاعل (12) مع الهاليدات الأروماتية التي لا تتفاعل مع فلز الليثيوم لتكوين مركبات عضومعدنية أخرى.

٣-٢-١-١ ميثيل الليثيوم MeLi

يُحضَّر مركب ميثيل الليثيوم صناعياً من تفاعل كلوريد الميثيل MeCl أو بروميد الميثيل MeBr مع فلز الليثيوم في وجود مذيب الإيثر Et₂O، وينتج عن التفاعل محلول من ميثيل الليثيوم وراسب من كلوريد الليثيوم LiCl يمكن فصله عن المركب الأساس:



يحتوي مركب MeLi الناتج على (0.01%) من كلوريد الليثيوم في محلول تركيزه (5%) من Et₂O، ويعد أكثر فعالية من المحضَّر من مفاعلة MeBr مع Li لإمكانية تكوينه معقد مع بروميد الليثيوم:



وهذا بدوره سيقبل من فائدة استخدام المركب لاغراض التحضير للمركبات العضومعدنية الأخرى.

يمتاز مركب MeLi عن بقية مركبات الليثيوم في أنه لا يذوب في المذيبات الهيدروكربونية، ويذوب بقدر يسير في رباعي هيدروفوران، وهو مركب عديم اللون، يتفكك دون إنصهار عند الدرجة (250°C)، وتقل درجات الإنصهار لمركبات الليثيوم الألكيلية بزيادة حجم الألكيل، وبشكل عام يمكن القول أن مركبات الليثيوم حساسة جداً للهواء، وإن كانت أقل حساسية من مركبات الصوديوم والبوتاسيوم، لذا لا بد من التعامل معها بحذر في جو بعيد عن الماء أو السوائل البروتونية التي يمكن أن تكسر الرابطة بين الكربون والليثيوم فينتج الناتج التالي:



٣-٢-١-٢ بيوتيل الليثيوم BuLi

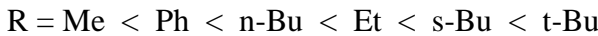
هناك ثلاثة مركبات لبيوتيل الليثيوم هي الطبيعي (n) والثنائي (s) والثلاثي (t)، وتحضّر في المختبر والصناعة من مفاعلة كلوريد الألكيل RCl المناسب مع فلز الليثيوم في مذيب هيدروكربوني، وسبقت الإشارة إلى أنه لزيادة فعالية فلز الليثيوم يُضاف له القليل من فلز الصوديوم أو يستخدم على هيئة مسحوق عند تحضير مركب t-BuLi. يتصف مركب n-BuLi بسهولة تحضيره والتعامل معه في المذيبات الهيدروكربونية، وهو مركب سائل عند درجة حرارة الغرفة، وكثيراً ما يُستخدم المركب مادة حافزة لبلمرة الداينات والألوفينات. يُحضّر مركب n-BuLi بكميات تجارية، ويستخدم لتكوين المركب العضومعدني في تفاعلات عديدة، وعادة ما تُجرى عملية معايرة للمركب RLi للتأكد من تركيزه قبل استخدامه على النحو التالي:



ثم مفاعلة المركب LiOH مع الحمض فيكون الناتج هو (LiX):

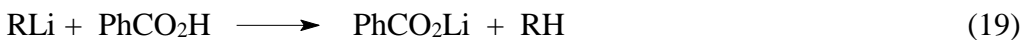


ومركبا (MeLi و PhLi) في مذيب الإيثر يمكن تحليلهما ببساطة. ويزداد هجوم مركب RLi على ثنائي إيثيل الإيثر في تركيز معين عند درجة حرارة معينة بالترتيب التنازلي التالي:

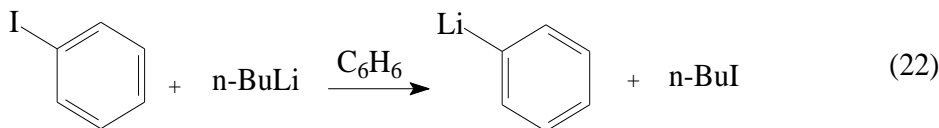
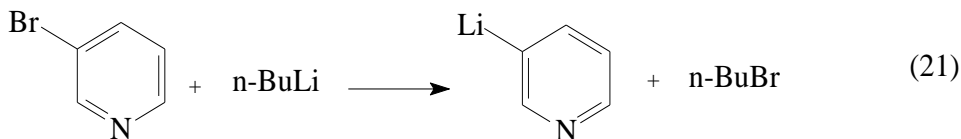


فمثلاً مركب n-BuLi الذي يحضّر في ثنائي إيثيل الإيثر يمكن الاحتفاظ به مع احتمال تفاعله مع الإيثر (تفاعل 6).

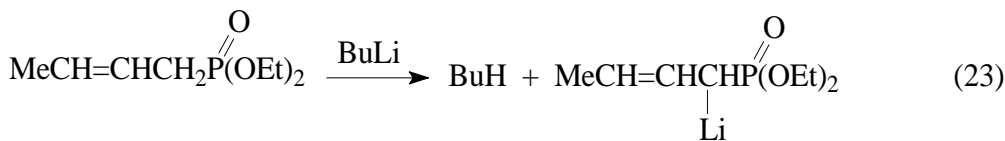
تتم عملية المعايرة لمحاليل مركبات الليثيوم بحمض الـ benzoic في خليط من dimethyl sulphoxide و 1,2-dimethoxyethane والإيثر أو الهيدروكربونات، والدليل المستخدم لهذه المعايرة هو ثلاثي فينيل الميثان triphenylmethane، وظهور اللون الأحمر هو المؤكد للوصول لنقطة التكافؤ بمعنى أن حمض الـ benzoic قد أُستخدِم بأكمله:



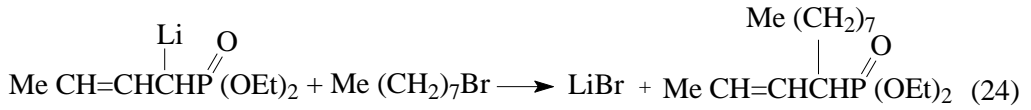
يتفاعل n-BuLi أيضاً مع المركبات الحلقية فتتكون النواتج التالية:



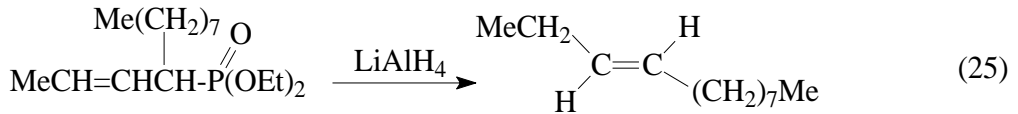
كما يتفاعل n-BuLi مع مركب أوليفين فيتكون الناتج التالي بتفاعل إستبدال بين الليثيوم والهيدروجين:



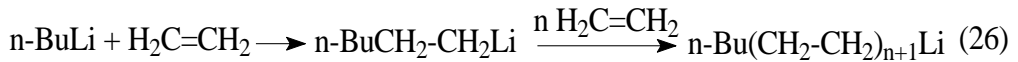
ثم بمفاعلة الناتج مع $\text{Me(CH}_2)_7\text{Br}$ في تفاعل إستبدال يتكون ما يلي:



تتم إزالة مجموعة الفوسفات من المركب بعملية الإختزال بـ LiAlH_4 فيتكوّن الناتج التالي:



تتكون المشتقات العضو معدنية من إضافة ألكيلات الفلزات إلى مركبات ذات رابطة مضاعفة بين ذرتي الكربون، ويستفاد من هذه المشتقات في بدء تفاعلات البلمرة للاوليفين، مثال ذلك:

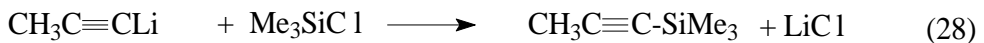


من ناحية أخرى يتفاعل الأستيلين مع n-BuLi فيحصل تبادل بين الفلز والهيدروجين:

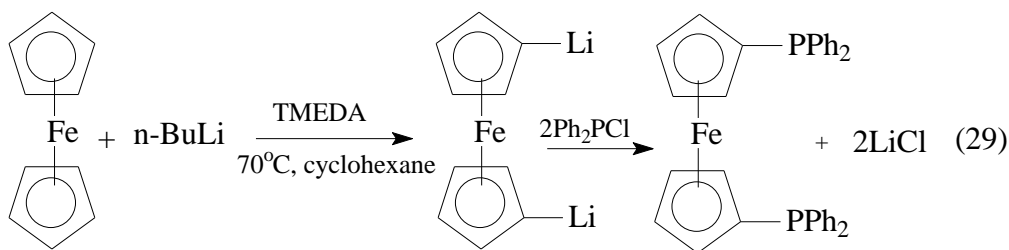


ويشار هنا إلى أن ذرة هيدروجين الأستيلين هي الأكثر حمضية.

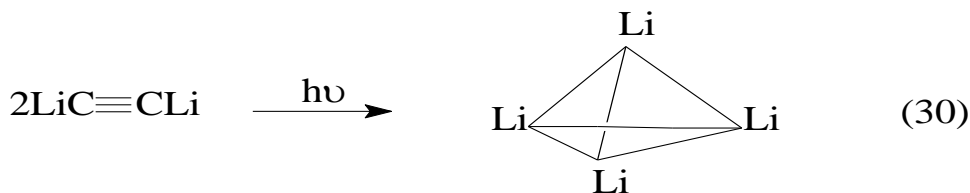
يتفاعل الناتج مع Me_3SiCl ليتكوّن المركب المتعدد التالي:



ومن أمثلة إستبدال الهيدروجين بالفلز أيضاً تفاعل الفروسين مع n-BuLi التالي:



وكذلك تكوين مركب الليثيوم الرباعي (tetralithium tetrahedrane) بعملية إشعاع للمركب $(\text{LiCl} \equiv \text{CLi})$:

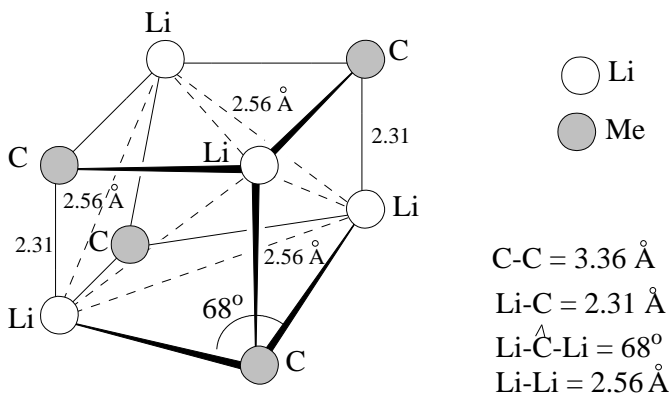


٣-٢-٢ تركيب مركبات الليثيوم

تُعد مركبات الليثيوم العضوية الأكثر أهمية لمركبات العناصر القلوية العضوية، ويلاحظ على تلك المركبات أنها - بشكل عام - توجد في المحاليل ولذا فلا يتوقع أن تكون نقية جداً، من ناحية أخرى توصف الرابطة بين الكربون والليثيوم، وهي قطبية تساهمية بأنها رابطة قوية لذا فإن المركبات تُعد مصدراً مناسباً للكربون السالب الشحنة. يختلف تركيب هذه المركبات باختلاف المجموعة العضوية (R)، فتجد مثلاً أن مركب n-BuLi سائل عند درجة حرارة الغرفة في حين أن المركبين MeLi و EtLi صلبان، وقد أوضحت الأشعة السينية تكوينهما من وحدات رباعية* (tetrameric units)

* المرجع رقم (١١).

$(\text{LiCH}_2\text{CH}_3)_4$ و $(\text{LiCH}_3)_4$. يكون للمركب $(\text{LiCH}_3)_4$ الشكل المكعب المشوه (distorted C_4Li_4 cube)، وترتبط فيه كل ذرة كربون بثلاث ذرات ليثيوم على الوجه الثلاثي للشكل الرباعي، وتفاصيل هذا التركيب هي:



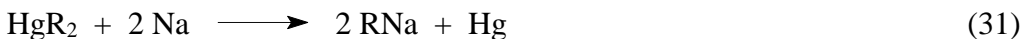
شكل رقم (٣-١) تركيب المركب $(\text{LiCH}_3)_4$

٣-٣ المركبات العضوية للصوديوم والبوتاسيوم والريبيديوم والسيزيوم

بُحِثت المركبات العضومعدنية للصوديوم، والبوتاسيوم، والريبيديوم، والسيزيوم بقدر أقل من الليثيوم، وبالنسبة للريبيديوم، والسيزيوم فتختلف مركباتهما عن مركبات الليثيوم فهي ذات فعالية عالية، وغير متطايرة، ولا تذوب في المذيبات العضوية، ولا تنصهر، وتتفكك عند درجة حرارة تتراوح بين $(100-200^\circ\text{C})$ ، كما أنها تشتعل بسرعة في الهواء، وهذا يعكس الصفة الأيونية للرابطة بين الكربون والفلز، وتزداد فعالية تلك الرابطة الأيونية حسب نوع الكاربنيون R^- . تتفاعل المركبات العضوية للألكيلات القلوية بقوة مع الماء والأكسجين وثاني أكسيد الكربون، ونتيجة لذلك فإنه من الصعب التعامل معها،

ويندر الحصول على هذه المركبات بصورة نقية، وفي معظم الحالات تُحصَّر في المحاليل وتستخدم مباشرة دون فصلها.

يتم تحضير مركبات الصوديوم بمفاعلة أحد مركبات الزئبق مع فلز الصوديوم:



وعندما يُجرى التفاعل في مذيب البنزين يتكون فينيل الصوديوم:



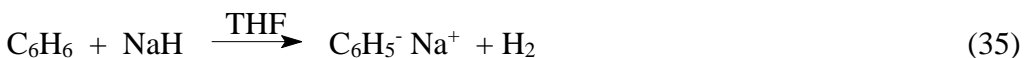
ويحصل التفاعل نفسه مع البوتاسيوم أيضاً ليتكوَّن مركب البوتاسيوم (PhK)، ولا يستخدم عادة التفاعل المباشر بين الهاليد العضوي وفلز الصوديوم للحصول على مركبات الصوديوم العضوية لإمكانية حدوث تفاعل الازدواج التالي:



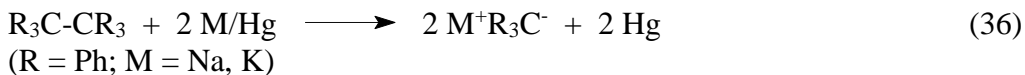
يتم الحصول على فينيل الصوديوم من التفاعل المباشر بين الكلوروبنزين وفلز الصوديوم الموجود على هيئة قطع صغيرة:



تتميز الهيدروكربونات بحمضية عالية، فمركبات مثل ثلاثي فينيل الميثان ومشتقات الأستيلين والبنثادايين الحلقي يمكن مفاعلها مباشرة بالصوديوم أو البوتاسيوم في النشادر السائل أو رباعي هيدروفوران (THF)، كما يتفاعل هيدريد الصوديوم مع البنزين في وجود (THF) ليعطي مركب الصوديوم الحلقي:



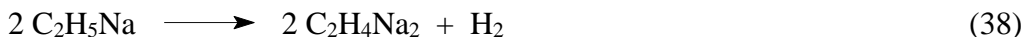
يستخدم هذا الناتج في تحضير مركبات البننادايين الحلقية للعناصر الإنتقالية. هناك وجه شبه بين مركبات الصوديوم والبوتاسيوم العضوية عند تكونها من كسر الرابطة بين ذرتي الكربون في متعدد آريل الإيثان مع مملغم الصوديوم أو البوتاسيوم:



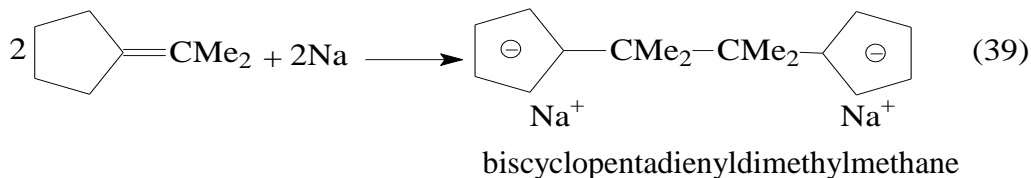
ويلاحظ على مركبي ميثيل الصوديوم والبوتاسيوم (CH_3Na , CH_3K) أنهما أكثر ثباتاً من الألكيلات الكبيرة التي تتحلل ببطء عند درجة حرارة الغرفة وبسرعة عند ($100^\circ C$) يفقد الأوليفين، مثال ذلك:



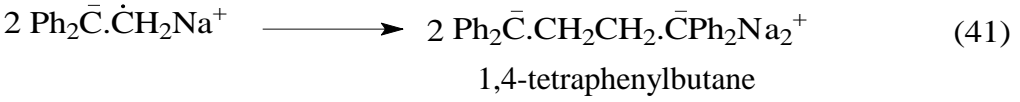
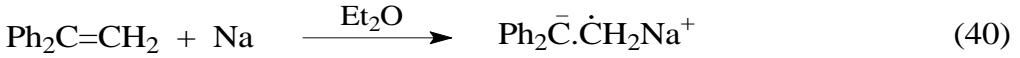
أو التفاعل التالي:



وهناك تفاعل آخر هو تفاعل إضافة ينتج عنه معقدات أيونية تمتاز بأن شحنتها السالبة غير متمركزة:

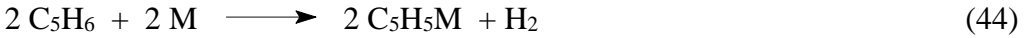
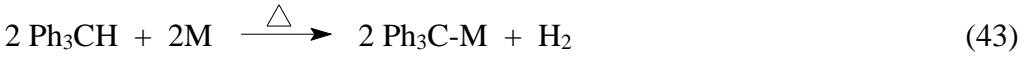
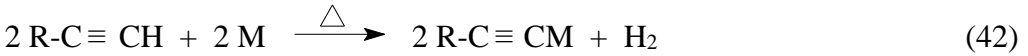


هذه المركبات ملونة وذات فعالية أقل من الإيثر، ولا تتحلل فيه. ومن أمثلة تفاعلات الإضافة أيضاً:

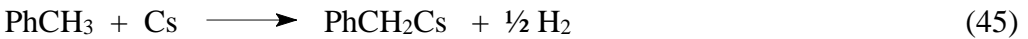


حيث تكوّن ملح الصوديوم بعملية تعدد.

وعند مفاعلة الفلزات الحرة (M = Na, K, Rb, Cs) مع مركبات تحتوي على ذرة الهيدروجين الحمضية مثل الأستلين، وثلاثي فينيل الميثان، والبننتادايين الحلقي فإن النواتج ما توضحه التفاعلات التالية:



تختلف هذه المركبات باختلاف حمضية الهيدروجين، والكهروموجبية للفلز M، أما عند مفاعلة فلز السيزيوم فإنه يتفاعل مع البنزين، والتولوين ليكوّن مركبات سيزيوم عضوية، مثال ذلك:



الفصل الرابع

المركبات العضوية للعناصر القلوية الأرضية
وعناصر المجموعة الثانية عشر (XII)

الفصل الرابع

٤ - المركبات العضوية للعناصر القلوية الأرضية وعناصر

المجموعة الثانية عشر (XII)

٤-١ تمهيد

تشمل هذه المجموعة العناصر (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Cd)، وتعد مركبات الماغنسيوم الأكثر أهمية من المركبات الأخرى لإستخدامها في تحضير المركبات العضوية. تقل فعالية مركبات تلك العناصر بنقص الفرق في السالبية الكهربية بين الفلز والكربون، وترتيب العناصر حسب سالبيتها الكهربية (جدول ٤-١) هو:



تعتبر مركبات البريليوم أقل أهمية من مركبات الماغنسيوم، فعنصر البريليوم أقل حجماً، وأكثر سالبية كهربية من الليثيوم والماغنسيوم مع إعتبار أن التأثير الفراغي يصبح أكثر أهمية، ومن ناحية أخرى تتميز مركبات البريليوم بالحساسية تجاه الهواء، والرطوبة، والسمية العالية عند ملامستها للجلد، أو إستنشاقها لأنها مهيجة للجهاز التنفسي، وتترك أثراً سيئاً عليه.

جدول (٤-١) الخواص الطبيعية والكيميائية للعناصر القلوية الأرضية

Be	Mg	Ca	Sr	Ba	الخاصية
4	12	20	38	56	العدد الذري
[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	الترتيب الإلكتروني
51.39	42.07	33.69	31.31	28.68	طاقة التأين kJ/g. mol
1.5	1.2	1.0	1.0	0.9	السالبية الكهربية باولنج
1.12	1.60	1.97	2.15	2.22	نصف القطر الذري Å
0.31	0.65	0.99	1.13	1.35	نصف القطر الأيوني Å
17.66	7.77	8.78	8.08	8.53	حرارة التبخر kJ.mol ⁻¹
1277	650	838	768	714	درجة الإنصهار °C
2770	1107	1440	1380	1640	درجة الغليان °C
1.85	1.74	1.55	2.6	3.5	الكثافة g/ml

٤-٢ المركبات العضوية لعنصر البريليوم

٤-٢-١ تحضير مركبات البريليوم

يتم تحضير هذه المركبات بعدة طرق منها التفاعل المباشر بين عنصر البريليوم، ومركب الزئبق العضوي:



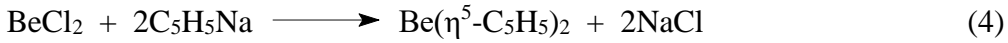
كما يمكن تحضيرها من مفاعلة هاليد البريليوم مع مركب الليثيوم العضوي:



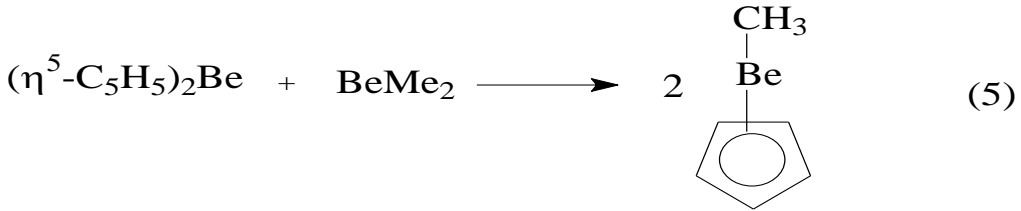
وعند استخدام المزيد من RLi يتكوّن معقد الليثيوم (أو البريليوم) الأيوني، مثال ذلك:



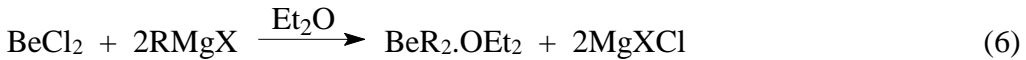
أما عند مفاعلة المركب Me_2Be مع المزيد من LiMe فيكون الناتج هو المعقد $[\text{Li}_2[\text{BeMe}_4]]$ ، وللحصول على المركب الحلقي $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ يُفاعل كلوريد البريليوم اللامائي مع مركب الصوديوم العضوي على النحو التالي:



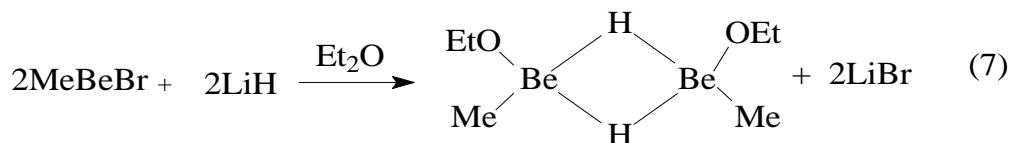
ويتفاعل الناتج الرئيس مع M_2Be ليتكوّن المعقد التالي:



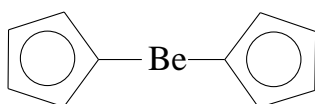
ويعد كاشف جرينارد أحد أهم المواد المستخدمة للتحضير، مثال ذلك:



تُحضّر هيدريدات البريليوم من مفاعلة المركب العضومعدني RBeX مع هيدريد الفلز وقد أوضحت أطيف ذرة الهيدروجين مواضع ذرات الهيدروجين، والمجموعة العضوية في المماكبين (cis و trans):



ولهذا فإنه يُفضَّل تكوين جسر الهيدروجين على تكوين جسر الألكيل، ويكون التناظر من خلال الكسر البطني للهيدريد، وقد تمكن العالم فيشر من تحضير المركب $(\eta\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{Be}^*$ الذي له تركيب الساندوتش:

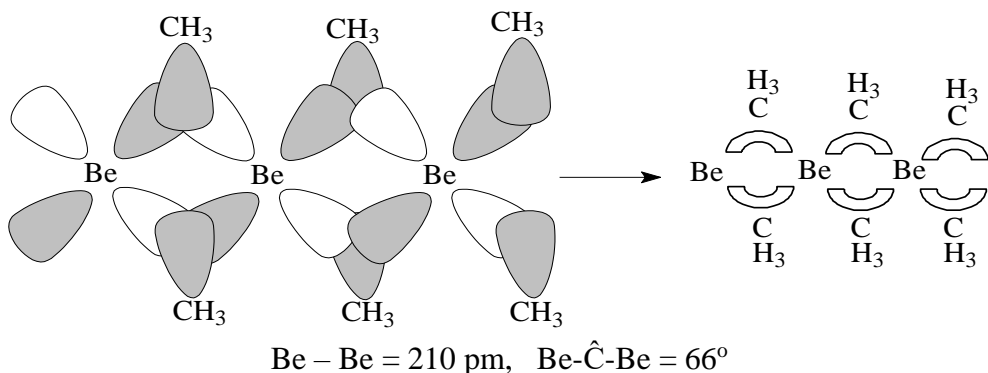


واستطاع هالاند (Haaland) سنة ١٩٧٩ التعرف على تركيب المركب مستخدماً الأشعة السينية عند الدرجة (-120°C) في الحالة الغازية، واتضح من طيف الطنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H NMR}$) أن الجزيئين C_5H_5 متماثلان.

٤-٢-٢ تركيب مركبات البريليوم

يلاحظ على مشتقات البريليوم R_2Be ، والألمونيوم AlR_3 أنها متعددة على الرغم من أن الزوج الإلكتروني على المجموعة العضوية يكون جسراً مع الفلز برابطة ثنائية، فمركب البريليوم Me_2Be مثلاً يكون على هيئة سلسلة تكون فيها ذرتا البريليوم متصلتين بمجموعتي الميثيل بجسرين $\text{Be-CH}_3\text{-Be}$ ، وتحاط كل ذرة فلز رباعية بأربع ذرات كربون، وليس هناك روابط من النوع σ بين الكربون والبريليوم لأن مدارات التهجين sp^3 للبريليوم مسؤولة عن تكوين المركز الثلاثي، والجسر الثنائي:

* أنظر معادلة رقم (4) بنفس الفصل.



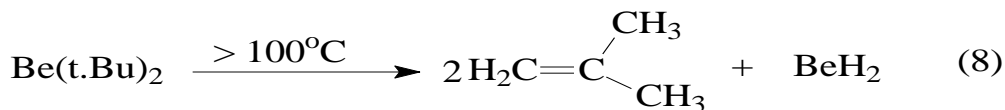
تكوين روابط ثلاثية المركز في المركب $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_x$

يُعزى تكوين الرابطة ناقصة الإلكترون ومتعددة المراكز بين ذرة الكربون والعنصر الفلزي للسببين التاليين:

أ - وجود إلكترونين في ذرة البريليوم (غلاف نصف ممتلئ) في حال التهجين من النوع (sp^3) .

ب - أن العنصر الفلزي قطبي لإنخفاض نسبة الشحنة إلى نصف القطر الذري. ويعكس تكوين هذا النوع من الروابط قوة ميل الذرات لإستخدام المدارات المتاحة والإلكترونات عند تكوين الروابط الكيميائية، ويشار هنا إلى تشابه التركيب لمركب $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ مع تركيب كلوريد البريليوم BeCl_2 المتعدد الذي له أيضاً تركيب السلسلة. من ناحية أخرى يعتبر مركب R_2Be حمض لويس بسبب المدارات الفارغة القادرة على إستقبال الإلكترونات، كما أن له القدرة على تكوين المعقد $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BeR}_2$ مع ثنائي إيثيل الإيثر، ويصعب الحصول على مركب البريليوم العضوي نقياً.

والملاحظ في الحالة الغازية أن مركب R_2Be أحادي، وخطي، والتهجين فيه من النوع (sp) ، ولأسباب فراغية فإن المركب $\text{Be}(\text{t.Bu})_2$ أحادي حتى في الحالة الصلبة، والتحلل الحراري للمركب يكوّن مركب الهيدريد النقي بعملية إزاحة من النوع (β) كما في التفاعل التالي:



يتفكك مركب $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ الذي يخلو من ذرات الهيدروجين (β) عند درجة حرارة أكبر من (200°C) ، ومثل مركبات الماغنسيوم فإن مركبات البريليوم العضوية في حالة إتزان مع هاليدات البريليوم:



بالنسبة لهيدريدات البريليوم العضوية فهي تشبه مثيلاتها مركبات البورون، والألمونيوم، فمثلاً مركب bis(methylberylliumhydride trimethylamine) ثنائي وصيغته $[\text{CH}_3\text{BeHN}(\text{CH}_3)_3]_2$ ، وتكون فيه الرابطة Be-H-Be ثلاثية المركز.

٣-٤ المركبات العضوية لعنصر الماغنسيوم

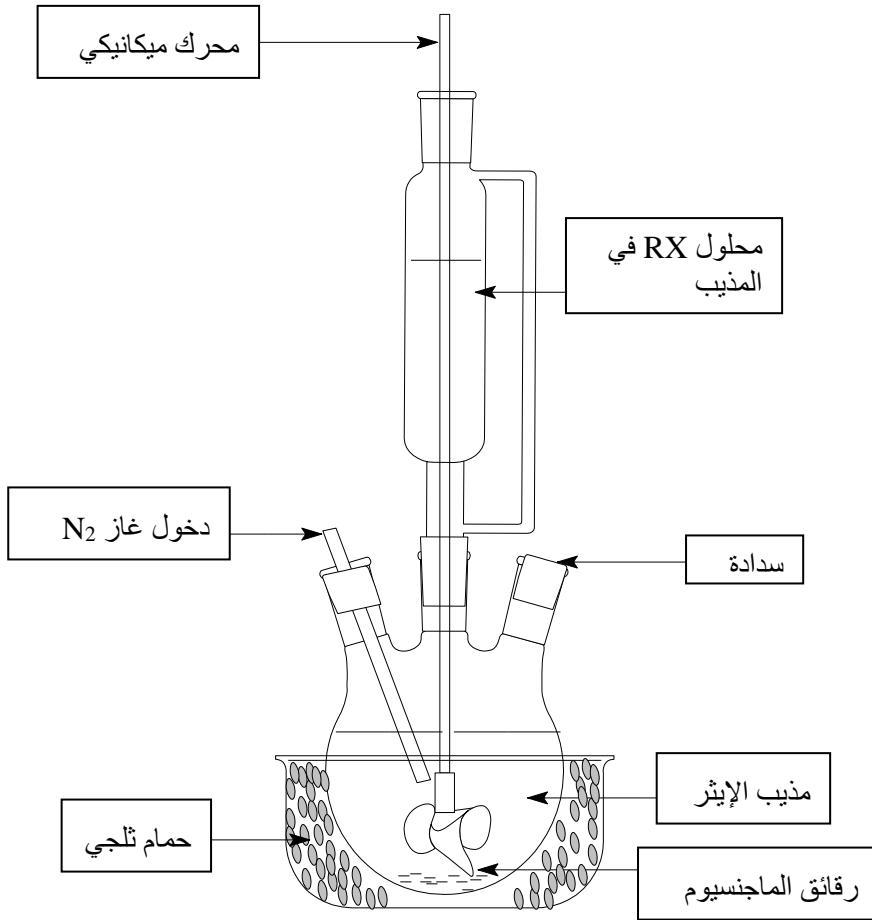
١-٣-٤ تحضير كاشف جرينارد

يتكون كاشف جرينارد RMgX من التفاعل المباشر بين عنصر الماغنسيوم والهاليد العضوي RX حيث $(\text{R} = \text{alkyl or aryl})$ ، و $(\text{X} = \text{F, Cl, Br, I})$ في وجود المذيب المناسب مثل رباعي هيدروفوران، وثنائي إيثيل الإيثر:



يسبق إجراء التفاعل تجفيف أواني التفاعل بتسخينها عند درجة حرارة عالية في فرن التجفيف وبعد تركيب الجهاز المستخدم يُمرر غاز النيتروجين أو غاز الأرجون لطرد

الهواء، وقد تتم العملية بتعريض الجهاز إلى لهب موقد بنزن لضمان جفافه، وخروج الهواء نهائياً منه (شكل رقم ٤-١):



شكل رقم (٤-١) جهاز تحضير كاشف جرينارد

توضع رقائق الماجنسيوم في إناء التفاعل، ويضاف لها الإيثر تحت التحريك المستمر فيتكون معلق الماجنسيوم، ثم يضاف محلول الهاليد العضوي في الإيثر بشكل تدريجي إلى المعلق لتفادي الإرتفاع المفاجئ في درجة الحرارة الذي يتسبب أحياناً في حدوث حريق. يضاف إلى إناء التفاعل مادة حافزة هي اليود لتتشط سطح الماجنسيوم.

تُستخدم كل الهاليدات للحصول على الكاشف، ويفضل الكلوريد RCI لأنه الأقل ثمناً مقارنة بالبروميد، واليوديد، كما أن سرعة تفاعله مع الماجنسيوم أقل والنواتج الثانوية، مثل الناتجة عن إزدواج Wurtz، أو إزاحة الأوليفين تكون أيضاً أقل، وفيما يتعلق بالكاشف نفسه فتزيد نسبة المتكوّن منه عن (80%) إذا كان الهاليد المستخدم هو الأحادي من الكلوريد، أو البروميد، وإذا أُستخدم مركب t.BuBr فإن الكثير من البيوتين يتطير بعملية الإزاحة، ويتكون القليل من الكاشف (t.BuMgBr):



بالنسبة للفلوريد فإنه يتكوّن، ولكن يحتاج التفاعل لتسخين خليط الهاليد مع الماجنسيوم في مذيب هو رباعي هيدروفيوران (لصعوبة كسر الرابطة بين ذرتي الكربون والفلور) في وجود مادة حافزة للتفاعل مثل اليود I₂، أو ثنائي بروميد الايثيلين. والملاحظ على تفاعلات تكوين الكاشف أنها تتم في وجود ثنائي إيثيل الإيثر الذي يغلي عند الدرجة (35°C)، وهو المذيب المتوافر بكميات تجارية، ويسهل التخلص منه بعد التفاعل لإنخفاض درجة غليانه، وقد يتعذر استخدام الإيثر في بعض التفاعلات، مثال ذلك أن يكون:

أ- هناك حاجة لرفع درجة حرارة التفاعل، مثاله تحضير مركب RMgF

فيستخدم عندئذ THF، وقد تستخدم مذيبات أخرى ذات درجات غليان عالية مثل ثنائي بيوتائل الإيثر الذي يغلي عند (142°C).

ب- المركب الناتج سائلاً درجة غليانه أعلى من درجة غليان الإيثر فيستخدم مذيب يغلي عند درجة عالية نوعاً ما لتفادي أي إشكالية في فصل الناتج.

مثال ذلك تحضير ثلاثي ميثيل الزرنيخ الذي يغلي عند الدرجة (52°C)، وهنا يستخدم بيوتيل الإيثر:



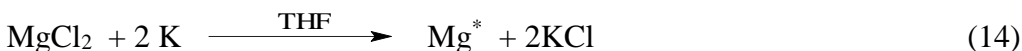
ج- أو أن يكون المذيب المناسب لتحضير الكاشف هو مذيب له قاعدية أعلى من الإيثر عندما تستخدم الهاليدات العضوية الأقل فعالية، مثاله تفاعل تكوين المركب PhMgCl التالي:



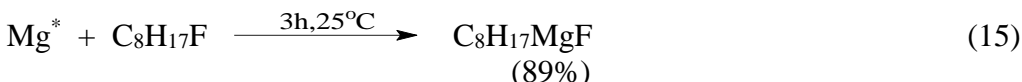
هنا يستخدم كلوريد البنزين بدلاً من بروميد البنزين لوفرتة، ويتم هذا التفاعل في وجود THF، أو في وجود مزيج من (THF و Et₂O)، أو من THF مع الهيدروكربون مادام أن النسبة بين THF، وعنصر Mg أكبر من الوحدة.

يُحضَّر كاشف جرينارد ويستخدم في المحلول، ويمتاز بالفعالية، وبالوفرة بكميات تجارية، وعند الحصول عليه نقياً يُحتفظ به لفترة معقولة، وهذا ما يجعله يُفضَّل على مركبات الخارصين العضوية في عمليات التحضير المختلفة.

وقد أجرى ريكي (Rieke) سنة ١٩٧٧ تفاعلاً يتسم بالفعالية الشديدة هو اختزال كلوريد الماجنسيوم اللامائي بالبوتاسيوم الحر ليعطي مسحوق الماجنسيوم النشط Mg^* :



الذي أستخدمه للحصول على الكاشف في التفاعل التالي:



٤-٣-٢ خواص كاشف جرينارد

يمتاز كاشف جرينارد بعدد من الخواص ميزته عن كثير من المركبات الأخرى، وقد أجريت دراسة على الكاشف RMgBr (حيث R مجموعة ألكيلية أو أربيلية) تركزت على الكيمياء الحرارية شملت حرارة تكوينه، وطاقات تفكك الرابطة بين ذرتي الكربون والماغنسيوم:

أولاً: حرارات تكوين كواشف جرينارد

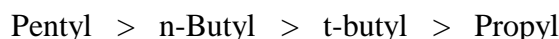
حددت قيم حرارات التكوين (ΔH_f°) لعدد من الكواشف في محلول الإيثر نتائج دراسة حرارات تكوين تفاعل الكاشف مع بروميد الهيدروجين:



وتم التأكد من النتيجة بقياس حرارات تكوين المركب RMgBr:



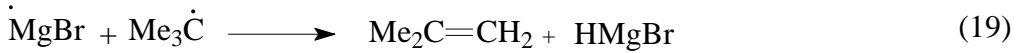
وقد أظهرت الدراسة مجموعة قيم لحرارات التكوين جدول (٤-٢) يمكن منها ملاحظة أن ترتيب زيادة القيم لـ ΔH_f° هو:



ولعل هذا يرتبط في جزء منه بعدد ذرات الكربون في المجموعة العضوية.

ثانياً: طاقات كسر الرابطة بين الكربون والماغنسيوم

تعتبر الرابطة بين الكربون والماغنسيوم ضعيفة، ويلاحظ أنها تنكسر بمركب BuMgBr في الإيثر عند درجة حرارة تتراوح بين (140-200°C) وفقاً للخطوات التالية بعملية الإنشطار المتجانس:



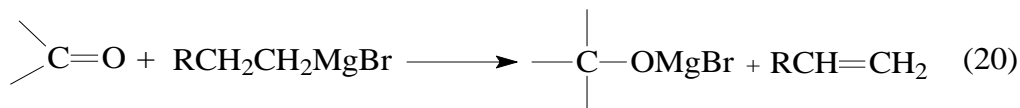
في التفاعل الثاني تكوّن رابطة بين الكربون والهيدروجين فكان الناتج النهائي هو $(\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2)$.

جدول (٤-٢) حرارات التكوين لكاشف جرينارد RMgBr في الإيثر وطاقات كسر الرابطة بين الكربون والماجسيوم

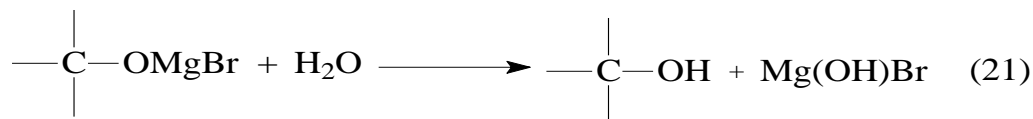
طاقة كسر الرابطة R-MgBr (k.J.mol ⁻¹)	حرارة التكوين ΔH°_f (k.J.mol ⁻¹)	المجموعة R في كاشف جرينارد RMgBr
251.04	331.79	Methyl
205.02	323.01	Ethyl
209.2	360.7	Propyl
184.1	339.74	Iso-propyl
213.4	378.23	Butyl
175.73	370.6	t-butyl
209.2	406.7	Pentyl
	264.43	Vinyl
196.65	336.8	Cyclopentyl
188.3	380.3	Cyclohexyl
192.5	379.5	Cycloheptyl
200.8	265.7	Allyl
208.4	252.3	Benzyl
288.7	208.4	Phenyl

٤-٣-٣ تفاعلات كاشف جرينارد

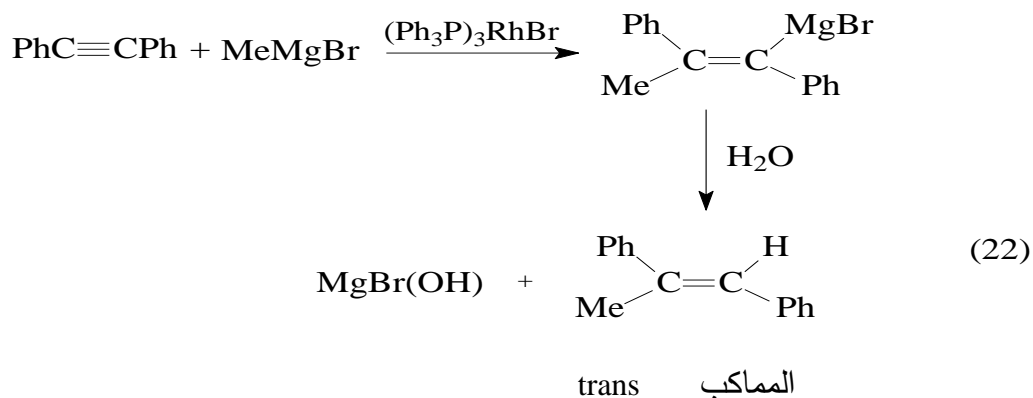
يُستفاد من كاشف جرينارد في الحصول على مركبات عضومعدنية أخرى والأمثلة بهذا الخصوص كثيرة، منها مثلاً تفاعل الإضافة التالي:



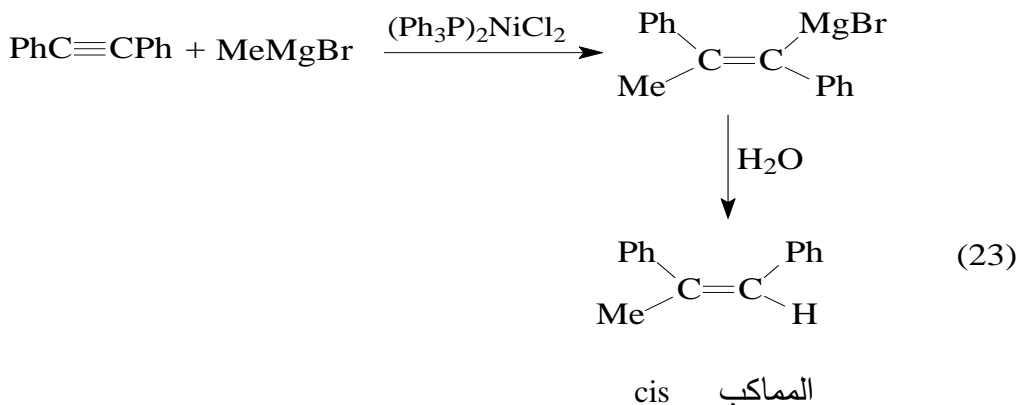
ثم يتمياً الناتج فيتكوّن كحول:



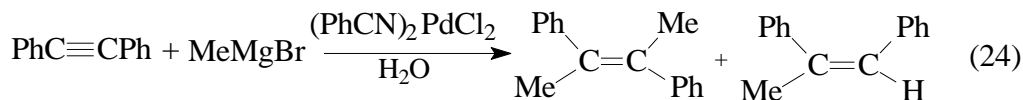
وكذلك التفاعل التالي:



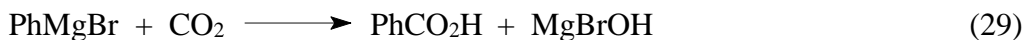
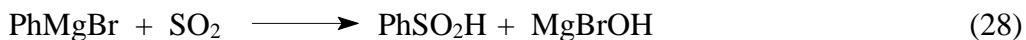
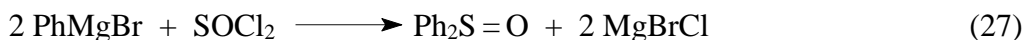
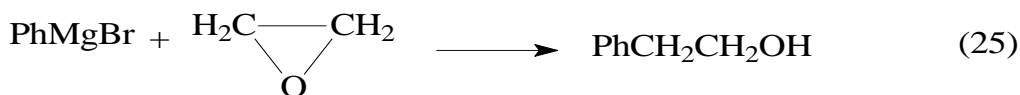
وللحصول على المماكب (cis) يُجرى التفاعل بوجود مادة حافزة هي bis(triphenylphosphine)nickel(II)chloride، وصيغتها $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ ، كما يتضح من التفاعل التالي:



وقد استخدم لابنجر (Labinger) وشكوارتز (Schwartz) سنة ١٩٨٠ معقد البلاديوم $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ مادة حافزه فتكوّن المماكبان (trans و cis) معاً:



وتوضح النواتج الرئيسية للتفاعلات التالية نماذج لأهمية كاشف جرينارد في الحصول على المركبات العضوية:

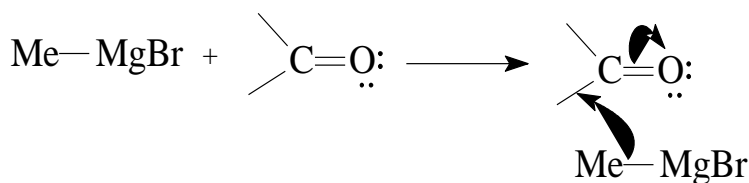


٤-٣-٤ ميكانيكية تفاعل كاشف جرينارد مع الكيتون

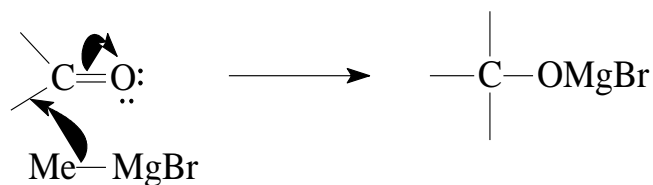
يُضاف كاشف جرينارد PhMgBr إلى الكيتون ويمكن متابعة التفاعل بإحدى

الميكانيكيتين التاليتين:

١- الميكانيكية القطبية Polar Mechanism



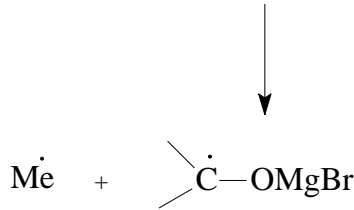
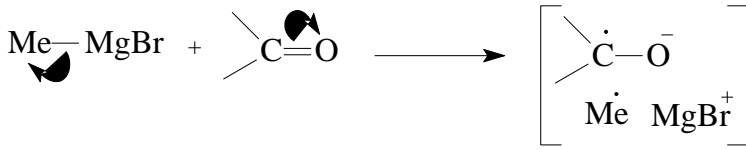
تتفصل مجموعة الميثيل عن كاشف جرينارد، وترتبط بذرة الكربون في الكربونيل، وتنكسر الرابطة الثنائية بين الأكسجين والكربون فترتبط المجموعة MgBr بذرة الأكسجين، ويتكون المركب -C-OMgBr كما يلي:



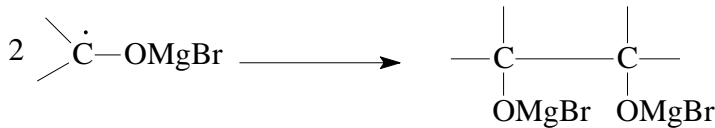
٢- ميكانيكية الإلكترون المفرد Single Electron Mechanism

توصل إلى هذه الطريقة العالم أشبي (Ashby) سنة (١٩٨٠) حيث تكوّن

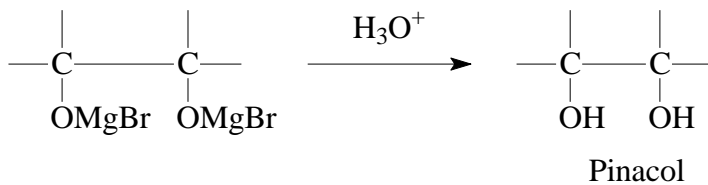
Pinacol بعملية إختزال للجزيء الثنائي:



ثم يرتبط الجذر الحر بجذر آخر فيتكوّن المعقد:



وبعملية التميؤ (solvolysis) يتكوّن الناتج النهائي:

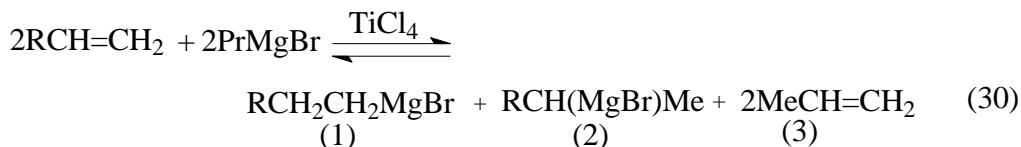


ويعتمد سير التفاعل بإحدى الميكانيكيتين على العوامل التالية:

- ١- نوع المذيب المستخدم.
- ٢- طبيعة الكيتون المضاف.
- ٣- تركيز المواد المتفاعلة.
- ٤- نقاوة عنصر الماغنسيوم المستخدم في تحضير الكاشف.

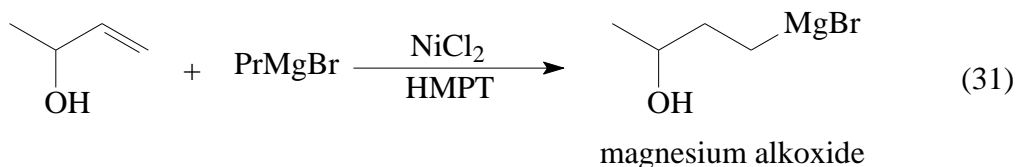
من ناحية أخرى فإن كاشف جرينارد يعدّ خاملاً تجاه الرابطة المضاعفة (C=C) ولكن في

وجود كمية من مركب التيتانيوم الحافز $TiCl_4$ فإن مركباً مثل $PrMgBr$ يتفاعل مع $RCH=CH_2$ ، ويتكون عدة نواتج يتغير فيها المركب الأساس باختلاف (R):

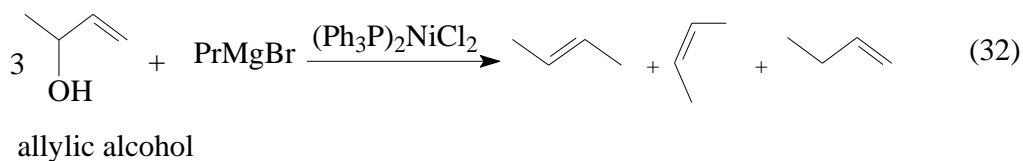


فعندما تكون (R = alkyl) فإن الناتج الأساس هو رقم (1)، وعندما تكون (R = Ph) فإن الناتج الرئيس هو رقم (2).

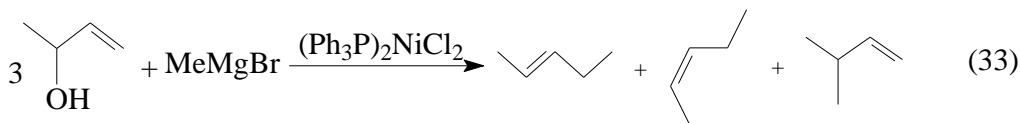
كما أن العامل الحافز يؤثر على نوعية المركب الناتج، فعند إضافة مادة حافزة (كلوريد النيكل $NiCl_2$) في وجود hexamethylphosphorictriamide (HMPT) يحدث تفاعل التبادل التالي مكوناً ألكوكسيد الماجنسيوم:



الذي بمعاملته مع ثاني أكسيد الكربون يكون (γ -lactone). وإذا استخدم الحافز $(Ph_3P)_2NiCl_2$ حصل إستبدال مجموعة الهيدروكسيل بذرة هيدروجين، ويلاحظ عند مفاعلة كاشف جرينارد ($PrMgBr$) مع أليل الكحول تكون المماكين (cis, trans but-2ene) إلى جانب but-1-ene:

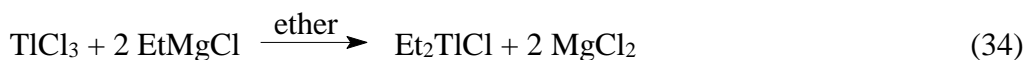


وإذا كان الكاشف هو $MeMgBr$ فإن النواتج المتوقع تكونها هي:

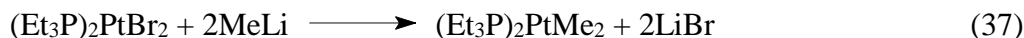


allylic alcohol

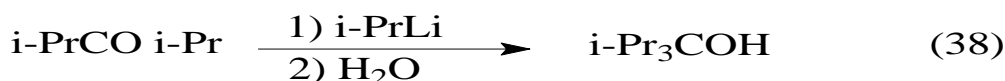
من ناحية أخرى فالملاحظ نقص فعالية كواشف جرينارد مقارنة بمركبات الليثيوم حيث يحصل إستبدال غير تام مع الكواشف وتام مع مركبات الليثيوم عند تفاعلها مع هاليدات الفلز مثل كلوريد الثاليوم:



وهناك مثال آخر:



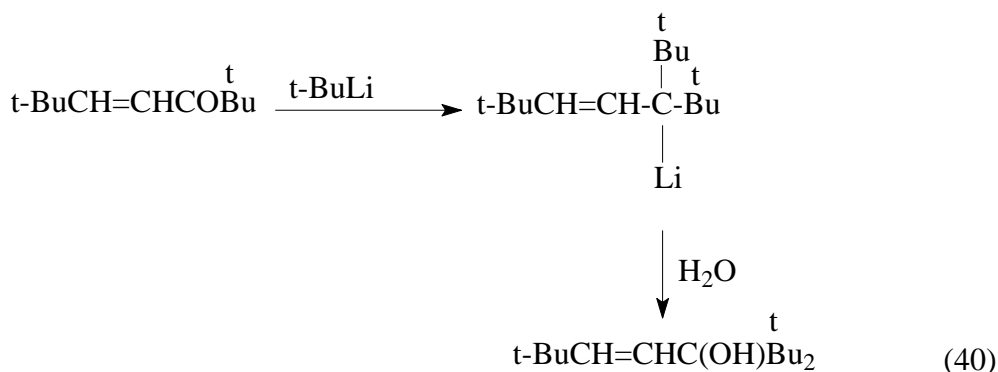
ويختلف ناتج التفاعل (36) عن (37) في إمكانية فصل الأول بإضافة محلول مخفف من حمض (HCl)، وللتخلص من بقايا الكاشف يضاف محلول مشبع من النشادر أو الماء لإذابة أملاح الماغنسيوم، ثم يُتبع بفصل الطبقة العضوية بالتخفيف وأخيراً إزالة المذيب، ومن الأمثلة الأخرى التي توضح الفرق في الفعالية بين كاشف جرينارد ومركبات الليثيوم العضوية الكيتونات ذات الإعاقة الفراغية التي تُختزل بكواشف جرينارد إلى الكحولات، أما عند تفاعلها مع مركبات الليثيوم العضوية فتتم لها عملية إضافة، ويعد هذا التفاعل من أهم تفاعلات مركبات الليثيوم العضوية:



وعندما أُستخدم كاشف جرينارد تمت عملية إختزال* :



والمثال الأخر الذي يوضح الإختلاف بين مركبات الليثيوم والماجنسيوم العضوية هو تفاعل الإضافة إلى الرابطة المضاعفة مع مركب الليثيوم العضوي:



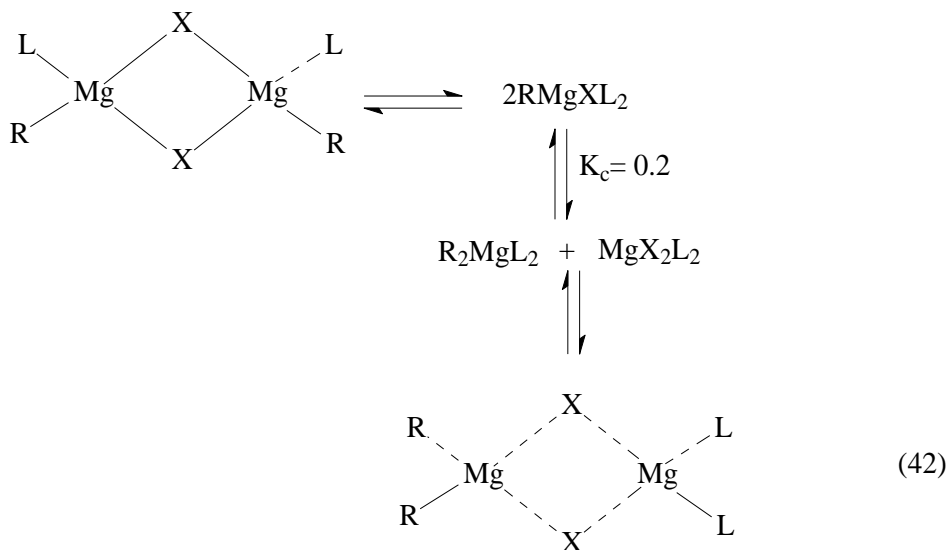
بينما يغلب تفاعل الإختزال من النوع (1, 4-reduction) عند إستخدام كاشف جرينارد:



٤-٣-٥ تركيب كاشف جرينارد

يُكتب كاشف جرينارد بالصيغة RMgX مما يشير إلى أن المركب أحادي والواقع أنه وإن ظهر بتلك الصيغة إلا أنه متعدد، فقد توصل شلنك إلى صيغ مختلفة للمعقد بحالة إتران لا يقل فيها رقم التناسق لذرة الماجنسيوم عن أربعة:

* لمزيد من التفاصيل أنظر المرجع رقم (11).



L = جزيء المذيب وله خاصية منح

الإلكترونات مثل الإيثر

K_c = ثابت الاتزان

R = مجموعة عضوية

كما أوضحت الدراسات أن تعدد الجزيء يعتمد على عوامل عدة منها:

أ- التركيز

يزداد احتمال التعدد بزيادة التركيز.

ب- نوع الهالوجين

يزداد احتمال تعدد الجزيء باختلاف نوع الهالوجين، وترتيب الزيادة هو

$(F > Cl > Br > I)$.

ج- المجموعة العضوية

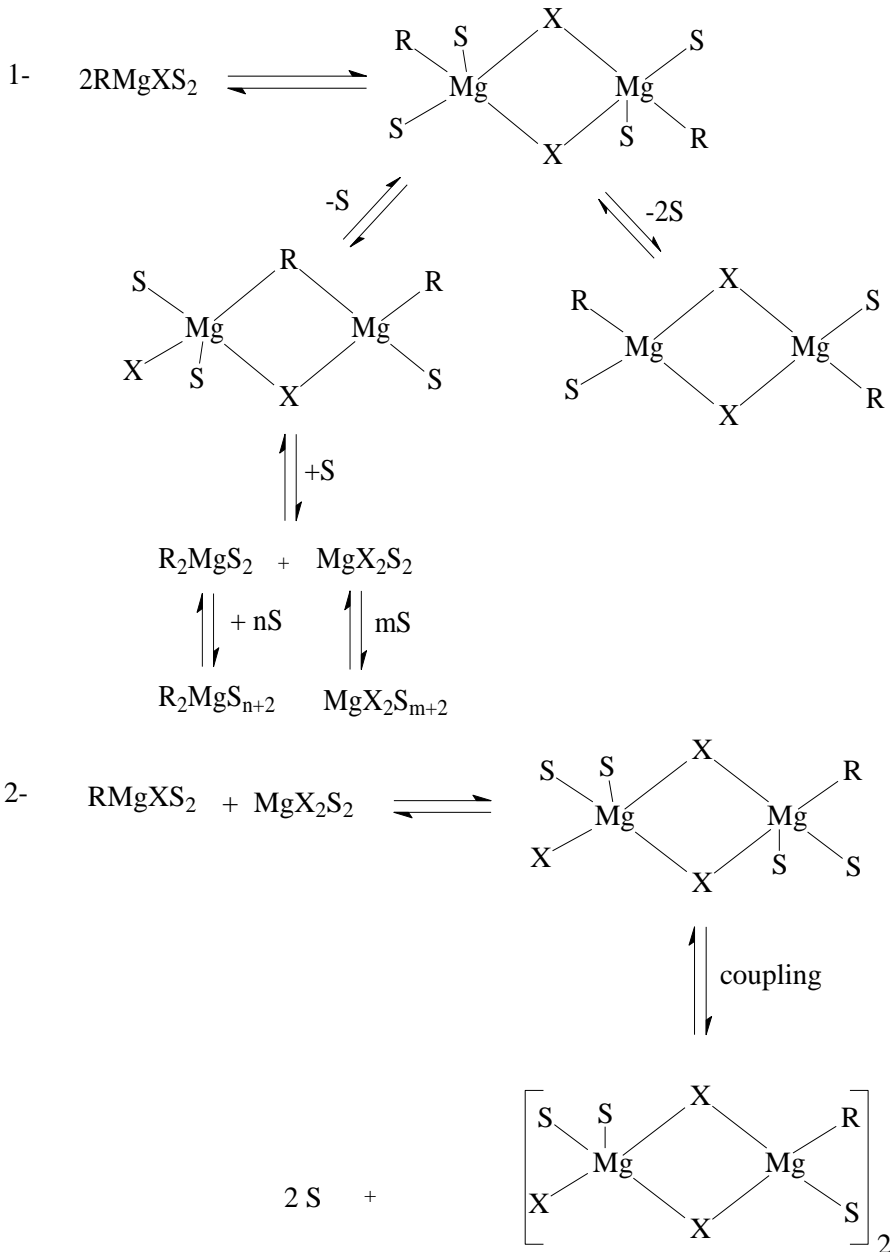
يُعد العامل الفراغي معيقاً لعملية التعدد لذا فلا يتوقع مع المجموعات العضوية

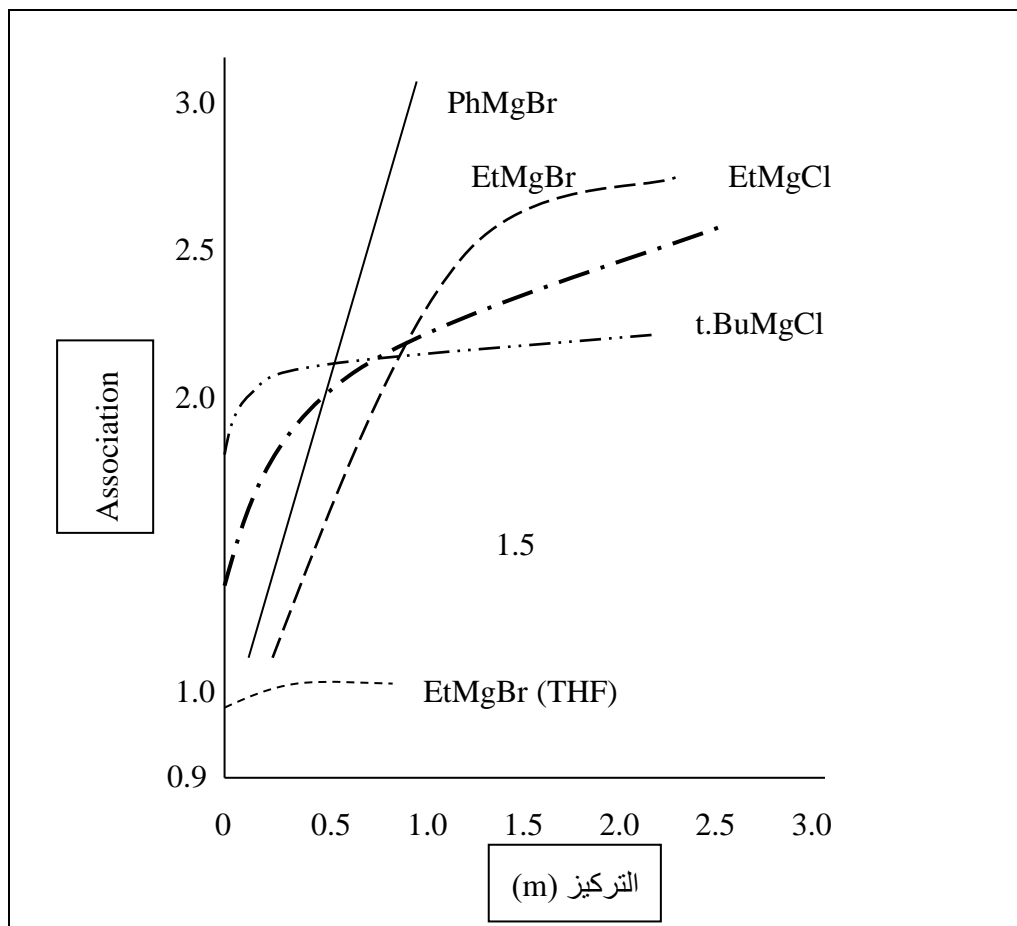
الكبيرة أن يتكون المركب المتعدد.

د - المذيب

تقل درجة التعدد بزيادة الصفة القاعدية للمذيب.

ويتضح فيما يلي مخطط للإتزانات الممكنة لكاشف جرينارد في مذيبات قاعدية:



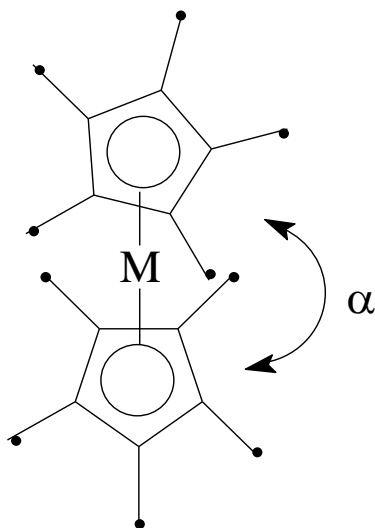


شكل (٤-٢) درجات الإقتران لهاليدات الماغنسيوم العضوية في ثنائي إيثيل الإيثر (مرجع ١٢١)

٤-٤ المركبات العضوية لعناصر الكالسيوم والسترانشيوم والباريوم

يحتاج تحضير المركبات العضو معدنية لعناصر الكالسيوم، والسترانشيوم، والباريوم لظروف قسرية، ولأن الحصول على هذه المركبات لا يقدم فائدة تذكر في وجود كواشف جرينارد فلم تتل تلك المركبات الا القليل من الإهتمام. تستخدم مركبات الباريوم

العضوية بادئات في عمليات البلورة، من ناحية أخرى توصف الرابطة بين ذرتي الكربون والفلز في تلك المركبات بأنها أيونية لذا فهي تهاجم الإيثر في الموضع α ، هذه الخاصية إلى جانب نقص ذوبانيتها في المذيبات غير القطبية زادت من صعوبة دراسة المركبات ذات الصيغة RMX حيث $(M = Ca, Sr, Ba)$ في المحاليل المتجانسة، ولعل أكثر المركبات في هذا الخصوص أهمية هو البننادانيل الحلقي $(C_5H_5)_2M$ ، فلمركب الكالسيوم $Ca(C_5H_5)_2$ تركيب السلسلة في الحالة البلورية، وأوضحت الدراسات الإشعاعية للمركبات ذات الصيغة $M(C_5H_5)_2$ في الحالة الغازية أن لها تركيب الساندويتش المائل (bent sandwich structure) التالي:



٤-٥ المركبات العضوية لعناصر الخارصين والزنبق والكاديوم

تُدرس مركبات العناصر (Zn, Cd, Hg) العضوية مع مركبات العناصر القلوية الأرضية العضوية لوجود شبه بينهما حيث تحتوي عناصرها على الغليف (d) الممتلئ

بالإلكترونات والمنخفض الطاقة، وتعد مركبات الخارصين العضوية أُنذاك من المركبات العضومعدنية ذات الأهمية الكبيره مقارنة بالمركبات العضومعدنية للمجاميع الرئيسة (جدول ٤-٣).

تم تحضير أول مركب خارصين عضوي سنة (١٨٤٩) عندما أجرى فرانكلاند التفاعل بين الهاليد العضوي (RX, R = Me, Et; X = I) والخارصين في إناء مغلق فتكوّن المركب RZnI:



الذي بعد تسخينه أعطى المركب الثنائي (R₂Zn):

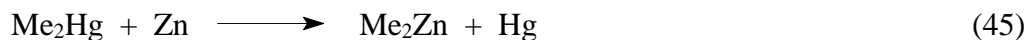


وقد لاحظ أن التفاعل الثاني يسهل في وجود ثنائي ميثيل إيثر أو ثنائي إيثيل الإيثر، وعُرف بعد مضي حوالي مائة عام تركيب المركب، وأنه أحادي (بخلاف بقية مركبات المجموعة الثانية)، كما يتصف الجزيء بأنه خطي (linear). ويلاحظ على جزيء ثنائي إيثيل الخارصين أنه سائل عديم اللون منخفض اللزوجة ذو كثافة عالية يغلي عند (118°C/ 760 mmHg)، وينصهر عند (-28°C/ 760 mmHg). يمكن حفظ هذا المركب لفترة طويلة في أنابيب زجاجية، وعند تعرضها للهواء تحترق بلهب كثيف، ودخان أبيض من أكسيد الخارصين.

جدول (٤-٣) الخواص الطبيعية لعناصر (Zn, Cd, Hg)

Hg	Cd	Zn	الخاصية
80	48	30	العدد الذري
[Ar]5d ¹⁰ 6s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	الترتيب الإلكتروني
-38.9	320	419	درجة الإنصهار °C
356	765	908	درجة الغليان °C
1.12	1.03	0.83	نصف القطر الأيوني Å
1.57	1.54	1.38	نصف القطر الذري Å
2.0	1.69	1.65	السالبية الكهربية باولنج
3.50	6.39	7.47	حرارة التكوين ΔH_f° kJ.mol ⁻¹
3.50	5.47	6.59	حرارة التبخير ΔH_{vp}° kJ.mol ⁻¹
57.60	49.47	51.62	طاقة التآين kJ/g. mol
14.39	8.65	7.14	الكثافة g/ml

من ناحية أخرى توصل فرانكلاند إلى إمكانية الحصول على Me₂Zn من التفاعل التالي:



بقيت تلك الأهمية لمركبات الخارصين العضوية فترة من الزمن أُجريت فيها العديد من التفاعلات بين تلك المركبات والعديد من الكواشف مثل هاليدات الأسيل والالدهايد والكيون والإسترات، ولعل من أشهر المركبات التي تم تحضيرها كاشف ريفورماتسكي (Reformatsky) سنة (١٨٨٧) وهو ethyl-2-bromozincoacetate وصيغته (BrZnC₂COOEt)، ومن التفاعلات المهمة بالنسبة للكاشف تفاعله مع بدائل الكربونيلات التي نشرت سنة (١٩١٠).

مع بداية القرن العشرين الميلادي، وبعد إكتشاف كاشف جرينارد فإن مركبات الخارصين العضوية- عدا كاشف ريفورماتسكي- أُستبدلت بكاشف جرينارد في إجراء الكثير من التفاعلات لتحضير المركبات الأخرى لما يمتاز به الأخير من فعالية جعلته الأفضل مقارنة بالكواشف الأخرى. يضم الجدول (٤-٤) قائمة للمركبات العضوية لعناصر المجموعة الثانية:

جدول (٤-٤) درجات الإنصهار والغليان لعدد من مركبات المجموعة الثانية العضوية

المركب	M.p. °C	*B.P. °C
(CH ₃) ₂ Be	217	
(CH ₃) ₂ Zn	-42	46
(C ₂ H ₅) ₂ Zn	-28	124
(n-C ₃ H ₇) ₂ Zn		160
(C ₆ H ₅) ₂ Zn	107	283
(CH ₃) ₂ Cd	-4.5	105.5
(C ₂ H ₅) ₂ Cd	-21	64/ 19.5
(n-C ₃ H ₇) ₂ Cd	-83	84/ 21.5
(C ₆ H ₅) ₂ Cd	174	
(CH ₃) ₂ Hg	-43	92
(C ₆ H ₅) ₂ Hg	125	204/ 10.5

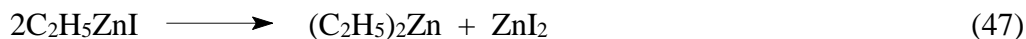
* القيم عند ضغط يساوي 760 mmHg مالم يذكر خلاف ذلك.

٤-٥-١ تحضير المركبات العضوية للخارصين

يتم الحصول على مركبات الخارصين بعدة طرق، منها مفاعلة إيثيل اليوديد مع عنصر الخارصين (على هيئة مسحوق)، أو سبيكة من الخارصين والنحاس:



ثم يتكون المركب الثنائي بعد ذلك في التفاعل التالي:



وفي وجود مذيب قاعدي مثل ثنائي ميثيل فورمامايد أو 2،1 ثنائي ميثوكسي إيثان فإن الكيالات البروميد تتفاعل أيضاً مع الخارصين. من ناحية أخرى فإنه يمكن الحصول على مركبات خارصين عضوية من مفاعلة ثنائي إيثيل الخارصين مع هاليد الفلز (ZnX_2) حيث ($X = Cl, Br, I$):

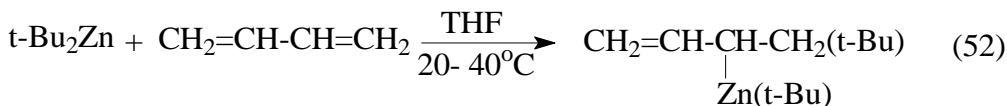
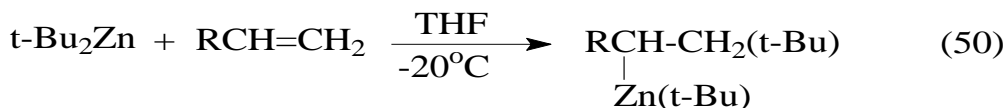


٤-٥-٢ تفاعلات المركبات العضوية للخارصين

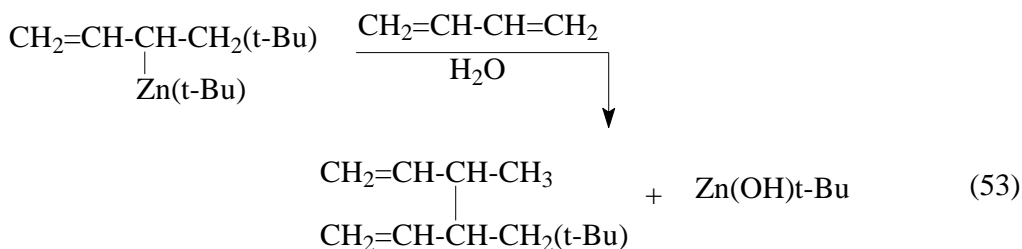
هناك عدد من تفاعلات مركبات الخارصين العضوية التي تستخدم للحصول على المركبات العضو معدنية الأخرى أو بعض المركبات العضوية وسيكتفى بنوع واحد من هذه التفاعلات لتقادي الإطالة في الموضوع، وهذا النوع هو تفاعلات الإضافة، ويمكن الإشارة لعدد من تلك التفاعلات على النحو التالي:

١- إضافة مركبات الخارصين العضوية إلى مركبات متعددة الروابط بين ذرتي الكربون.

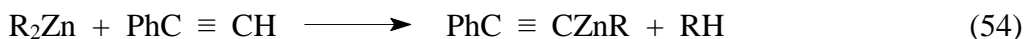
تُعد هذه الطريقة من الطرق المناسبة لتكوين مركبات ذات رابطة ثنائية بين ذرتي كربون، ومن أمثلة تلك التفاعلات ما يلي:



وبتفاعل ناتج التفاعل (52) مع جزيء آخر من البيوتين في وجود الماء يتكوّن ما يلي:



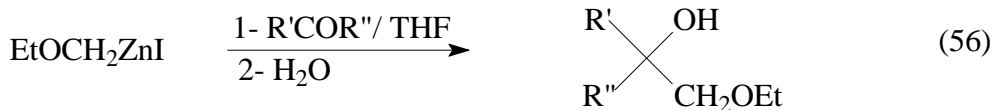
ينتج عن تفاعل مركب الخارصين العضوي مع مركب عضوي ثلاثي الرابطة عملية إستبدال للهيدروجين:



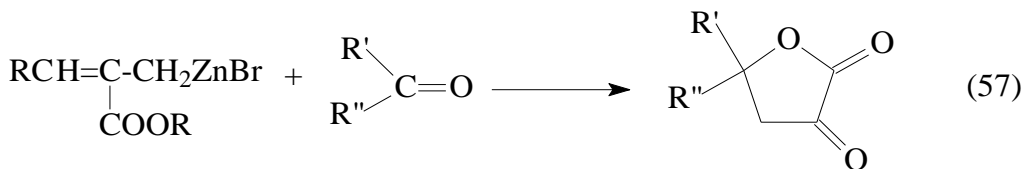
٢- إضافة مركبات الخارصين العضوية إلى مجموعات الكربونيل، من أمثلة تلك التفاعلات ما يلي:



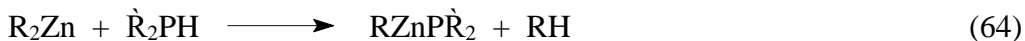
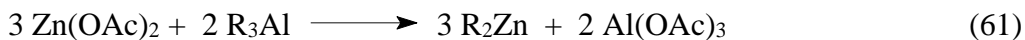
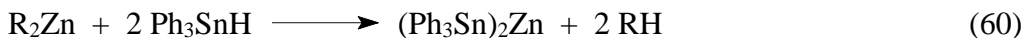
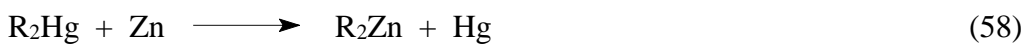
ثم يتفاعل الناتج مع الكربونيل فيكون الناتج هو:



يجري التفاعل بتسخين الخليط في المذيب (THF) عند درجة الحرارة (40°C) لمدة ساعة، وتختلف نسبة المركب الناتج باختلاف المجموعتين (R', R'') فإذا كانت (R' = n.Bu, R'' = H) تكون النسبة (36%) أما إذا كانت (R' = Ph, R'' = M) فتزداد النسبة إلى (70%). وأخيراً فإن النسبة تنخفض إلى (53%) عندما يكون (R' = Me, R'' = COMe) في التفاعل التالي:

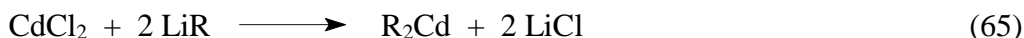


ومن الطرق أيضاً للحصول على مركبات الخارصين العضوية تفاعلات التبادل التالية:



٤-٥-٣ تحضير وفعالية المركبات العضوية للكاديوم

يتم الحصول على هذه المركبات من تفاعل كلوريد الكاديوم مع مركب الليثيوم أو مع كاشف جرينارد على غرار ما حصل مع مركبات الخارصين العضوية:

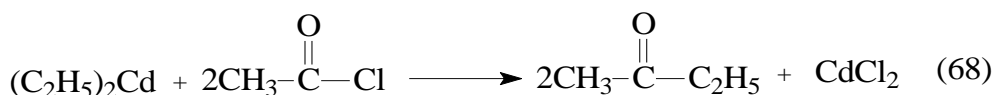


(R = alkyl, aryl)

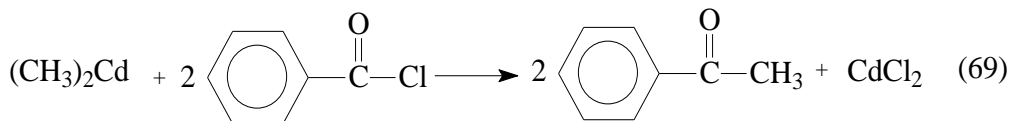
وفي المذيبات المناسبة فإن لألكيلات الخارصين والكاديوم الأحادية خواص مشابهة لكاشف جرينارد عدا كونها أقل منه ميلاً لتكوين المركبات المتعددة حيث يكون المركب الأحادي (monomer) هو الغالب، وتشير دراسة الإتزان للنظام المكوّن من المركبين Me_2Cd و CdI_2 في التفاعل التالي:



إلى أن ثابت الاتزان K_c يزيد عن (110). عند المقارنة بين مركبي الخارصين والكاديوم وجد أن الثاني لا يشتعل، ويلاحظ على مركب الكاديوم العضوي CdR_2 أنه أقل فعالية من كاشف جرينارد، وهذا ما يجعله يتفاعل مع كلوريد الحمض ليكوّن الكيتون كما في التفاعل التالي:



يتم هذا التفاعل مع ألكيل أو أريل الكاديوم، وقد لوحظ أن كلوريد البنزويل $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ يتفاعل مع مركب الكاديوم R_2Cd حيث (R = Me, Et, n-Bu, Ph) ليكوّن الأسيتوفينون، مثال ذلك:



كما لوحظ تكوّن الناتج بنسبة أعلى عند استخدام خليط من المركبين (Me₂Cd/ LiBr). يتفاعل المركب العضومعدني BuCdCl مع كلوريد الحمض فيتكوّن مركب عضوي:



ومع الكحول فيتكون مركب عضومعدني آخر:

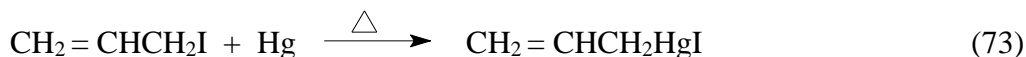


٤-٥-٤ تحضير وفعالية المركبات العضوية للزئبق

يعود الحصول على أول مركب زئبق عضوي إلى سنة (١٨٣٣) عندما تمكّن العالم فرانكلاند من مفاعلة فلز الزئبق مع يوديد الميثيل:

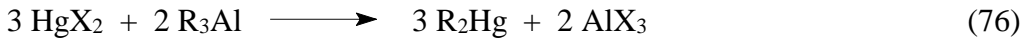
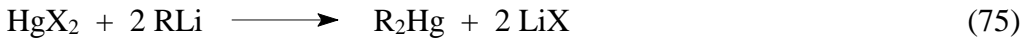
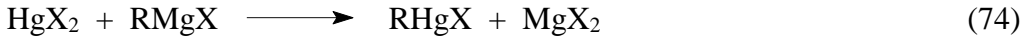


يسهل حدوث التفاعل بين أليل اليوديد والزئبق عند التسخين للخليط:

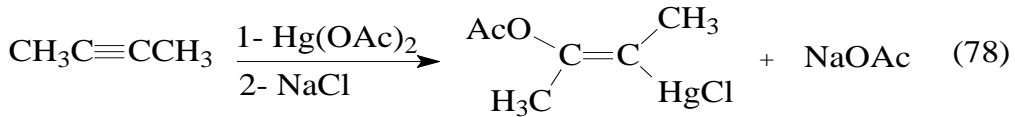
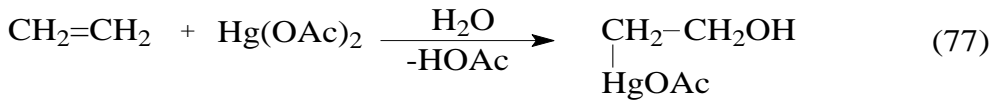


يحتوي المركب الناتج على رابطة من النوع (π) بين الأوليفين والزئبق، ومن النوع (σ) بين الميثيلين والزئبق.

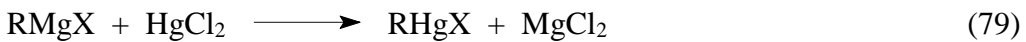
ومن طرق تحضير مركبات الزئبق العضوية المستخدمة حالياً مايلي:



وتُعد الرابطة بين الكربون والزنبيق رابطة تساهمية ضعيفة القطبية مما يقلل من الصفة القاعدية لمركبات الزنبيق، ولكبر حجم فلز الزنبيق فإن الرابطة C-Hg قابلة للإستقطاب بسهولة لذا فهي تتفاعل مع الأوليفينات والأستيلينات:



وقد أُستخدمت مركبات الزنبيق في الحرب العالمية الأولى في مجال الأدوية والسموم، ولعل هذا يعود لخمول الرابطة بين الكربون والزنبيق تجاه الماء، والهواء وهو ما سهّل دراسة كيمياء المركبات العضو معدنية. من ناحية أخرى فإن للمركبات ذات الصيغة PhHgOR تطبيقات واسعة حيث كانت تستخدم لمقاومة الحشرات والفطريات والبكتريا، وعلى غرار كاشف جرينارد يتكوّن مركب الزنبيق PhHgX من مفاعلة هاليد الزنبيق مع كاشف جرينارد:

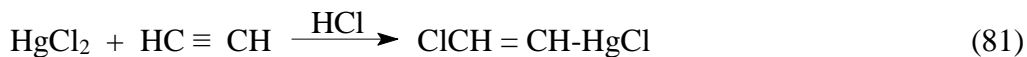


وإذا كانت (X = Br, I) سيكون الناتج الأساس هو RHgBr أو RHgI، ومن التفاعلات الأخرى للحصول على مركبات زنبيق عضوية كل مما يلي:

١ - إضافة هاليد الزنبيق إلى الأيثلين لتكوين مركب هيدروكسي إيثيل:



٢ - إضافة كلوريد الزئبق الثنائي إلى الأستيلين لتكوين مشتق الكلوريد:



وفيما يلي طرق أخرى لتحضير عددٍ من مركبات الزئبق العضوية:



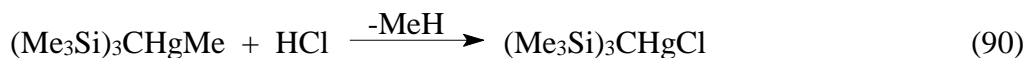
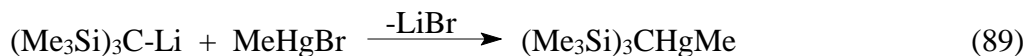
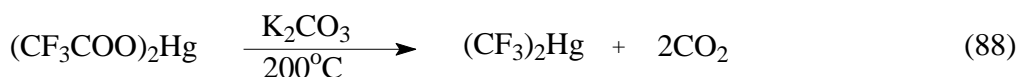
R = alkyl, alkenyl; Ṙ = cyclohexyl



وتستخدم مركبات الزئبق العضوية لتحضير مركبات ليثيوم، وماجنسيوم عضوية، مثاله:



ومن الأمثلة أيضاً:



من ناحية أخرى وُجد أن المركب $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Hg}$ ثابت بدرجة كبيرة جداً، ويبقى بعد غليه مع حمض HCl المركز في الإيثانول الساخن، أو مع Br_2 في رباعي كلوريد الكربون الساخن دون تغيير.

الفصل الخامس

المركبات العضوية لعناصر المجموعة

الثالثة عشر (XIII)

الفصل الخامس

٥ - المركبات العضوية لعناصر المجموعة الثالثة عشر (XIII)

١-٥ تمهيد

تضم المجموعة الثالثة عشر (XIII) وفق التقسيم الحديث للجدول الدوري خمسة عناصر هي البورون، والألمونيوم، والجاليوم، والإنديوم، والثاليوم، (جدول ٥-١)، والترتيب الإلكتروني لهذه العناصر هو $(ns^2 np^1)$ ، وإليه يعزى الكثير من أوجه الشبه بين العناصر مثل حالة الأكسدة الثلاثية، وخاصة لويس الحمضية حيث تتفاعل مع القواعد المتعادلة، وإمكانية إضافتها إلى الأوليفينات والأستلينات، ولعل ما يلفت الانتباه أكثر خاصية الاختلاف بين العناصر حيث يلاحظ أن الشبه بين عنصر البورون وبين عنصرى الكربون والسليكون (المجموعة الرابعة عشر) أكبر مما هو بين البورون وبقية عناصر المجموعة الثالثة عشر. يمتاز البورون بقوة إرتباط إلكترونات غلاف التكافؤ الثلاثة في الغليفين (s, p) بنواة الذرة، وبصغر حجم الذرة، وأخيراً التشابه في قيمة السالينية الكهربائية للعنصر (2.0) مع تلك للهيدروجين (2.1)، وإلى حد ما للكربون (2.5) بينما نجدها للألمونيوم (1.61)، وهذا يترتب عليه تكوّن رابطة توصف بأنها تساهمية يكون الربط فيها متعدد المراكز (multi center bonding)، وبسبب سالييتها الكهربائية العالية- نوعاً ما- فإن الرابطة بين ذرتي البورون والكربون أقل قطبية من الرابطة بين ذرتي الألمونيوم والكربون، وهذا سيجعل المركبات العضوية للبورون أكثر ثباتاً تجاه الالكتروفيلات من مثيلاتها مركبات الألمونيوم التي تتفاعل معها.

جدول (٥-١) بعض خواص عناصر المجموعة الثالثة عشر

Tl	In	Ga	Al	B	الخاصية
67	49	31	13	5	العدد الذري
[Xe] 6s ² 5d ¹⁰ 6p ¹	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	[Ne] 3s ² 3p ¹	[He] 2s ² 2p ¹	الترتيب الإلكتروني
302.4	156.17	29.78	660	2030	درجة الإنصهار °C
11.85	7.31	5.907	2.699	2.34	الكثافة g/ml
33.69	31.97	32.98	32.98	45.65	طاقة التآين k.J/g.mol
2.04	1.78	1.81	1.61	2.0	السالبية الكهربية باولنج
1.90	1.55	1.30	1.25	0.98	نصف القطر الذري Å
1453	2000	2237	2450	-	درجة الغليان °C
3 و 1	3 و 1	3 و 1	3	3	حالات الأكسدة
نادر	نادر جداً	نادر	موجود بوفرة	موجود بوفرة	وجود العنصر

ويبين الجدول التالي نماذج لمركبات عضوية لعناصر المجموعة الثالثة عشر وبعض خواصها.

جدول (٥-٢) درجات الإنصهار والغليان لعدد من مركبات المجموعة الثالثة عشر

المركب	M. p. °C	*B. p. °C
Me ₃ B	-153	21.8
Et ₃ B	-93	95
(n-C ₃ H ₇) ₃ B	-65.5	164
Ph ₃ B	142	203/15
Me ₃ Al	15	126
Et ₃ Al	-52.5	185.6
(n-C ₃ H ₇) ₃ Al	-107	250
Ph ₃ Al	198	-
Me ₃ Ga	15.6	55.7
Et ₃ Ga	-82.3	143
Ph ₃ Ga	166	-
Me ₃ In	89.5	70/22
Et ₃ In	-32	144
(n-C ₃ H ₇) ₃ In	-51	178
Ph ₃ In	208	-
Me ₃ Tl	38.5	76/85
Et ₃ Tl	-36	74/25
Ph ₃ Tl	170	-

* جميع القيم عند ضغط قدره (760 mmHg) ما لم يذكر خلاف ذلك.

٥-٢ تحضير المركبات العضوية للبورون

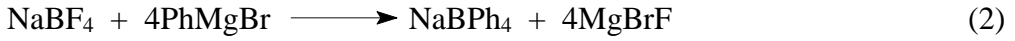
يعد عنصر البورون العنصر الوحيد (من بين عناصر المجموعات الأولى والثانية والثالثة عشر) الذي يوصف بأنه لافلزي، وأنه الأعلى ثمناً، والأقل فعالية عند مفاعله مع الهاليدات العضوية أو مع المركبات العضومعدنية الأخرى للحصول على مركبات البورون العضوية، فمثلاً لتحضير مركبات من النوع R₃B حيث (R = alkyl أو aryl) تُبَعَّ إحدى الطرق التالية:

١ - كاشف جرينارد RMgX مع هاليد البورون

يُفضّل أن يكون البورون على هيئة معقد للإيثر (BF₃, Et₂O) حيث يكسر الهاليد BF₃ الإيثر فينتج المركب R₃B كما يتضح من التفاعل التالي:



يتكون في وجود المزيد من RMgF المركب الأيوني (BR₄⁻)، ويتفاعل كاشف جرينارد مع NaBF₄ في تفاعل إستبدال لينتج المركب NaBPh₄:



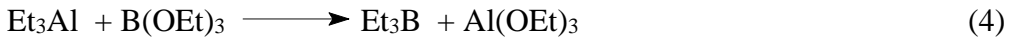
وفي التفاعل التالي كان الناتج الرئيس هو PhB(OH)₂:



وقد أمكن فصل مركب البورون من الخليط بعملية التميؤ، وهذا يحصل للمركبات التي تكون فيها المجموعات العضوية ألكيلات أو آريلات كبيرة.

٢ - تفاعل مركب الألمونيوم العضوي مع بورات الإستر

يتفاعل مركب البورون مثل B(OEt)₃ أو B(OMe)₃ مع مركب الألمونيوم العضوي فتحصل عملية التبادل التالية:



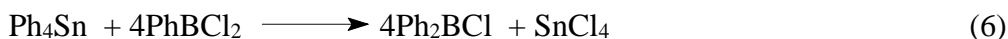
تتصف بعض ألكيلات البورون بأنها متطايرة حيث يغلي المركب Me₃B عند الدرجة (-22°C) في حين يغلي المركب Et₃B عند الدرجة (95°C)، كما يلاحظ ضعف التداخل مع الإيثر مما يسمح بتقطيرها مباشرة من خليط التفاعل.

٣- تفاعل مركبات القصدير العضوية مع هاليدات البورون

يتم الحصول على مركبات البورون العضوية بمفاعلة مركبات القصدير العضوية مع هاليدات البورون حيث تُستبدل ذرة الهالوجين (على ذرة البورون) بمجموعة عضوية:



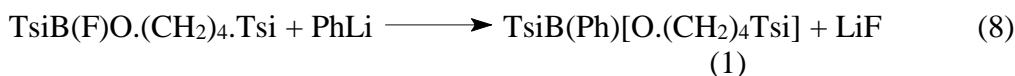
ويمكن أن يتفاعل الناتج مع المزيد من Ph_4Sn لإستبدال ذرة كلور أخرى بمجموعة فينيل أيضاً:



ومن التفاعلات الأخرى لتكوين مركبات البورون العضوية ما يلي:



وعند معالجة المادة الناتجة بفينيل الليثيوم سيتكوّن ما يلي:



يبدو أن التأثير الفراغي للإستبدال المباشر على ذرة البورون في المركب BF_3 أسهل منه في مركبات السليكون من النوع $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$. أوضحت الأشعة السينية لبلورة المركب $\text{TsiB(Ph)[O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{Tsi]}$ الناتج بالتفاعل (8) أن الروابط الثلاثية بالبورون مستقيمة بينما تكون مجموعة Ph متعامدة على المستوى، وقد تمكّن إيبرون (Eaborn) من تحضير المركب $\text{TsiB(OH)O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{Tsi}$ بإختزال المركب (1) في المعادلة (8) بـ LiAlH_4 في الإيثر متبوعاً بعملية التميؤ، وعند إختزاله بـ LiAlH_4 في وجود THF تكوّن المعقد

TsiBHLi.2THF الذي يمتاز بكونه غير ثابت حرارياً حيث يتحلل عند الدرجة (50°C) ليعطي المركب $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$.

٥-٢-١ تفاعلات المركبات العضوية للبورون

هناك الكثير من التفاعلات التي يمكن أن تتم بين مركب البورون العضوي والكواشف الأخرى، ويمكن الإشارة بإيجاز لبعض هذه التفاعلات ومنها:

١- إضافة الأوليفين أو الأستيلين إلى الرابطة (B-H)

يتم هذا التفاعل بوجود الإيثر عند درجة حرارة الغرفة (25°C) فيتكوّن مركب بورون عضوي بعملية الـ (hydroboration)، وهي عملية ذات أهمية كبيرة في تحضير المركبات العضوية، ومن أمثلة تلك التفاعلات إدخال الأوليفين بين ذرتي البورون والهيدروجين:



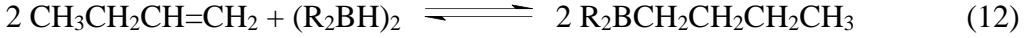
مثال ذلك التفاعل التالي:



وبعملية توازن يتكوّن البيوتين:



وقد يحصل التوازن التالي بين المركبين:



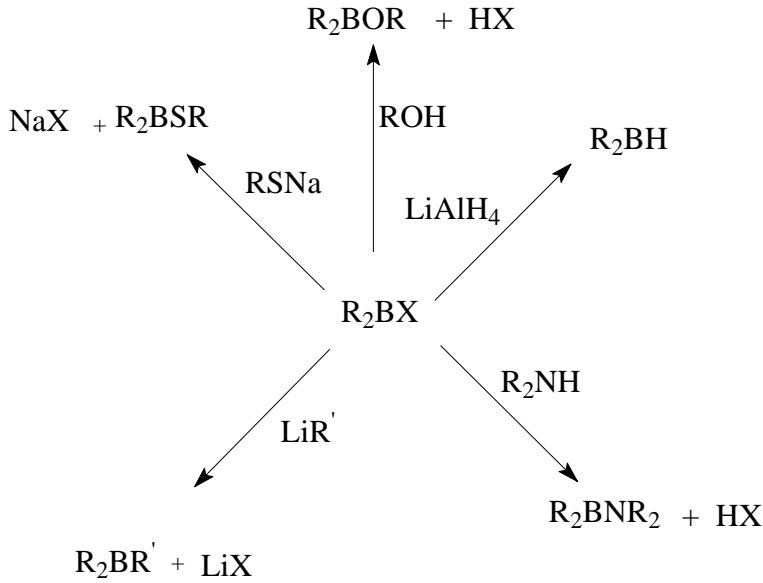
ويعد إكتشاف مركبات الكاربورين ذات الصيغة $\text{B}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$ (وهي متعادلة أو أيونية) من الأشياء المهمة جداً في كيمياء البورون، ومن أمثلة تلك المركبات 1,2-dicarboclosodode-carborane-12، وللحصول على هذا النوع من مركبات تُجرى الخطوات التالية:



ويمكن لمركبات الكاربورين أن تكوّن مركبات كثيرة مع الفلزات، وأشباه الفلزات مثل الكبريت، وعندما يفقد مركب الكاربورين مجموعة BH يُسمى بالكاربوليد (carballid).
 ٢- إضافة الأوليفين أو الأستيلين إلى الرابطة بين ذرتي البورون والكلور، والرابطة بين ذرتي البورون:



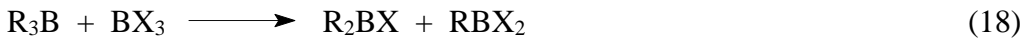
٣- طرق أخرى لتحضير مركبات البورون العضوية
 هناك عدد من التفاعلات التي أُجريت مع المركب R_2BX للحصول على مركبات بورون عضوية، مثال ذلك:



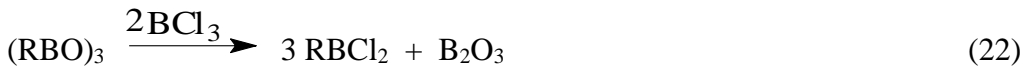
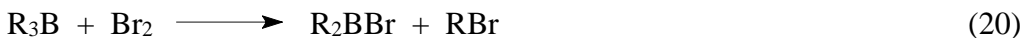
ويمكن إجراء التفاعلات التالية مع ثلاثي البورون بغرض الحصول على مركبات بورون عضوية أخرى، فمثلاً يتم الإدخال بين الفلز والهيدروجين كما في التفاعل التالي:



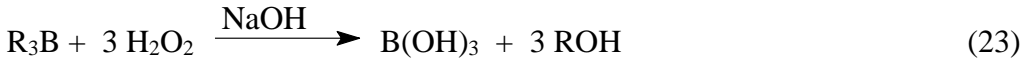
كما يحصل تفاعلات تبادل لتكوين تلك المركبات:



(X = halogen)



ويتفاعل R_3B مع فوق أكسيد الهيدروجين فيتكوّن الكحول:



ويمكن أيضاً أن يتكوّن الكحول بأي من التفاعلات التالية:



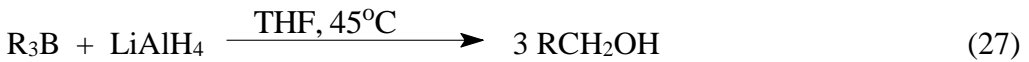
ثم يتفاعل الناتج مع محلول لهيدروكسيد الصوديوم في الماء:



وقد يتكوّن الكحول عند إختزال المركب R_3B بـ $NaBH_4$:



أو بالمركب $LiAlH_4$ كما في التفاعل التالي:



٣-٥ المركبات العضوية للألمونيوم

بدأ الاهتمام بتلك المركبات في منتصف القرن العشرين عندما تمكّن العالمان زيجلر وناتا من تحضير الأوليفين المتعدد من الإيثيلين والبروبلين. تتكون مركبات عضوية متعادلة للألمونيوم مثل R_nAlX_{3-n} حيث $(n = 1,2,3)$ ومعقدات أنيونية $M^+AlR_4^-$ ، كما تتكون معقدات π الضعيفة مع أوليفينات محددة. تتميز هذه المركبات بتكوينها لجسور مع ألكيلات أو أريلات برباط تساهمي ناقص إلكترونات، كما أن مركباتها ذات الصيغة R_3Al عادة ما تكون ثنائية $(R_3Al)_2$ بجسر يربط ذرة الألمونيوم

بالمجموعة العضوية (R)، وبمقارنة مركبات الألمونيوم العضوية بالمركبات العضوية للمجموعتين الأولى والثانية يلاحظ تميز مركبات الألمونيوم بإمكانية الإضافة إلى الألكين والألكاين، وبحساسيتها المفرطة تجاه الماء، والأكسجين، وسهولة تفاعلها مع قواعد لويس، ويوضح الجدول التالي بعض القيم الحرارية لأثنين من ألكيلات الألمونيوم:

جدول رقم (٥-٣) بعض القيم الحرارية لأثنين من ألكيلات الألمونيوم بوحدة (kJ)

المركب	$-\Delta H^{\circ}_f$ (liq.)	$\Delta H^{\circ}_{vap.}$	$K_{dissoc.}$
(Me ₃ Al) ₂	4.11	0.56	5.97×10^{-7}
(Et ₃ Al) ₂	6.39	0.91	8.36×10^{-6}

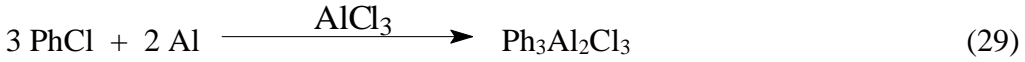
تمتاز مركبات الألمونيوم العضوية بالفعالية، وتستخدم مواد مختزلة في عدد من التفاعلات.

١-٣-٥ تحضير المركبات العضوية للألمونيوم

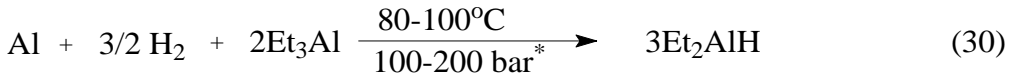
لعل من أهم طرق تحضير تلك المركبات مفاعلة عنصر الألمونيوم الحر مع الهاليد العضوي (RX)، والأفضل لهذا التفاعل أن تكون المجموعة العضوية من النوع (Me, Et)، والهالوجين هو (Cl) لوفرة الهاليد RCl مقارنة بالمركبين (RI و RBr). يُضاف للتفاعل مادة منشطة مثل كلوريد الألمونيوم AlCl₃ أو اليود، ويراعى هنا أن يتم التفاعل في جو خامل في الفراغ (under vacuum) لأن مركبات الألمونيوم حساسة جداً للرطوبة والهواء.



ولتكوين المركب $\text{Ph}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ يحتاج الأمر لطحن كلوريد البنزين مع كلوريد الألمونيوم (مادة حافزة) عند مفاعله مع الألمونيوم:



وبالنسبة لهاليدات البروبيل، والألكيلات الأكبر منها فهي غالباً ما تعطي AlCl_3 والهيدركربونات في تفاعلها مع الألمونيوم، ولعل من التفاعلات المهمة لتحضير مركبات الألمونيوم صناعياً تفاعل زيجلر الذي نال عليه جائزة نوبل سنة (١٩٦٣) وهو مفاعلة عنصر الألمونيوم مع الهيدروكربون (بنسبة 1 إلى 3 على الترتيب) في وجود الهيدروجين:



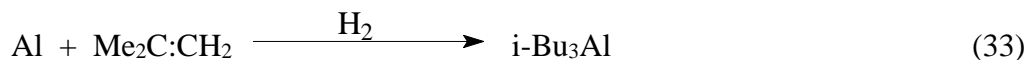
ومحصلة التفاعلين التفاعل التالي:



لا يتفاعل الألمونيوم بسهولة بل لابد من وجود سبيكة من (Al و Ti) يكون فيها التيتانيوم مادة حافزة بنسبة تتراوح بين (0.01-2%)، وعندما تكون نسبة الألمونيوم إلى الألكين (1 إلى 2) يتكون المركب Et_2AlH وهاتان الطريقتان تستخدمان في الصناعة للحصول على مركبات الألمونيوم العضوية، لذا فمن النادر تحضيرهما في المختبرات، وعلى أي حال فمن الطرق الأخرى لتحضيرها مفاعلة فلز الألمونيوم مع السائل $\text{Me}_2\text{C}:\text{CH}_2$

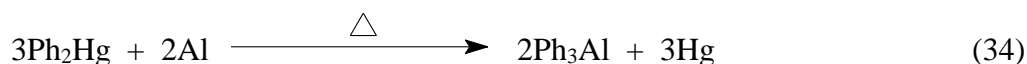
* 1 bar = 750.1 mmHg

وجزيء الهيدروجين عند درجة حرارة تتراوح بين (80-100°C)، وضغط* (200 atm) فيتكوّن المركب i-Bu₃Al :



ومن طرق التحضير أيضاً:

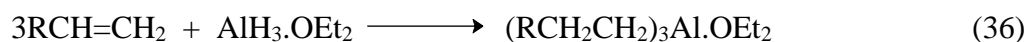
أ- تفاعل فلز الألمونيوم مع مركب عضومعدني آخر:



ب- تفاعل هاليد الألمونيوم مع مركب الليثيوم العضوي:



ج- تفاعل معقد هيدريد الألمونيوم- إيثر مع الألكين:



٥-٣-٢ تفاعلات المركبات العضوية للألمونيوم

تستخدم المركبات العضومعدنية للألمونيوم لتحضير الكثير من المركبات العضومعدنية الأخرى، فمثلاً يتفاعل مركب Me₃Al₂Cl₃ مع فلز الصوديوم ليتكوّن ثلاثي ميثيل الألمونيوم:

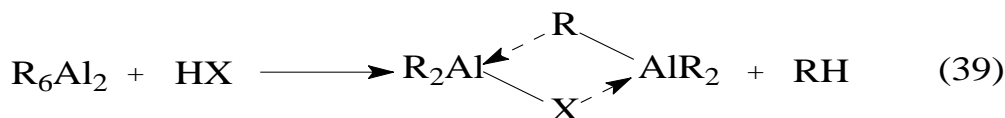


* 1 atm = 760 mmHg

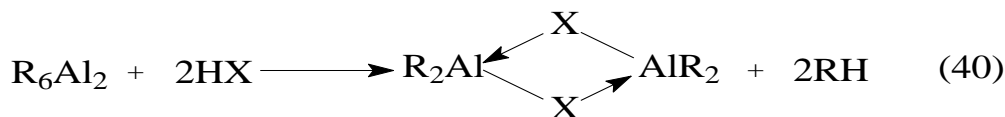
كما يتفاعل المركب $\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ مع كلوريد الصوديوم ليتكوّن ما يلي:



والأمثلة لهذه التفاعلات أكثر من أن تُحصى، وفيما يلي مجموعة منها:

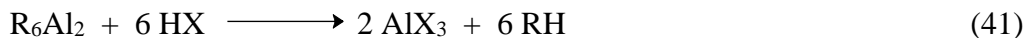


وعند مفاعلة مولين من المركب HX تستبدل مجموعة عضوية بالمجموعة X فيتكوّن الناتج التالي:

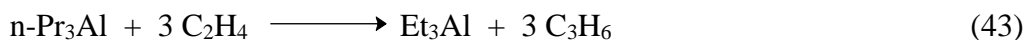
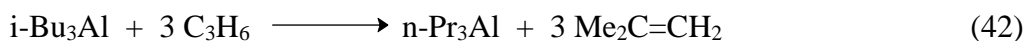


($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{OR}$)

وعند استخدام كميات إضافية من المركب (HX) تستبدل جميع المجموعات R بالمجموعة (X) :



ومن الأمثلة أيضاً التي يتم فيها كسر للرابطة بين ذرتي الألمونيوم والكربون ما يلي:

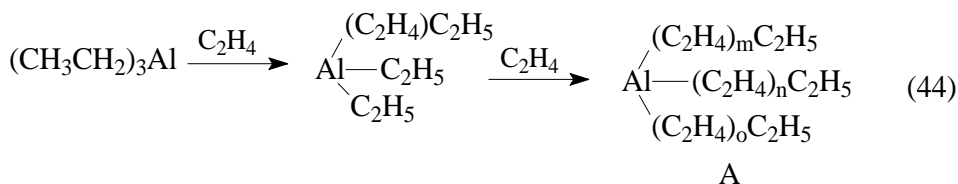


يتم هذان التفاعلات بكسر الرابطة بين ذرتي الألمونيوم والكربون ليتكوّن رباطاً بين ذرتي (Al-H)، ثم يضاف الأوليفين بعد ذلك، وميل الأوليفينات للإضافة إلى الرابطة Al-H يكون بالترتيب التالي:

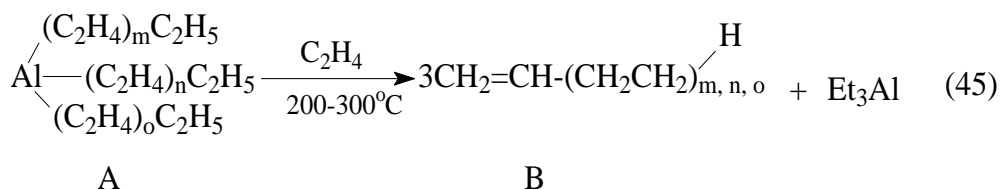


وكذلك تفاعل إدخال الإيثيلين بين ذرتي الألمونيوم والكربون، وهو الذي إكتشفه العالم زيجلر للحصول على الألكين وعلى الكحولات الأحادية.

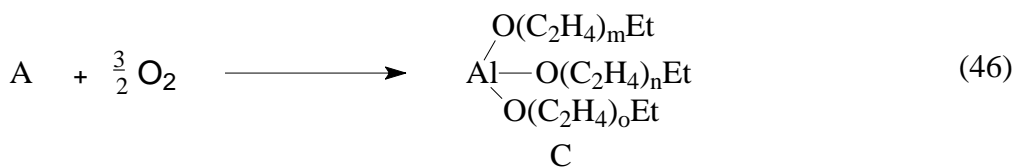
تتم عملية الإدخال عند درجة حرارة (110°C)، وضغط يساوي (100 bar) بالتفاعل التالي:



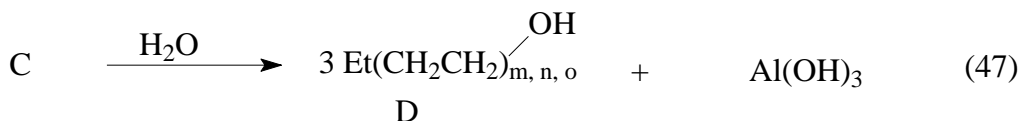
وبمفاعلة الناتج (A) مع C_2H_4 يتكوّن البوليمر بحيث أن زيادة الضغط الواقع على النظام يزيد من قيم الأعداد (m, n, o)، ثم بتسخين المركب (A) مع الإيثيلين يتكوّن المركب (B):



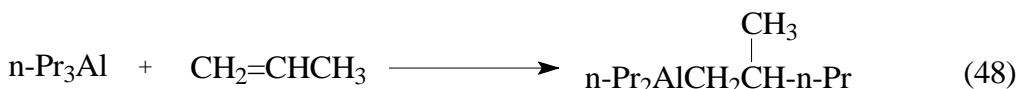
ويمكن أكسدة المركب A بالأكسجين فيتكوّن المركب C بالتفاعل التالي:



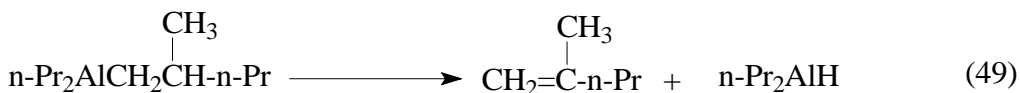
ثم بعملية التميؤ للمركب C يتكوّن الكحول D :



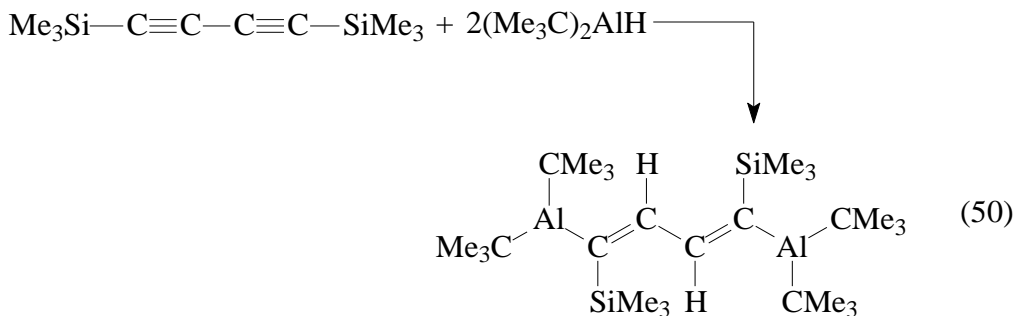
من ناحية أخرى فإنه عند إستخدام البروبين أو أي ألكلين (1-alkene) آخر فإن ما يحدث هو إدخال أحادي للأوليفين بين ذرتي الكربون والألمونيوم، ومن الأمثلة أيضاً إدخال البروبين بين ذرتي (C, Al) في تفاعل تكوين المطاط:



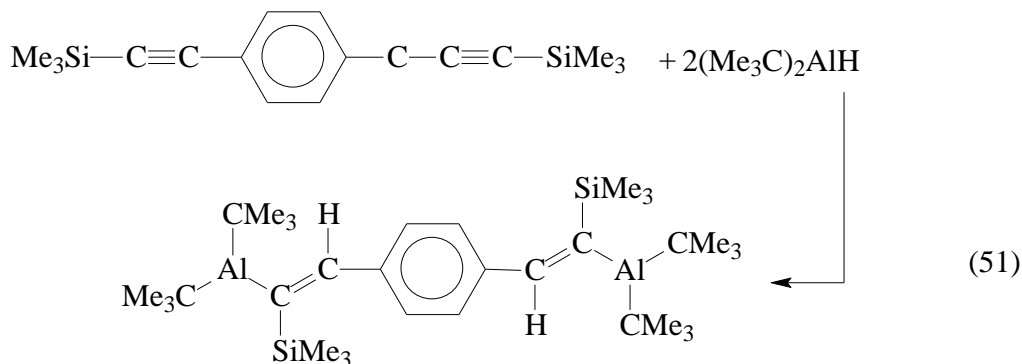
الذي يتفكك ليكوّن المركبين التاليين:



ومن تفاعلات إضافة الأستيلين لمركبات الألمونيوم ما أجراه كل من (F.Breher) و (W.Uhi) سنة (٢٠٠٠) عندما تكونت معقدات ألمونيوم تحتوي على ذرتي ألمونيوم بعد إضافة 1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiene إلى هيدريد الألمونيوم $(Me_3C)_2AlH$ وفق التفاعل التالي:

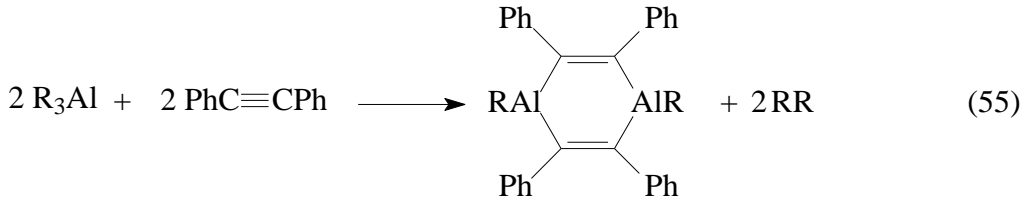


ترتبط في المركب الناتج ذرتا الألمونيوم بذرات الكربون المتصل بها أصلاً مجموعة الـ Me_3Si ، ولوحظ عليه لونه الأصفر، ودرجة إنصهاره المنخفضة (92°C)، وأنه يتحلل عند تسخينه في محلول البنزين. يتفاعل 1,4-bis(trimethylsilyl)ethenyl)benzene مع هاليد الألمونيوم $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{AlH}$ ، وينشأ عنه تكوّن مركب بلوري حساس للهواء عديم اللون، ودرجة إنصهاره تساوي (108°C)، يوضح ذلك التفاعل التالي:

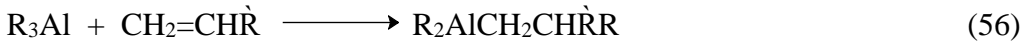


وقد تم التعرف على تركيبه البلوري من دراسة الأشعة السينية للبلورة. وأخيراً يمكن إيراد الأمثلة التالية لتفاعلات تكوين مركبات الألمونيوم العضومعدنية:



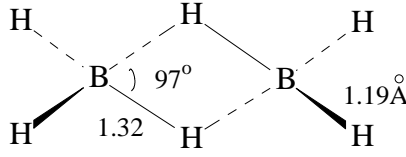


والمثال التالي هو تفاعل إدخال بين ذرتي الكربون والألمونيوم:



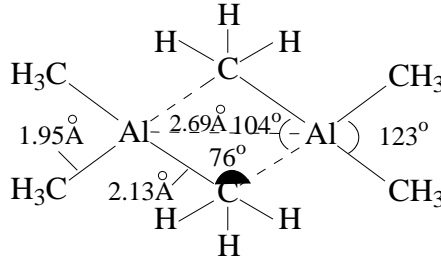
٥-٤ تركيب مشتقات البورون والألمونيوم

نالت دراسة تركيب مركبات البورون والألمونيوم النصيب الأوفر مقارنة بمركبات بقية عناصر المجموعة الثالثة عشر. يحتوي المركب الذي صيغته R_3M على ستة إلكترونات في غلاف التكافؤ، وبسبب النقص في الإلكترونات يكون لهذه المركبات صفة لويس الحمضية. من المركبات التي تمت دراستها كل من B_2H_6 و Al_2Me_6 اللذين من المفترض أن يتشابه فيهما الرّبط بين ذراتها، وتبين خلاف ذلك بسبب مساهمة مدارات d بالإرتباط بين ذرتي الألمونيوم، وقد أوضحت الدراسات التي أجريت فيما بعد أن للمركب B_2H_6 التركيب الثنائي، وأن له الشكل الرباعي حول ذرة البورون:



شكل رقم (١-٥) تركيب المركب B_2H_6

ومن بين المركبات العضو معدنية ذات الصيغة R_3M ، فإن مركبات الألمونيوم هي الوحيدة التي تكوّن المركبات الثنائية، وقد أوضحت الأشعة السينية عند درجة حرارة منخفضة أن للمركب Me_6Al_2 الشكل الثنائي بحيث تكوّن ذرتا الكربون في مجموعتي الميثيل جسراً بين ذرتي الألمونيوم:



شكل رقم (٢-٥) تركيب المركب $(Me_3Al)_2$

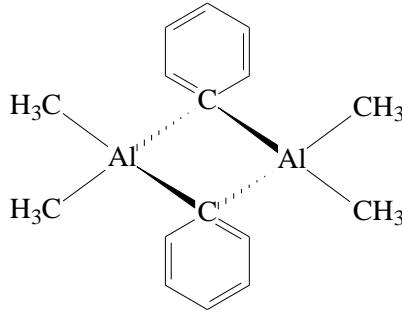
ولهذا التركيب القيم التالية:

$$\begin{aligned} C \hat{A}l C &= 123^\circ & C-Al &= 2.13 \text{ \AA} \\ C \hat{A}l C &= 104^\circ & Al-Al &= 2.60 \text{ \AA} \\ Al \hat{C} Al &= 76^\circ \end{aligned}$$

يعد قصر الرابطة بين ذرتي الألمونيوم مؤشراً على التداخل المباشر بين ذرتي الألمونيوم. ويتكوّن الجسر $Al-C-Al$ من إلكترونين برابطة ثلاثية المركز نشأت عن التداخل بين مدار التهجين sp^3 لذرة الكربون ومدار التهجين sp^3 لذرة الألمونيوم.

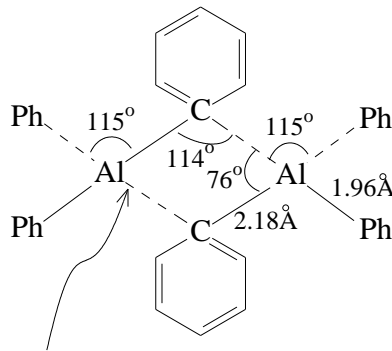
عند إستبدال مجموعة الميثيل بذرة كلور سينشأ الجسر من مجموعة الهالوجين، وعندئذ سيوجد عدد أكبر من الإلكترونات تكوّن سحابة إلكترونية في المدار، وتعد غير مرتبطة (antibonding) بين ذرتي الألمونيوم، ولعل هذا يفسر الإختلاف في المسافة بين ذرتي

الألمونيوم (3.40Å) في المركب Al_2Me_6 ، ومن مركبات الألمونيوم الثنائية الشكل المركبات ذات الصيغة R_3Al حيث $(R = Et, n-Pr, i-Bu, Ph)$ ، وكذلك المركب $Ph_2Me_4Al_2$ الذي له الشكل التالي:



شكل (٣-٥) تركيب المركب $Ph_2Me_4Al_2$

عند دراسة تركيب المركب Ph_6Al_2 تبين أنه ثنائي في الحالة الصلبة، ويلاحظ عليه صغر الزاوية بين ذرات الكربون في مجموعة الفينيل، وأنها متعامدة على محور ذرتي الألمونيوم:



رابطة جسرية

شكل (٤-٥) تركيب المركب $(Ph_3Al)_2$

لهذا التركيب القيم التالية:

$$C \hat{A}l C = 76^\circ$$

$$Al \hat{C} Al = 114^\circ$$

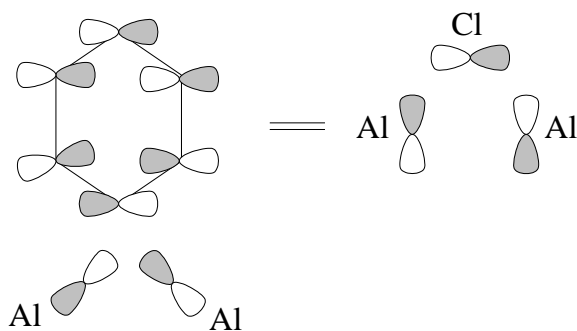
$$Ph \hat{A}l Ph = 115^\circ$$

$$C-Al = 2.18 \text{ \AA}$$

$$Al-Al = 2.70 \text{ \AA}$$

$$Ph-Al = 1.96 \text{ \AA}$$

تكون المجموعة $C_6H_5^-$ مانحة للإلكترونات π ، وهي شبيهة بالليجان Cl^- في سلوكها حيث تستخدم مدارات ذرية من النوع sp^2 ، ومدارات عالية الطاقة ممتلئة من النوع π (HOMO) في تكوين الجسر:



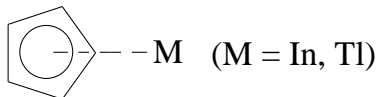
٥-٥ المركبات العضوية لعناصر الجاليوم والإنديوم والثاليوم

تأتي المركبات العضوية لهذه العناصر في الدرجة الثانية من حيث الأهمية بعد مركبات البورون، والألمونيوم اللذين نالت مركباتهما العضومعدنية إهتماماً واسعاً. تكوّن عناصر الجاليوم، والإنديوم، والثاليوم مركبات عضومعدنية بحالة الأكسدة الأحادية، مثال ذلك مركب الإنديوم الحلقي الثلاثي $(C_5H_5)_3In$ الذي يمكن الحصول عليه من التفاعل التالي:



يتحلل الناتج عند درجة حرارة $(100^\circ C)$ إلى المركب الأحادي، و يتفكك الناتج الرئيس للتفاعل بسرعة بوجود حمض الكبريت الثنائي، ويكون هذا المركب في الحالة البلورية على هيئة سلسلة متعددة من حلقات البنثادايين وذرات الإنديوم بحيث تكون المسافة بين الحلقة والذرة تساوي (3.19\AA) وبين ذرتي الفلز تساوي (3.99\AA) ، ويكون مركب الإنديوم

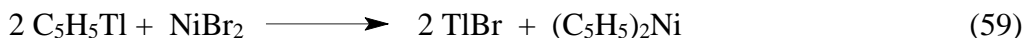
آحادياً في الحالة الغازية، وله شكل نصف الساندوتش (half-sandwich) مشابه في ذلك لمركب الثاليوم.



ويشار هنا إلى أن مركب الثاليوم هو الناتج الرئيس لتفاعل كبريتات الثاليوم مع البنثادايين الحلقي:



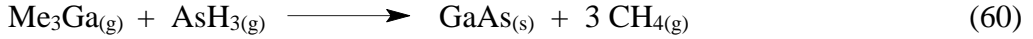
ومن إستخدامات هذا المركب تحضير مركبات العناصر الأخرى التي لها تركيب الساندوتش، مثال ذلك مركب النيكل التالي:



تكوّن جميع العناصر مركبات بحالة الأكسدة الثلاثية، والملاحظ أن خواص مركبات الجاليوم والإنديوم بتلك الحالة التأكسدية تُعد وسطاً بين مركبات الألمونيوم والجاليوم، فهي مثلاً تميل بدرجة أقل لتكوين جسور برابطة ناقصة إلكترون، وهذه ملاحظة على المركبات ذات الصيغة R_2MX ، وتقل فعالية الرابطة بين الكربون والفلز (M) في تلك المركبات بالترتيب التالي:



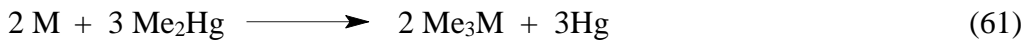
ومن بين أمثلة تفاعلات الجاليوم تحلل خليط من ميثيل الجاليوم والزرنيخ عند درجة حرارة تتراوح بين (700-900°C) ليتكوّن طبقة صلبة من الزرنيخ والجاليوم:



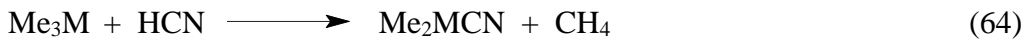
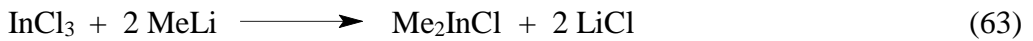
عند المقارنة بين مركبات الألمونيوم والجاليوم نجد أن الهيدريد GaH_3 والهيدريدات من النوع $\text{R}_n\text{GaH}_{4-n}$ أقل ثباتاً من مثيلاتها مركبات الألمونيوم، وبالنسبة لمركبي Et_2AlH و Et_2GaH فإنهما يتشابهان في تفاعل الإضافة إلى الأوليفين* إلا أن مركب الجاليوم يتفكك عند الدرجة (800°C) ، ويمكن بهذا الخصوص القول بأنه كلما إزداد الوزن الذري للعنصر صارت حالات الأكسدة المنخفضة أكثر ثباتاً، ولمركبات الجاليوم والإنديوم العضوية عدة إستخدامات من بينها صناعة أشباه الموصلات ذات الأهمية في حياتنا اليومية، مثال ذلك أجهزة الترانستور.

١-٥-٥ تحضير وتفاعلات المركبات العضوية لعناصر Ga, In, Tl

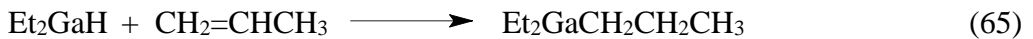
يتم تحضير المركبات العضومعدنية ذات الصيغة R_3M حيث $(\text{M} = \text{Ga}, \text{In})$ والأنواع الأخرى $\text{R}_n\text{MX}_{3-n}$ بالطرق المألوفة لتحضير المركبات العضومعدنية ومنها:



$(\text{M} = \text{Ga}, \text{In})$



$(\text{M} = \text{Ga}, \text{In})$

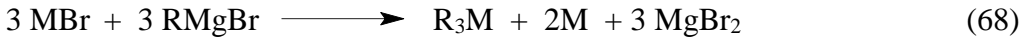


* أنظر ٣-٥ لمزيد من التفاصيل.

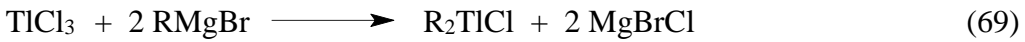
كما يمكن الحصول على مركبات عضومعدنية ترتبط فيها ذرتا فلز الجاليوم أو الثاليوم ببعضهما، مثال ذلك:



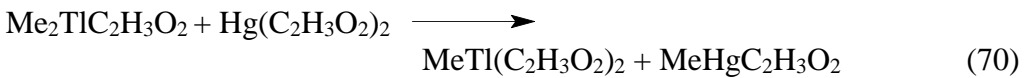
عند مفاعلة الهاليد الأحادي للإنديوم أو الثاليوم مع كاشف جرينارد يتكوّن ثلاثي ألكيل الفلز، مثال ذلك:



وبمفاعلة الكلوريد الثلاثي TlCl_3 مع كاشف جرينارد يتكوّن (R_2TlCl) :



إعتماداً على المجموعة العضوية، وإلى حد ما على الأنيون فإن المركبات ذات الصيغة R_2TlX تُظهِر شَبهاً للأملح في ذوبانيتها في الماء. لسلسلة المركبات RInI_2 ($\text{R} = \text{Me, Et, n-Bu}$) التركيب $(\text{R}_2\text{In}^+, \text{InI}_4^-)$ ، وتوجد في المحلول على هيئة ثنائي (dimer)، ويمكن إيراد المثال التالي للمركب الأحادي:



يتم الحصول على المركبات ذات الصيغة RTlX_2 بعدد من التفاعلات التي يتم فيها مفاعلة الهاليد الثلاثي للثاليوم مع مركب عضوي لعنصر آخر، مثال ذلك:

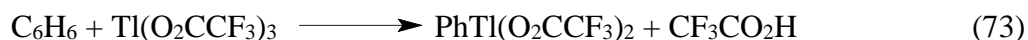


($\text{X} = \text{Cl, Br}$)

أو تفاعل كسر الرابطة بين الثاليوم والكربون، مثال ذلك:



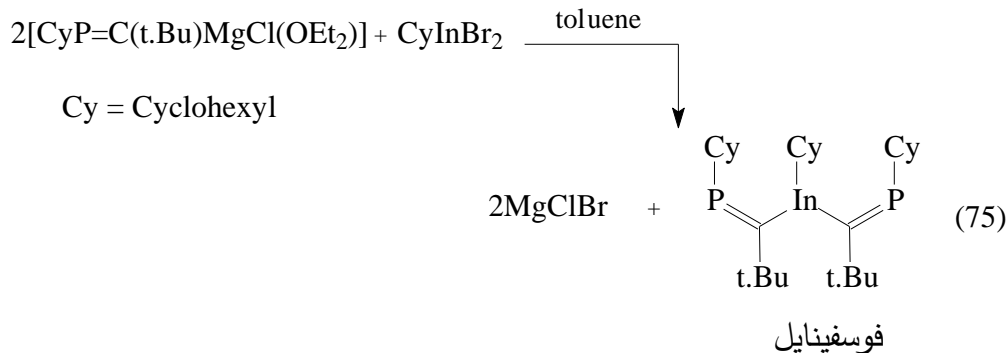
كما يمكن الحصول على هذه المركبات بمفاعلة الهيدروكربون الأروماتي مثل البنزين وفق التفاعل التالي:



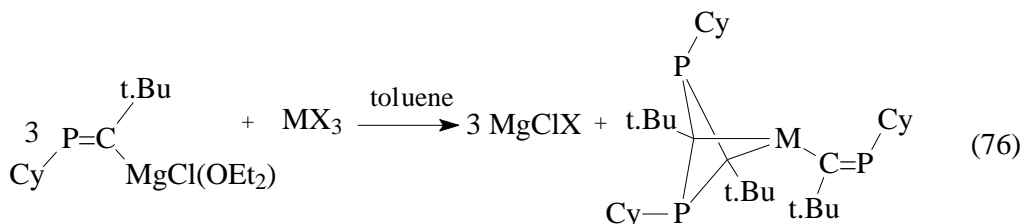
أو بمفاعلة الأوليفين مع ثلاثي خلات الثاليوم:



ومن معقدات العناصر (Al, Ga, In) التي أمكن تحضيرها معقد الفوسفينايل والإنديوم [CyIn{C(t-Bu)=PCy}₂] الذي تم الحصول عليه من تفاعل المعقد [CyP=C(t-Bu)MgCl(OEt)₂] مع الهاليد CyInBr₂، وأظهرت الدراسة أن الناتج مركب أحادي (monomer) له شكل المركز الثلاثي المستوي لذرة الإنديوم (trigonal planar indium center):



كما أُجري التفاعل بين معقد الفسفور وثلاثي هاليد الفلز MX_3 حيث $(M = Al, Ga, In)$ و $(X=Cl, Br)$ في التولوين فكان الناتج ما يلي:



من المركبات ذات الرابطة $(Ga-Ga)$ المعقد $K_2Ga_2Me_6$ الذي بمفاعله مع الهاليد $MeSiCl_3$ تكسرت فيه كل رابطة بين الجاليوم والكربون، وبقيت الرابطة بين ذرتي الجاليوم كما هي:



تمكن مجموعة من الباحثين سنة ١٩٩٧ من تحضير معقد للألمونيوم والجاليوم من مفاعلة $2\text{-ethylpyridine-4-alkylthiosemicarbazone}$ في التولوين مع ثلاثي ألكيل الفلز R_3M ليتكوّن معقد الألمونيوم $[Me_2M][NC_5H_4CMeNNC(S)NR](MMe_2)$ حيث $(M = Al; R = i-C_3H_7, Me)$ ، ومعقد الجاليوم $(Me_2Ga)(CH_3PhCNNC(S)NPh)(GaMe_2)$.

تم الوصول إلى التركيب البلوري لهذه المركبات، واتضح أنه ثنائي بعددي تتناسق أربعة، وخمسة لمعقد الألمونيوم عندما كانت $(R = i-C_3H_7)$ ، وأن عدد التناسق لذرة الجاليوم يساوي أربعة في معقد الجاليوم، وعند المقارنة بين مركب الألمونيوم عضوي مثل $Me_2AlCl.2NH_3$ (وهو مشابه في خواصه لمركب الإيثيل $(Et_2AlCl.2NH_3)$ ، ومركب الجاليوم العضوي $[Me_2Ga(NH_3)_2]Cl$ يلاحظ أن مركبات الألمونيوم أكثر فعالية من مركبات الجاليوم تجاه الرطوبة والأكسجين، ومن ناحية أخرى فإنها أكثر ثباتاً من مركبات

الجاليوم لذا فإن مركباً مثل $[\text{Me}_3\text{Al}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ يبقى دون تغيير عند حفظه في أنابيب مغلقة تماماً لمدة ستة أشهر بينما يتفكك نظيره مركب الجاليوم إلى المركبين التاليين:



الفصل السادس

المركبات العضوية لعناصر المجموعة

الرابعة عشر (XIV)

الفصل السادس

٦ - المركبات العضوية لعناصر المجموعة الرابعة عشر (XIV)

٦-١ تمهيد

٦-١-١ عناصر المجموعة الرابعة عشر (XIV)

تتكون المجموعة الرابعة عشر من خمسة عناصر هي الكربون، والسليكون، والجرمانيوم، والقصدير، والرصاص، وتصنف هذه العناصر حسب خواصها الفيزيائية إلى عناصر:

- ١- غير فلزية (nonmetallic) والعنصر هو C
- ٢- أشباه فلزية (metalloide) والعنصران هما (Si, Ge)
- ٣- فلزية (metallic) والعنصران هما (Sn, Pb)

يُعد عنصر السليكون والجرمانيوم الأكثر أهمية من بين عناصر المجموعة، وفي الطبيعة فإن السليكون يأتي في المرتبة الثانية بعد الأكسجين حيث تبلغ نسبة وجوده في القشرة الأرضية (28%) مقارنة بعنصر الأكسجين الذي تصل نسبته لـ (49.5%).

يُستخدم السليكون كثيراً على هيئة غير عضوية مثل صخر السليكات (silicate rock) أو السليكا (silica)، وإستخدام السليكون بهاتين الصورتين مهم جداً حيث يُستهلك منه حوالي خمسة بلايين ونصف الطن سنوياً من الخرسانة المسلحة (concrete) التي تبلغ فيها نسبة عنصر السليكون 10% (أو نسبة السليكا 20%)، ومن الأمثلة الأخرى شرائح الكمبيوتر التي تُحصّر من عنصر السليكون. يوضح جدول (٦-١) أن طاقة التأيّن الأولى تقل- وإن لم يكن بصورة منتظمة- بزيادة حجم الذرة وعددها الذري، وأن تغير قيم السالبة الكهربية للعناصر لا يتم بطريقة منتظمة.

يُحضَّر عنصر السليكون من إختزال أكسيد السليكون (SiO_2) الحمضي بعنصر الكربون أو بكاربيد الكالسيوم في فرن كهربائي كما يلي:



بينما يُحضَّر عنصر الجرمانيوم من إختزال الأكسيد الثنائي الأقل حمضية بعنصر الكربون أو بجزيء الهيدروجين كما يلي:



أما بالنسبة لعنصري القصدير والرصاص فيوجدان في الطبيعة على هيئة فلز وهما نادران حيث لا تزيد نسبة وجودهما على ($10^{-3}\%$).

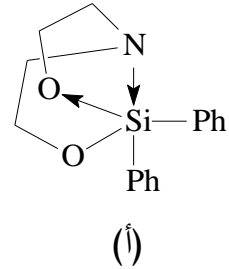
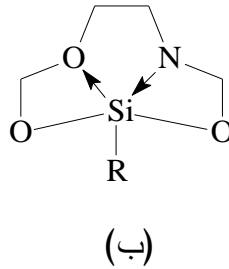
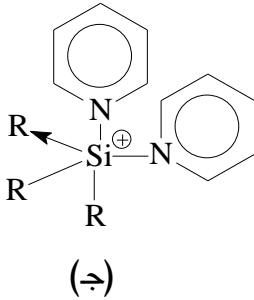
جدول (٦-١) بعض خواص عناصر المجموعة الرابعة عشر

Pb	Sn	Ge	Si	C	الخاصية
82	50	32	14	6	العدد الذري
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	[Ne] 3s ² 3p ²	[He] 2s ² 2p ²	الترتيب الإلكتروني
1.8	1.8	1.8	1.8	2.5	السالبية الكهربية
40.87	40.39	44.69	44.9	62.14	طاقة التآين k.J/g.mol
327.5	232	937	1410	3350	درجة الإنصهار °C
1744	2260	2830	2680	4827	درجة الغليان °C
1.44	1.40	1.22	1.77	0.77	نصف القطر الذري Å
2, 4	2, 4	2, 4	4	4	حالات الأكسدة
11.4	7.3	5.32	2.33	2.26	الكثافة g/ml

٦-١-٢ المشتقات العضوية للعناصر

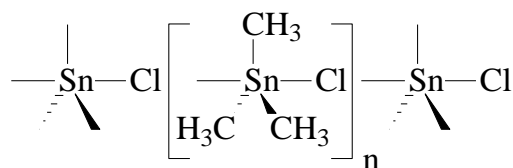
يعود تاريخ الكيمياء العضومعدنية للمجموعة الرابعة عشر إلى منتصف القرن التاسع عشر الميلادي، وقد حصل بعض التطوير مع بداية النصف الأول من القرن العشرين إلا أن التحول الكبير في الموضوع حدث في النصف الثاني بعد نشر الآلاف من الأبحاث، وصدور أعداد كبيرة من الكتب عن مركبات المجموعة الرابعة عشر العضوية.

تكوّن عناصر المجموعة الرابعة عشر مجموعة كبيرة من المركبات العضومعدنية برباط تساهمي ذي فعالية متوسطة، ويتضح من الترتيب الإلكتروني الخارجي لعناصر المجموعة الرابعة عشر ns^2, np^2 أنه ستتكون روابط تساهمية بالتهجين من النوع (sp^3) مما يعني أن الذرة المركزية رباعية في معظم الأحيان، وعند مساهمة مدارات الغليف d سيتكون مركبات بأعداد تناسق أكبر هي (5, 6, 7)، فمثلاً سيتكون المركب $[RSiF_4]^-$ بتهجين (sp^3d)، والمركب $[R_2SiF_4]^{2-}$ بتهجين (sp^3d^2)، ويزداد الميل لتكوين مركبات بأعداد تناسق أكبر بوجود ذرة الغليف ذات السالبية الكهربية العالية، وفيما يلي مجموعة من المعقدات التي عدد تناسق ذرة السليكون فيها يساوي (5):



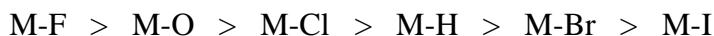
يمكن وصف مركبات المجموعة الرابعة عشر بأنها مشبعة حيث لا تميل لتكوين مركبات بأعداد تناسق أعلى من أربعة مالم ترتبط بذرات ذات سالبية كهربية عالية مثل

(F, Cl, Br)، وعند إستبدال إحدى المجموعات العضوية بذرة الكلور في مركب القصدير SnMe_4 يتكون المركب Me_3SnCl على هيئة سلسلة كما يلي:

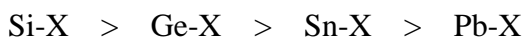


ومن الأمثلة الأخرى المركب $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ حيث (acac = acetylacetonone)، وكل من المركبين $[\text{Me}_2\text{SnCl}_4]^{2-}$ و $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ بعدي التناسق خمسة وستة. أما المركبات التي عددها التناسقي أعلى من ستة فنادرة، ومن أمثلتها للعدد (7) المركب $\text{MeSn}(\text{NO}_3)_3$ وللعدد (8) المركب الأيوني $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{acetato})_3^-$ ، وكلاهما يوصف بأنه محتوٍ على مجموعات أكسجينية ثنائية الرابطة (bidentate-oxy groups).

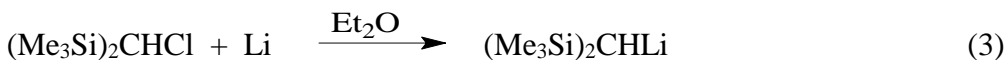
تتصف عناصر المجموعة الرابعة عشر بسالبية كهربية منخفضة نوعاً ما (في حدود 1.8 وفق باولنج)، وهذا يجعل الرابطة المتكونة بين ذرة الكربون وذرة المجموعة (M) قطبية يزداد ضعفها من ذرة السليكون إلى ذرة الرصاص، وقد اوضحت قيم الرابطة بين ذرتي الكربون والفلز بالجدول ٦-٢ (حيث C ذرة الكربون في المجموعات العضوية Me, Et, Ph) وجود نقص في طاقة الرابطة بالترتيب التالي: (M-Ph > M-Me > M-Et)، كما إتضح أن طاقة الروابط بين العنصر (M) وعناصر أخرى تقل بالترتيب التالي:



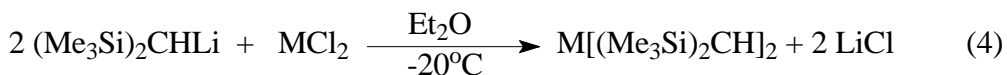
أما عند تثبيت العنصر X فيكون الترتيب للرابطة (M-X) هو:



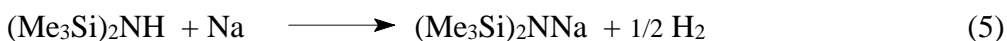
توضح الأمثلة التالية الاختلاف في فعالية عناصر المجموعة:



يتفاعل الناتج مع كلوريد القصدير أو الرصاص فيتكوّن مركب ثنائياً:



(M = Sn, Pb)



(M = Ge, Sn, Pb)

جدول (٦-٢) خواص الروابط بين (M-C) و (M-M) و (M-H)

خواص الروابط*	Si	Ge	Sn	Pb
طاقة تفكك (M-Me) في المركب Me ₄ M	309	273	226±4	168±4
طاقة تفكك (M-Et) في المركب Et ₄ M	290±25	244±8	193±8	139±6
طاقة تفكك (M-Ph) في المركب Ph ₄ M		306±16	257±10	196±10
طاقة تفكك (M-M) في المركب M ₂ Me ₆	289	280	257	228
حرارة تكوين الرابطة (M-Me) في المركب Me ₄ M	286	250	201	138
حرارة تكوين الرابطة (M-M) في المركب M ₂ Me ₆	284	248	160	139
حرارة تكوين الرابطة (M-M) في المركب Et ₃ MH	343	309	259	-

* القيم بوحدة (kJ.mol⁻¹).

تكوّن عناصر المجموعة الرابعة مركبات رباعية التكافؤ R_4M حيث R ألكيل أو أريل، وتختلف هذه المركبات عن مركبات المجموعة الثالثة عشر حيث تتميز مركبات المجموعة الرابعة عشر بعدد من الصفات منها:

١- ضعف قطبية الرابطة بين ذرتي الكربون و M ($M^{\delta+}-C^{\delta+}$) (لنقص الفرق في السالبية بين M و C) مقارنة للفرق بين ذرة الكربون وذرات المجموعة الثالثة عشر.

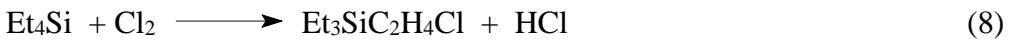
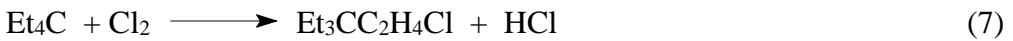
٢- وجود مدارات جزيئية منخفضة الطاقة فارغة من الإلكترونات لمشتقاتها العضوية، وبالتالي فهي أقل فعالية من مركبات المجموعة الثالثة عشر.

٣- لا تتأثر معظم مركباتها بالماء، ولا بالهواء على الرغم من أن الفعالية تزداد بزيادة العدد الذري للعنصر M لزيادة طول الرابطة بين ذرة الكربون والذرة (M) وإنخفاض طاقتها.

٤- أنها ذات فعالية ضعيفة تجاه الكواشف النيكوفيلية لذا فلا تكوّن راوبط من النوع ناقص الإلكترونات.

٥- يقل الثبات الحراري لمركبات المجموعة الرابعة من السليكون إلى الرصاص بما يتفق وطاقت ريبط الفلز والكربون.

تزداد فعالية المركبات من النوع R_4M من السليكون إلى الرصاص، ويعد تفاعل المركب Et_4M (حيث $M = Si, Ge, Sn, Pb$) مع الكلورين أحد الأمثلة المهمة لإيضاح إختلاف الفعالية حيث تُستبدل ذرة الهيدروجين بذرة كلور عند مفاعلة المركبين Et_4C و Et_4Si مع الكلورين، وتبقى الرابطة $M-C$ دون تأثر، مثال ذلك:



وعند مفاعلة المركب Et_4Ge مع الكلورين ينتج عنه كسر للرابطة بين Ge, C ، وتُستبدل إحدى مجموعات الإيثيل بذرة كلور فيتكوّن المركب (Et_3GeCl) :



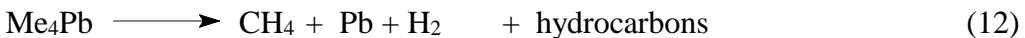
يحصل الشيء نفسه مع المركب Et_4Sn ، وإن كان الأمر يحتاج لمتابعة ليقف التفاعل عند تكوين المركب (Et_3SnCl) :



أما مع المركب Et_4Pb فيحصل إستبدال تام فيكون الناتج هو $(PbCl_4)$:



ينشأ الشكل الرباعي على الذرة (M) محاطة بثمانية إلكترونات، ومن أمثلة هذه المركبات مركبا السليكون Me_4Si و القصدير Me_4Sn اللذان يمتازان بثباتهما تجاه الهواء والرطوبة حيث يستخدم المركب Me_4Si مرجعاً داخلياً (internal reference) لقياس الإزاحة الكيميائية للبروتون في جهاز الطنين النووي المغناطيسي (NMR) لسببين، الأول أنه يُمتص بمجال عال مقارنة بالمواد العضوية الأخرى، والثاني تحمله للتسخين لدرجة تصل إلى $(700^\circ C)$ دون تأثر، وعند إرتفاعها لأكثر من $(700^\circ C)$ يبدأ بالتكسر لخليط من المركبات التي ربما تكونت من خلال تفاعلات جذرية متسلسلة (radical chain reactions)، كما يلاحظ أن مركب Ph_4Si يتم تقطيره في الهواء عند درجة الحرارة $(430^\circ C)$ والضغط (1atm) دون أن يتفكك، أما مركب الرصاص Me_4Pb فإنه يتفكك في الحالة الغازية عند درجة الحرارة $(250^\circ C)$ معطياً الإيثان والرصاص وبعض الهيدروكربونات والهيدروجين:



يتضح من الجدول (٣-٦) نماذج للمركبات العضوية لهذه العناصر :

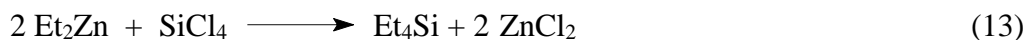
جدول (٣-٦) نماذج للمركبات العضوية لعناصر المجموعة الرابعة عشر

المركب	صيغته	M.p. °C	*B.p. °C
Tetraphenylsilane	(C ₆ H ₅) ₄ Si	233	428
Dimethylsilane	(CH ₃) ₂ SiH ₂	-150	-20
Difluorodimethylsilane	(CH ₃) ₂ SiF ₂	-87.7	2.7
Dichlorodimethylsilane	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	76.1	70
Tetramethylgermane	(CH ₃) ₄ Ge	-88	43.4
Tetraethylgermane	(C ₂ H ₅) ₄ Ge	-90	163.5
Tetra-n-propylgermane	(n.C ₃ H ₇) ₄ Ge	-73	225/74.6
Tetraethyltin	(C ₂ H ₅) ₄ Sn	-112	175
Dimethyltin dichloride	(CH ₃) ₂ SnCl ₂	90	189
Dimethyltin dibromide	(CH ₃) ₂ SnBr ₂	74	209
Tetramethyllead	(CH ₃) ₄ Pb	-27.5	110
Tetraphenyllead	(C ₆ H ₅) ₄ Pb	225	240/15
Trimethyllead bromide	(CH ₃) ₃ PbBr	133	-
Tetraethyllead	(C ₂ H ₅) ₄ Pb	-	83/13.5
Tetra-n-propyllead	(n.C ₃ H ₇) ₄ Pb	-	126/ 13.5

* جميع القيم عند ضغط قدره (760 mmHg) مالم يذكر خلاف ذلك.

٦-٢ المركبات العضوية للسليكون

تعود البداية الفعلية لإكتشاف مركبات السليكون إلى سنة (١٨٦٣) عندما تمكّن كل من العالمين فريدل وكرافت من تحضير أول مركب سليكون عضوي (رباعي إيثيل السليكون Et₄Si) من مفاعلة ثنائي إيثيل الخارصين مع رباعي كلوريد السليكون:



وبعد عشر سنوات تمكن لادينبرج (Ladenburg) من استخدام ألكيلات الصوديوم والزنك للحصول على مركبات السليكون، ثم في الثالث الأول من القرن العشرين أجرى العالم كيننج (Kipping) دراسات عديدة على مركبات السليكون تمكن فيها من استخدام كاشف جرينارد لتحضير تلك المركبات، وهو ما أُعتبر أنذاك نقطة تحول كبيرة في كيمياء السليكون، ويعد كيننج من أوائل المهتمين بكيمياء السليكون العضوية. هناك إنجاز آخر مهم قام به العالم أندرينوف (Andrianov) في الإتحاد السوفيتي السابق والعالمين الأمريكين هايد (Hyde) وروكهو (Rochow)، وهو الذي فتح المجال لتحضير مركبات السليكون المتعددة (polymers). تتعدد أنواع مركبات السليكون، وهناك أكثر من طريقة لتصنيف تلك المركبات، فمثلاً تُقسم حسب عدد تناسق ذرة السليكون إلى أحادية وثنائية وثلاثية، كما توجد مركبات أخرى بأعداد تناسق أعلى من ثلاثة، وتقسم حسب نوع المجموعات العضوية المرتبطة بذرة السليكون، وفيما يلي نماذج للمركبات ذات الأعداد التناسقية من واحد إلى أربعة.

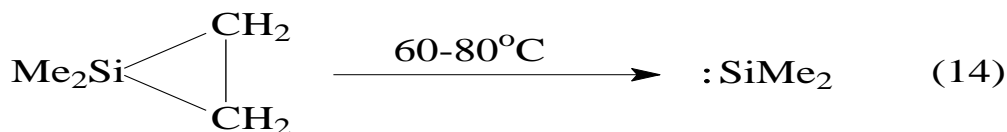
٦-٢-١ المركبات ذات أعداد التناسق (1, 2, 3)

عُرفت مركبات السليكون الأحادية والثنائية الناتجة عن إرتباط ذرة السليكون بذرة فلز أخرى مثل MSi حيث M أحد العناصر القلوية ($M = Na, K, Rb, Cs$) أو المركب SiX حيث X هيدروجين أو هالوجين، أما المركبات الثنائية مثل MSi_2 حيث ($M = Ca, Sr, Ba$) وكذلك الهاليدات (SiX_2) والهيدريدات (SiH_2)، ومن أمثلة الحالة الثلاثية النوعين التاليين:

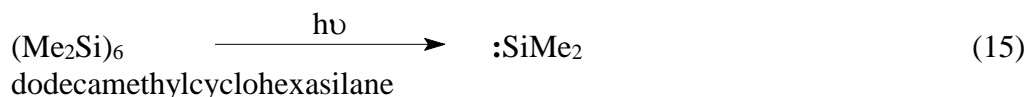


ولعل النموذج الواضح للمركبات الثنائية المركب ($SiMe_2$).

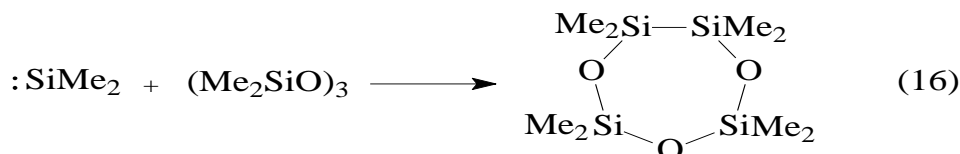
تعتبر المركبات ذات الصيغة SiR_2 : مركبات وسطية غير ثابتة تنتج من تسخين سداسي ميثيل سيلارين (hexamethylsilirane) عند درجة حرارة تتراوح بين ($60-80^\circ C$):



كما يمكن الحصول عليه من عملية التأثير الضوئي (photoIysis) لمركب $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ كما في التفاعل التالي:



من ناحية أخرى يتفاعل المركب الثنائي مع المركب الحلقي $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ ليزيد من حجم الحلقة بإدخال المجموعة :SiMe_2 إلى الحلقة فيتكوّن مايلي:



hexamethylcyclotrisiloxane

٢-٢-٦ المركبات الرباعية

تشكل هذه المركبات السواد الأعظم من مركبات السليكون العضوية التي تم ويتم الحصول عليها في المختبر والصناعة، وتشمل أنواعاً مختلفة من المركبات سيتم الإشارة لعدد منها، ولكيفية تحضيرها، وفعاليتها، وأهم تفاعلاتها للحصول على مركبات عضوية أخرى للسليكون، ولغيره من العناصر المختلفة.

١-٢-٢-٦ خواص المركبات الرباعية

تتغير قيم طاقة الرابطة Si-C من مركب لآخر بتغير حجم المجموعة العضوية المرتبطة بذرة السليكون اعتماداً على حرارات التكوين، وتقل طاقات التفكك بزيادة حجم

المجموعة الألكيلية (جدول ٦-٢). من ناحية أخرى فإن طاقات الربط لا تمكّن من معرفة الثبات الحراري أو الميل للتفاعل، وعلى أي حال فإن الثبات الحراري لمركبات السليكون العضوية يعتمد على نوع الذرة أو المجموعة المرتبطة بذرتي السليكون والكربون، وإمكانية تعدد الروابط، فمركب رباعي فينيل السليكون على درجة عالية من الثبات تفوق جميع ألكيلات السليكون عدا المركب Me_4Si ، وعند إستبدال إحدى مجموعات الفينيل بذرة كلور يغلي المركب الناتج (Ph_3SiCl) عند الدرجة (378°C)، أما عند إستبدال مجموعتي الفينيل فيغلي المركب الناتج (Ph_2SiCl_2) عند الدرجة ($350^\circ\text{C}/760 \text{ mmHg}$)، ولعل الثبات الحراري المميز لكربيد السليكون يوضح هذه الصفة في مركبات السليكون. يتضح من الجدولين (٦-٤) و (٦-٥) أطوال وطاقات الرابطة بين السليكون وعدد من الذرات حيث يقل طول الرابطة إعتماًداً على نوع الذرة المرتبطة بذرة السليكون.

جدول (٦-٤) أطوال الرابطة Si-C بعدد من مركبات السليكون العضوية

المركب	Si-C بوحدة Å
Me_4Si	1.89 ± 0.02
Me_3SiCl	1.89 ± 0.03
Me_2SiCl_2	1.83 ± 0.06
MeSiCl_3	1.87
Me_3SiH	1.868 ± 0.002
Me_2SiH_2	1.867 ± 0.004
MeSiH_3	1.8668 ± 0.0005
Me_3SiF	1.89
Me_2SiF_2	1.89
MeSiF_3	1.88
$\text{CH}_2=\text{CHSiH}_3$	1.853
$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{F}$	1.848 ± 0.005
PhSiCl_3	2.00
EtSiCl_3	1.88

جدول (٦-٥) طاقات الرابطة في عدد من مركبات السليكون

المركب	نوع الرابطة	طاقة الرابطة kJ.mol^{-1}
H_3SiCH_3	Si-C	369
H_3SiCMe_3	Si-C	376
H_3SiH	Si-H	378
Me_3SiH	Si-H	398
$\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2\text{SiH}$	Si-H	369
Cl_3SiH	Si-H	382
F_3SiH	Si-H	419
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$	Si-H	331
Me_3SiF	Si-F	665
H_3SiF	Si-F	625
F_3SiF	Si-F	694
Me_3SiCl	Si-Cl	472
H_3SiCl	Si-Cl	451
Cl_3SiCl	Si-Cl	449
Me_3SiBr	Si-Br	402
H_3SiBr	Si-Br	370
Cl_3SiBr	Si-Br	368
Me_3SiI	Si-I	321
H_3SiI	Si-I	321
Cl_3SiI	Si-I	276
Me_3SiOH	Si-O	536
Me_3SiOMe	Si-O	477
Me_3SiOEt	Si-O	484
H_3SiSiH_3	Si-Si	308
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$	Si-Si	332

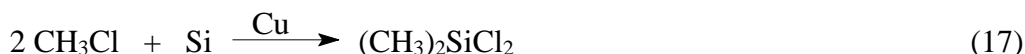
ويوضح الجدول (٦-٦) التالي طاقات الرابطة لعدد من الروابط بين ذرات المجموعة الرابعة وذرات أخرى.

جدول (٦-٦) طاقات الرابطة لعدد من الروابط بين ذرات المجموعة الرابعة عشر

نوع الرابطة	الطاقة kJ. mol ⁻¹	نوع الرابطة	الطاقة kJ. mol ⁻¹
C-C	348	Ge-H	289
Si-Si	297	Sn-H	251
Ge-Ge	260	C-S	272
Sn-Sn	240	Si-O	369
Si-C	301	Si-S	227
Ge-C	270	Ge-Cl	342
Sn-C	226	Ge-Br	276
Pb-C	130	Ge-I	213
C-F	485	Sn-Cl	320
C-Cl	327	Sn-Br	272
C-Br	285	Sn-I	272
C-I	213	Pb-Cl	244
Si-F	582	C = C	682
Si-Cl	391	C ≡ C	962
Si-Br	310	C = O	732
Si-I	234	C ≡ O	1075
C-H	416	C = N	640
Si-H	326		

٦-٢-٢-٢ تحضير المركبات الرباعية

تُحضَّر معظم مركبات السليكون العضوية صناعياً، وعلى أي حال يُعد التفاعل المباشر الذي أجراه روكهو ومولر (Rochow-Müller) سنة (١٩٤٥) لإنتاج ميثيل كلوريد السليكون أحد أهم تلك التفاعلات التي تتم بين كلوريد الميثيل وفلز السليكون بوجود مادة حافزة هي فلز النحاس عند درجة حرارة (280-300°C) حيث يتكون المركب Me_2SiCl_2 بنسبة (80%):



إضافة إلى عدد آخر من المركبات بنسب مختلفة على النحو التالي:



وخليط آخر من المركبات ذات الرابطة (Si-Si) بنسبة مئوية قدرها (5%)، ويمكن إيضاح كيفية حدوث التفاعل كما يلي:



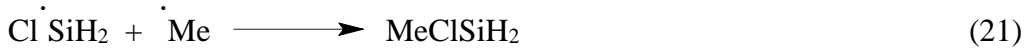
يتفكك المركب MeCu ليكوّن الجذر الحر (Me):



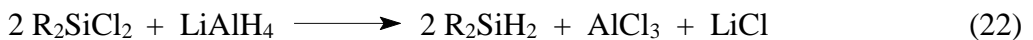
ثم يتفاعل كلوريد النحاس الأحادي مع عنصر السليكون ليتكوّن هاليدات السليكون:



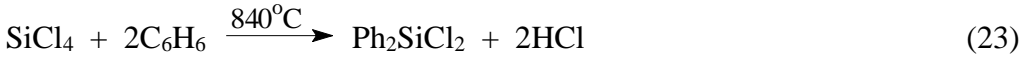
ثم تتفاعل الهاليدات مع الجذر الحر Me فتتكون مركبات السليكون:



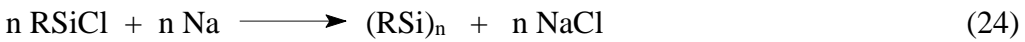
يمكن إتباع الطرق الواردة في الفصل الثاني (٦-٢) لتحضير مركبات السليكون العضوية، وتقادياً للتكرار سيتم إيراد بعض النماذج لهذه الطرق، ففي الأول تُستبدل ذرتا الكلور بذرتي هيدروجين عند مفاعلة مركب السليكون بمركب (LiAlH₄) فيكون الناتج هو (R₂SiH₂):



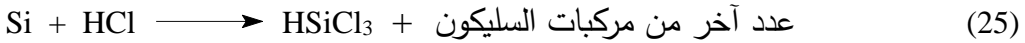
أما في الثاني فيتفاعل رباعي كلوريد السليكون مع حلقة البنزين ليتكوّن ثنائي فينيل ثنائي كلور السليكون:



عند الرغبة في الحصول على مركب متعدد (بوليمر) يُجرى التفاعل التالي:



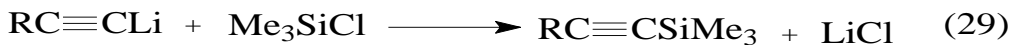
وعند مفاعلة السليكون مع كلوريد الهيدروجين كان الناتج هو (HSiCl_3) :



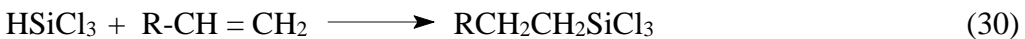
وبمفاعلة البنزين مع الناتج تكوّن المركب (PhSiCl_3) :



كما تكوّن الناتج نفسه عند مفاعلة كلوريد البنزين مع ثلاثي كلوريد السليكون. تم الحصول على مركبات عضومعدنية للسليكون بعد تحضير مركب الليثيوم العضوي وفق مايلي:



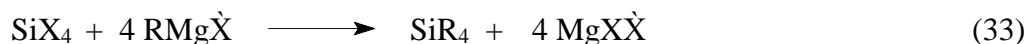
ومن التفاعلات الأخرى التي تتم مع مركبات عضوية ذات روابط متعددة تفاعل الإضافة للرابطة المضاعفة:



والإضافة للرابطة الثلاثية:



هناك نوع آخر من مركبات السليكون العضوية هو رباعية الألكيل أو الأريل، هذه المركبات يسهل تحضيرها من تفاعل رباعي كلور السليكون (يفضّل على بقية الهاليدات) مع المزيد من كاشف جرينارد في وجود الإيثير أو رباعي هيدروفوران:

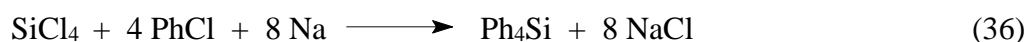


(X = halogen, OR; $\ddot{\text{X}}$ = halogen)

ومن الطرق الأخرى لتحضيرها (١) مفاعلة مركبات الليثيوم العضوية مع كل من الهيدريدات والهاليدات (طريقة الـ metathesis):



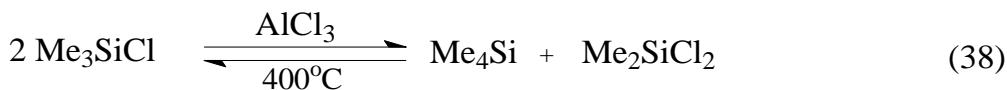
و(٢) تفاعل إزدواج وورتر - فتق (Wurtz - Fittig) مع الصوديوم:



وكذلك (٣) تفاعل التبادل بين مركبي سليكون عضويين:



ومن الأمثلة الأخرى استخدام مركبات الألمونيوم فيتكوّن كل من Me_2SiCl_2 و Me_4Si كما يتضح من التفاعل التالي:



يُعد تفاعل فريدل كرافت لتحضير مركب رباعي إيثيل السليكون Et_4Si من الأمثلة لتحضير مركبات ألكيل السليكون.

تتعدد مركبات السليكون العضوية الرباعية وتتنوع فيصعب حصرها أو تفاعلاتها، ولعل من المناسب إختيار مجموعة منها التي ترتبط فيها ذرة السليكون بمجموعات عضوية مختلفة، من أمثلة هذه المركبات:



وسيتم فيما يلي إيضاح لكيفية تحضيرهما ومفاعلتها مع عدد من الكواشف للحصول على مركبات عضومعدنية أخرى.



أُستخدِمَ هذا المركب مادة أولية لتحضير المئات من المركبات العضومعدنية، وهو سائل زيتي عديم اللون يغلي عند درجة حرارة عالية (101°C)، ولعل أهم ما يميزه من صفات أخرى ما يلي:

١ - الحمضية

يمتاز المركب بحمضية عالية على ذرة الكربون المركزية، هذه الصفة تُعزى إلى عدم التمرکز للزوج الإلكتروني الحر للكاربينيون على ذرات السليكون نتيجة للربط من النوع $(p-d)_\pi$.

٢ - التركيب

أظهرت الدراسات التي أجريت على تركيبه وجود إنحراف عن الشكل الرباعي حول الذرة المركزية، وأن الزاوية $\text{Si}\hat{\text{C}}\text{Si}$ تساوي 117° مما يعني درجة أقل من صفة الـ

(s) في الروابط بين الكربون والسليكون، ودرجة أعلى من صفة الـ (p) في الرابطة بين الكربون والهيدروجين.

٣- تفاعلاته

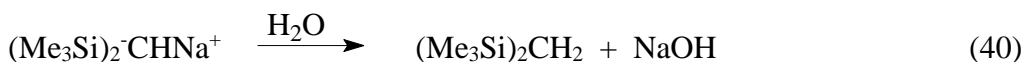
يتفاعل المركب مع المواد الأخرى بطرق مختلفة لتكوين مركبات عضومعدنية، هذه الطرق هي:

أ- إزاحة مجموعة Me₃Si

تتم إزاحة تلك المجموعة عند مفاعلة المركب مع ميثوكسي الليثيوم أو الصوديوم فينتكوّن الكاربنيون في خطوة وسطية:

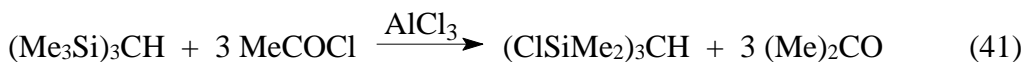


ويتمياً الناتج فينتكوّن المركب الثنائي:



ب- إستبدال الميثيل على ذرة السليكون

يحصل ذلك بأكثر من طريقة إحداها تفاعله مع أسيتيل الكلور المحتوي على ثلاثي كلور الألمونيوم فيكون الناتج هو (ClSiMe₂)₃CH:



والثانية تفاعله مع هاليد الألكيل RX بوجود الحافز المناسب مثل AlCl₃ فتتم عملية الإستبدال التالية:



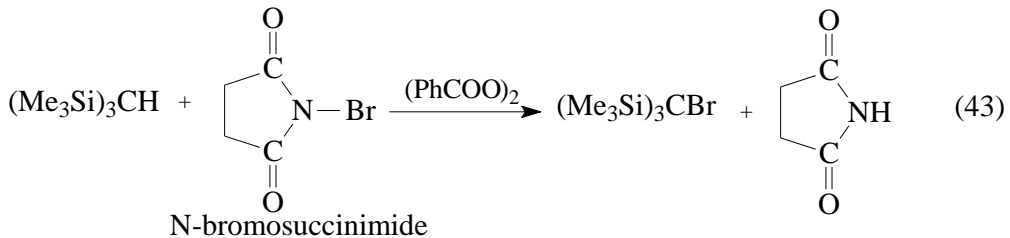
(X = Cl, Br, I)

والتالفة تفاعله مع Me_3SiCl في وجود الحافز AlCl_3 ، وأساس هذا التفاعل هو تحول المركب الرباعي $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}$ إلى المركب $(\text{ClMe}_2\text{Si})_4$. والرابعة تفاعله مع محلول مركز من ICl أو IBr في رابع كلوريد الكربون فيتكوّن مركب الكلور والبروم بالترتيب، ويعتمد هذا التفاعل على تحضير Me_3SiCl من المركب (Me_4Si) .

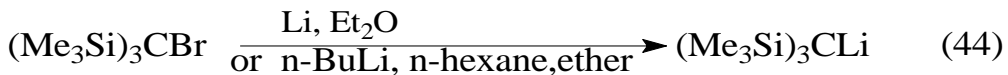
ج- إستبدال ذرة الهيدروجين المرتبطة بالكربون

عُرف أول تفاعل للاستبدال بتكوين مركب البروميد في التفاعل التالي

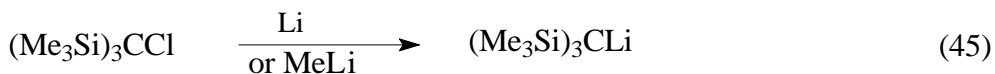
بوجود $(\text{PhCO}_2)_2$:



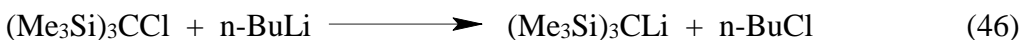
ويستفاد من ناتج التفاعل (43) في الحصول على مركبات عضومعدنية أخرى عند مفاعلتها مع الليثيوم أو بيوتيل الليثيوم لإستبدال ذرة البروم بذرة ليثيوم، كما يوضحه التفاعل التالي:



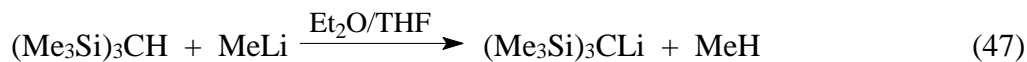
وعند البدء بمركب الكلوريد يمكن إستبدال الكلور بذرة ليثيوم باستخدام مسحوق الليثيوم أو ميثيل الليثيوم:



ومثل التفاعل (44) تتم العملية بوجود بيوتيل الليثيوم ايضاً:



ولعل الأكثر أهمية هنا هو إستبدال ذرة الهيدروجين بذرة ليثيوم، وهذا يتم عندما يتفاعل المركب $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ مع ميثيل الليثيوم في وجود خليط من المذيبين (الإيثر و THF):

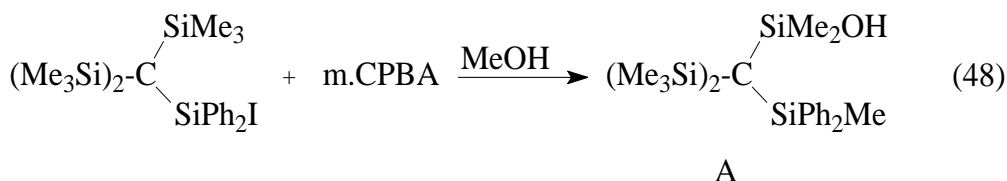


يعتبر الناتج ثابتاً مقارنة بميثيل الليثيوم (أكثر مركبات الليثيوم ثباتاً)، ويوضح الجدول (٧-٦) نماذج لتفاعلات المركب $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ مع عدد من الكواشف، ونواتج تلك التفاعلات:

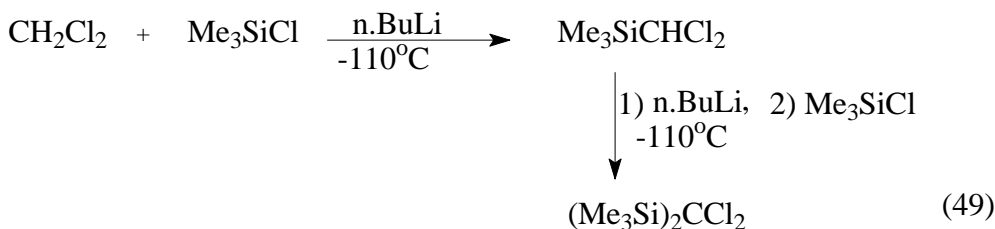
جدول (٧-٦) نماذج لتفاعلات المركب $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$

المركب	الكاشف	المذيب	الناتج الرئيس
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	BF_3	$\text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiB}(\text{F})\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	PhLi	$\text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiB}(\text{Ph})\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	AlCl_3	$\text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAlCl}_2$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	SiCl_4		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiCl}_3$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	MeCl		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CMe}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	Me_3GeBr		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CGeMe}_3$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	Me_3SnBr		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSnMe}_3$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	MeHgBr		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CHgMe}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	PCl_3		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CPCl}_2$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	MCl_2		$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{M} \quad (\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	Ph_2SiF_2		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiPh}_2\text{F}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	Et_2GeBr_2		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CGeEt}_2\text{Br}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$	SiCl_4	THF	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiCl}_3$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiCl}_3$	LiAlH_4	THF	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiH}_3$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-SiH}_3$	ICl	CCl_4	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiH}_2\text{I}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-SiH}_2\text{I}$	MeOH		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSi}(\text{OMe})\text{H}_2$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-Si}(\text{OMe})\text{H}_2$	ICl	CCl_4	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiH}(\text{OMe})\text{I}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-Si}(\text{OMe})\text{H}_2$	MeOH		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSi}(\text{OMe})_2\text{H}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-SiMe}_2\text{I}$	$m\text{-CPBA}$	MeOH	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiMe}_2\text{OH}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-SiMe}_2\text{I}$	LiCl	MeOH	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiMe}_2\text{Cl}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-SiMe}_2\text{I}$	LiNO_3	MeOH	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiMe}_2\text{ONO}_2$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-SiMe}_2\text{H}$	Cl_3CCOONa	18-crown-6	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiMe}_2\text{CCL}_2\text{H}$

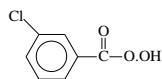
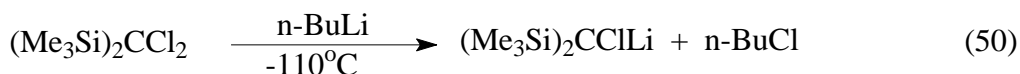
وكما في الجدول (٦-٧) فإن أكسدة المركب TsiSiMe₂I بحمض * m-CPBA كوّنت مركب الهيدروكسيل TsiSiMe₂OH بينما أكسدة المركب TsiSiPh₂I نشأ عنها عملية إعادة ترتيب فتكوّن الناتج التالي:



كما تكوّن المركب A نفسه عند تعريض TsiSiPh₂I في الميثانول للأشعة فوق البنفسجية. **ثانياً: المركب (Me₃Si)₂CCl₂**
يُعد هذا المركب نموذجاً للمركبات الثنائية ذات الصيغة R₂CX₂ حيث (R = Me₃Si و هالوجين X =). يتم تحضير هذا المركب بالخطوتين التاليتين:



ينشأ عن مفاعلة الناتج النهائي بالكاشف n-BuLi عند الدرجة (-100°C) إستبدال إحدى ذرتي الكلور بالليثيوم فيتكوّن المركب (Me₃Si)₂CClLi:



* الحمض هو meta-chloroperoxybenzoic acid وصيغته

الذي بمفاعله مع الهاليد Me_3SiCl يتكوّن المركب الثلاثي:



بينما ينشأ عن مفاعلة مركب القصدير $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CCl}_2$ مع مركب الليثيوم (n-BuLi) الناتج التالي:



يتفاعل مركب القصدير $\text{Me}_3\text{SnCHCl}_2$ مع n-BuLi بطريقة مغايرة لنظيره مركب السليكون:



ولعل سبب الإختلاف بين مركبي السليكون والقصدير هو أن الإستبدال النيكلوفيلي على ذرة القصدير يكون عادة أسهل منه على ذرة السليكون، والملاحظ نقص فعالية القصدير عن فعالية السليكون في تفاعل كسر الرابطة بين الكربون والذرة M في المركبين PhMR_3 و PhCH_2MR_3 بالعناصر القلوية، وكذلك إنخفاض حمضية ذرة الهيدروجين (α) في المجموعة Me_3Sn ، وأن التأثير الفراغي للإستبدال على ذرة القصدير أقل منه على ذرة السليكون.

يوضح الجدول (٦-٨) نماذج لتفاعلات المركب $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ ، ومشتقاته مع عدد من الكواشف، ونواتج تلك التفاعلات:

جدول (٦-٨) نماذج لتفاعلات عدد من مركبات السليكون العضوية

المركب	الكاشف	المذيب	الناتج الرئيس
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$	n-BuLi	n.hexane	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$	Me_2SiClH	THF/n-pentane	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{H}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{H}$	Br_2	CCl_4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{Br}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{Br}$	MeOH		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{OMe}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{OMe}$	n-BuLi	n.hexane	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{Li}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{Li}$	Me_2SiCl_2	n.hexane	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SiMe_2Cl)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SiMe_2Cl)	NaN_3	Et_2O	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ $(\text{SiMe}_2\text{N}_3)$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SiMe_2Cl)	AgOCN	CH_2Cl_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ $(\text{SiMe}_2\text{NCO})$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SiMe_2Cl)	AgNO ₃	Et_2O	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ $(\text{SiMe}_2\text{ONO}_2)$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SiMe_2Cl)	AgNCS	CH_3CN	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ $(\text{SiMe}_2\text{NCS})$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SiMe_2Cl)	CH_3COC $\text{H}_3, \text{H}_2\text{O}$		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OH})_2$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SiMe_2Cl)	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ H		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SiMe_2Cl)	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OCOCF}_3)_2$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{Li}$	Ph_2SiClH	THF	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SiPh_2H)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{Li}$	Me_3SnCl	THF	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{-}$ (SnMe_3)

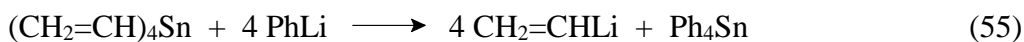
٦-٢-٣ المركبات غير المشبعة

تعد هذه المركبات أكثر فعالية من رباعية ألكيل أو أريل السليكون لإمكانية حدوث تفاعلات بالإضافة إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية، وكذلك سهولة كسر الرابطة (C-Si)، وتتضمن طرق تحضير هذا النوع من المركبات مفاعلة مركب هاليد سليكون مع

كاشف جرينارد المناسب أو مع مركب ليثيوم عضوي، ومن الأمثلة لتلك المركبات ثلاثي ميثيل فينيل السليكون الذي يمكن تحضيره من التفاعل التالي:



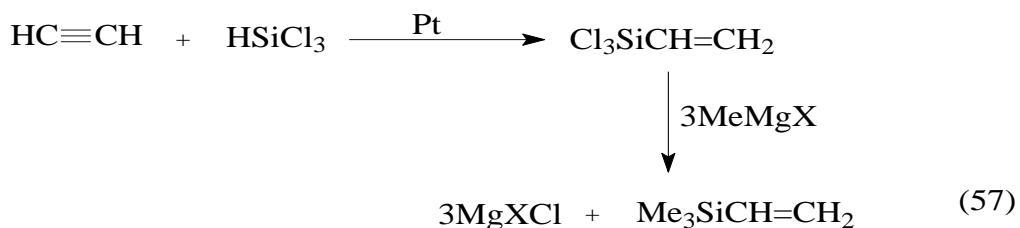
أو باستخدام المركب $\text{CH}_2=\text{CHM}$ حيث $(\text{M} = \text{Li}, \text{Na})$ ، ويمكن تحضير مركب الليثيوم من تفاعل الإستبدال التالي:



ومن الطرق الأخرى لتحضير مركب فينيل السليكون التفاعلين (55 و 56):



$(\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{MgX})$



يمتاز ناتج التفاعل (57) بالثبات الحراري حتى الدرجة (300°C) ، ولا يتأثر بإضافة العناصر القلوية، وعند تفاعله مع حمض الكبريت الثنائي المركز يتكوّن ما يلي:



على أي حال يحصل كسر للرابطة، ويحدث تفاعل إضافة عند تفاعله مع الهاليد أو الهالوجين:



$(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$



(X = Cl, Br)

كما يحدث تفاعل إضافة أيضاً عند تفاعل المركبات ذات الرابطة الثلاثية مع البرومين،
مثال ذلك:



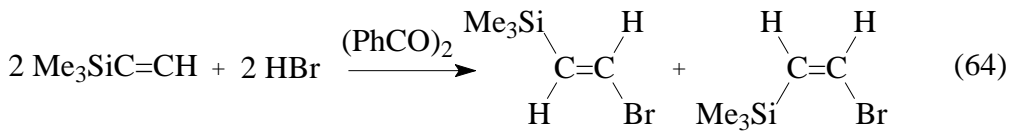
وعند مفاعلة مركب allyl مع كلوريد الهيدروجين تتم الإضافة وفق ماركونيكوف
(Markovnikov):



أما التفاعل مع بروميد الهيدروجين فيتم بما لا يتفق وماركونيكوف
(anti Markovnikov):

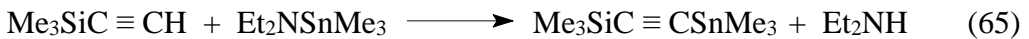


وأخيراً عند مفاعلة الألكاين مع HBr يتكوّن مركبان أحدهما المماكب (trans) بنسبة
(94%) والآخر (cis) بنسبة (6%):



يتم التفاعل بعملية هجوم إلكتروفيلي يقوم به HBr ثم الإضافة للجذر الحر ليتكوّن الناتج
النهائي.

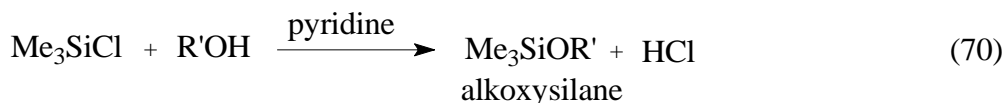
ويتفاعل إستبدال لذرة هيدروجين كان الناتج ما يلي:



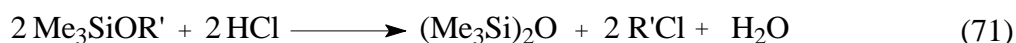
تتنوع تفاعلات المركبات العضوية للسليكون وتعدد، ويمكن إيراد مجموعة من هذه التفاعلات حيث يحصل للمركب Me_3SiCl هجوم نيكلوفيلي على ذرة السليكون بحيث تُستبدل ذرة الكلور بمجموعة أخرى، من هذه الأمثلة مايلي:



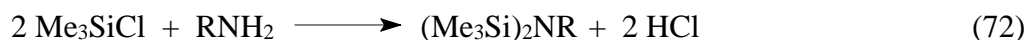
فعند مفاعله مع الكحول أو الألكوكسايد (OR') في وجود البيريدين يكون الناتج الرئيس هو ($\text{Me}_3\text{SiOR}'$):



وعند تفاعل الناتج مع HCl تتكسر الرابطة بين الكربون والأكسجين، وتتكون النواتج التالية:



ويتفاعل مركب السليكون مع الأمين فيكون الناتج الرئيس هو $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$:



٣-٢-٦ البوليمرات The polymers

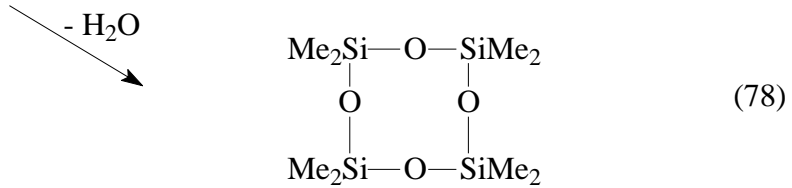
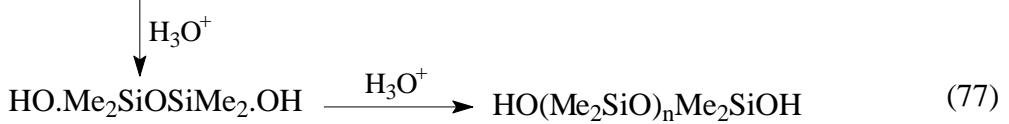
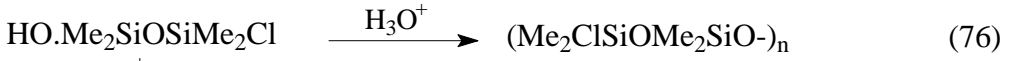
تضم قائمة البوليمرات مركبات عديدة، ويمكن الإكتفاء هنا بذكر ثلاثة أمثلة منها فقط، تشمل المطاط والزيت والصبغ، وتقدر الكميات المنتجة من مركبات السليكون العضوية المتعددة بمئات أو آلاف الأطنان، ومن أمثلة هذه الأنواع مايلي:

٦-٢-٣-١ المطاط Silicon rubbers

المركب عبارة عن سلسلة طويلة مثل $(R_2SiO)_n$ يتم الحصول عليها بعملية التميؤ لثنائي ميثيل ثنائي كلورالسليكون Me_2SiCl_2 كما في التفاعلات التالية:

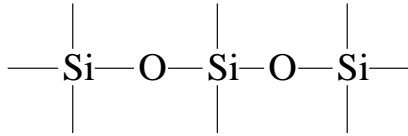


وبعد سلسلة من التفاعلات يتكوّن البوليمر:



ويؤثر طول السلسلة (قيمة n) على طبيعة المطاط المتكوّن، فإذا كانت السلسلة قصيرة كان المطاط ناعماً ولزجاً، ويمتاز المطاط المصنوع من مركبات السليكون بخصائص تميزه عن الأنواع الأخرى من المطاط، منها مرونته عند درجة حرارة منخفضة تصل إلى $(-80^\circ C)$ ، وإمكانية تحمله للتسخين لدرجة تصل إلى $(250^\circ C)$ مقارنة بالمطاط المصنوع من الهيدروكربونات مما يجعله الأنسب لكثير من التطبيقات الهندسية وبالذات في صناعة الطائرات، وأيضاً ما يمتاز به من خمول كيميائي مكن من استخدامه للأغراض الحيوية.

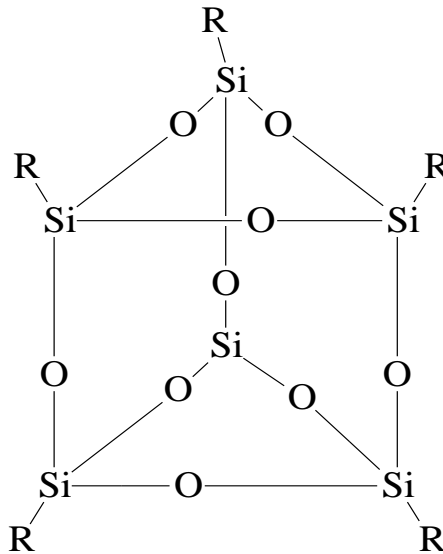
يأتي السليكون في المرتبة الثانية بعد الكربون في قدرته على تكوين عدد هائل من الروابط مع عناصر أخرى، وبخلاف الروابط (C-H) و (C-C) و (C-O) التي تتساوى تقريباً في قوتها فإن الرابطة (Si-O) أقوى بكثير من الرابطة (Si-H)، وهذه أقوى أيضاً من الرابطة (Si-Si)، لذلك يسهل تكوين السلاسل الأوكسيدية:



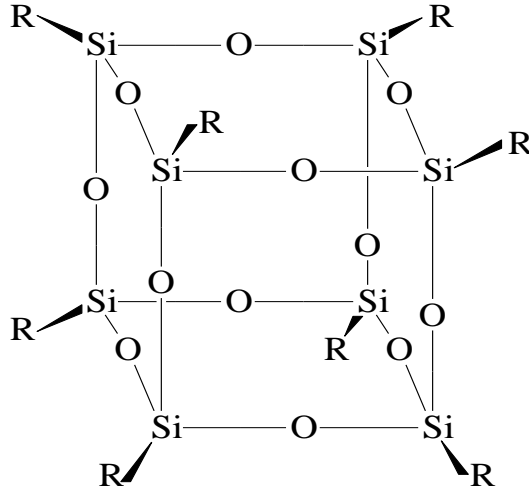
وهي التي تبني هيكل السليكات، ويرمز لها بـ $[\text{RSiO}_{2/3}]_n$ حيث (R) مجموعة عضوية أو غير عضوية، والعدد (n) يأخذ القيم (6, 8, 10, 12)، أنظر الرسم أدناه:

المركب $[\text{RSiO}_{2/3}]_n$

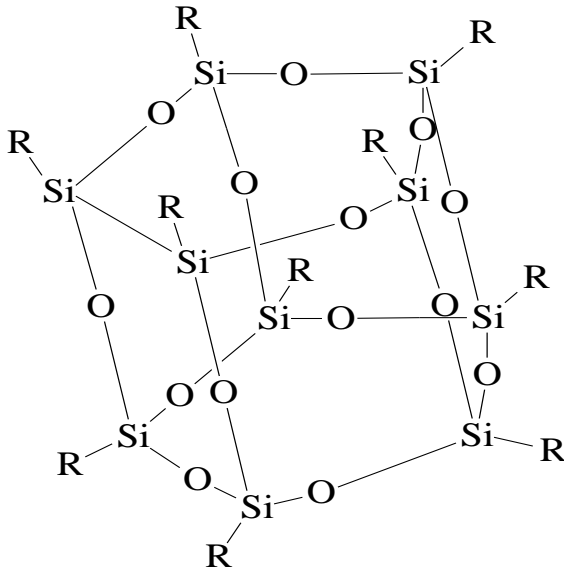
أ- (n = 6)



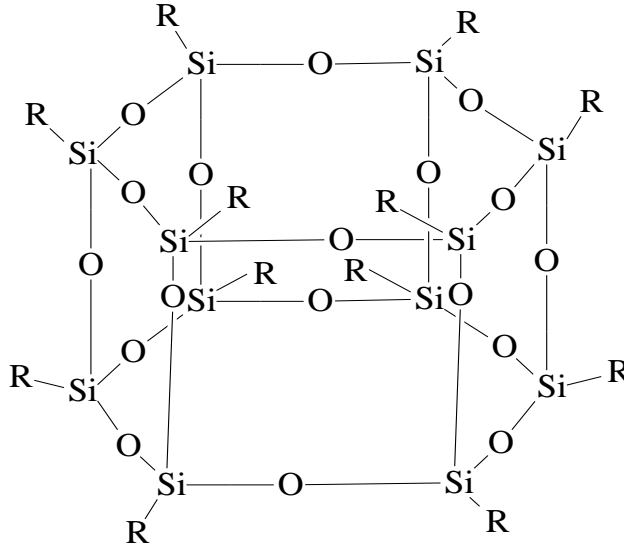
(n = 8) -ب



(n = 10) -ج

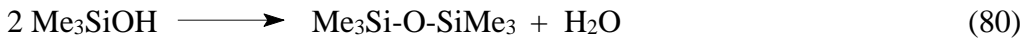


د- (n = 12)



٦-٢-٣-٢-٦ الزيوت Silicon oils

تتعرض مركبات كلور السليكون العضوية R_nSiCl_{4-n} لعملية أكسدة ليتكوّن المركب $R_nSi(OH)_{4-n}$ الذي يحصل له مثل حمض $Si(OH)_2$ عملية تكثيف فيكون الناتج ما يلي:

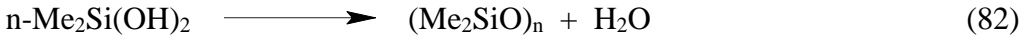


يؤثر على عملية التميؤ بهذا التفاعل قيم طاقة الرابطة:

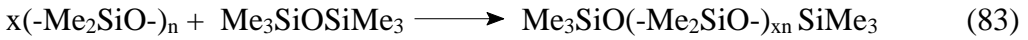
$$(Si-Cl) = 381 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$(Si-O) = 452 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

وتؤدي عملية التميؤ للمركب الثنائي Me_2SiCl_2 لتكوين البوليمر (التفاعلين 81 و 82) أدناه:



تتكون زيوت السليكون عندما يحصل بلمرة للمركب $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ بوجود مادة حافزة حمض مثلاً فيتكون- بعد عدة خطوات- مركب متعدد سلسلي. يُحدّد متوسط طول السلسلة بإضافة كميات محددة من المركب $(\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3)$:



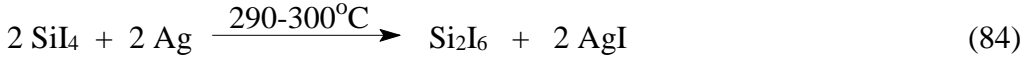
يتميز هذا الزيت بإنخفاض درجة حرارة معامل لزوجته مقارنة بالزيوت الهيدروكربونية ذات اللزوجة المماثلة، ولعل هذا يُعزى لحرية دوران مجموعات الميثيل حول ذرة السليكون، إضافة لمرونة سلسلة الـ siloxane الذي يؤدي لزيادة المسافة بين الجزيئات، وصغر قوى التداخل بين الجزيئات، وقد حضّر لادنبرج سنة (١٨٧٢) أول زيت سليكون، إلا أن العمل المميز بهذا الخصوص، ما قام به كينج مع بداية القرن العشرين. إستمر هذا الإهتمام إلى أن نال العالم ستودنجر (Staudinger) جائزة نوبل سنة (١٩٥٣) عن دراساته التي قام بها للبوليمرات في تلك الفترة.

٦-٢-٣-٣ Silicon resins الصمغ

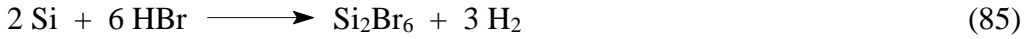
الصمغ عبارة عن مركب متعدد صلب، وعازل ينتج عن عملية تميؤ لمركب السليكون Me_2SiCl_2 بخليط من الماء والتولوين، وعادة ما يضاف لهذا المركب مادة أخرى هي Me_3SiCl ، وبكميات مناسبة حيث تؤثر زيادة الكمية الموجودة منه في خليط من المركبين Me_2SiCl_2 و Me_3SiCl على فعالية الصمغ المتكوّن، وقد أوضحت الدراسات أن النسبة بين المجموعة العضوية R وذرة السليكون التي تساوي (1.6-1.2:1) تحقق الحصول على مادة صمغية مميزة بصلابتها وشفافيتها.

٦-٢-٤ المركبات ذات الرابطة (Si-Si)

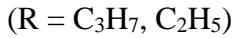
عُرفت المركبات ذات الرابطة الأحادية بين ذرتي السليكون منذ فترة طويلة، فالمركب Si_2I_6 مثلاً حُضِرَ بالتفاعل التالي سنة (١٨٦٩):



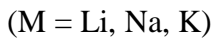
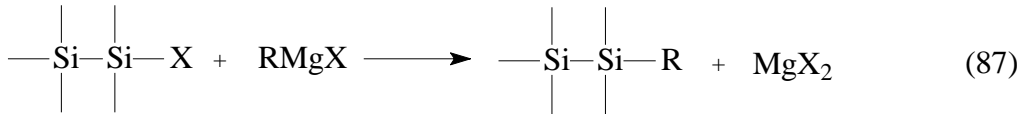
أما مركب البروميد فقد حُضِرَ بعد أربعين سنة، وذلك من مفاعلة السليكون مع بروميد الهيدروجين:



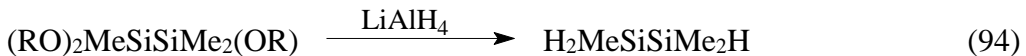
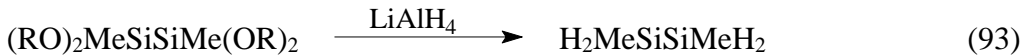
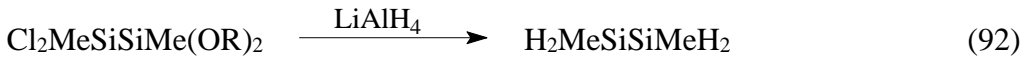
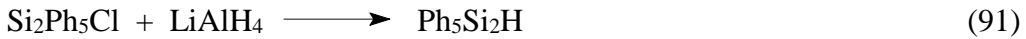
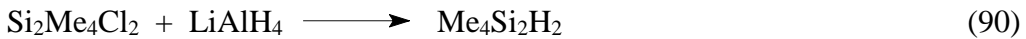
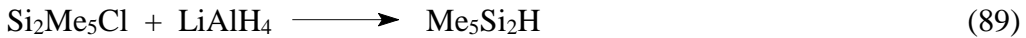
وأستخدم مركب البروميد الناتج لتحضير مركبات السليكون العضوية ذات الرابطة (Si-Si)، مثال ذلك:



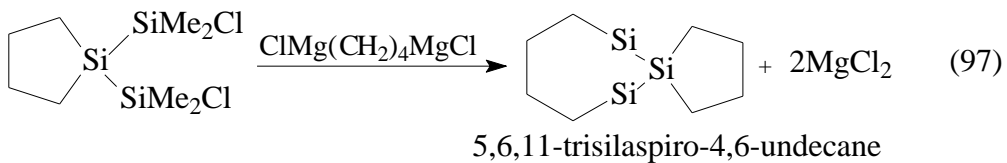
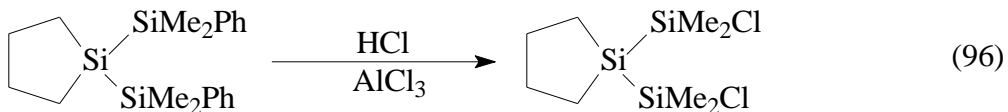
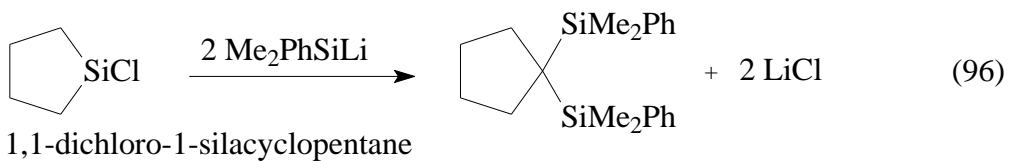
ومن الطرق الأخرى لتحضير تلك المركبات ما يلي:



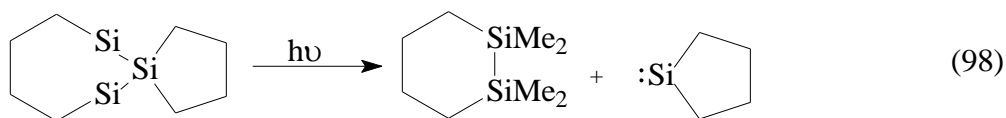
وللحصول على مشتقات لتلك المركبات ذات الرابطة (Si-Si) تُجرى تفاعلات الإختزال التالية بإستخدام $LiAlH_4$ لتتكوّن النواتج الأساسية التالية:



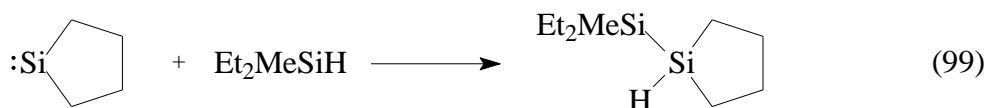
تتعدد أنواع المركبات ذات الرابطة الأحادية بين ذرتي السليكون، ولعل من المناسب الإشارة لنموذج من المركبات الحلقية غير المتجانسة، فمثلاً يتفاعل 1,1-dichloro-1-silacyclopentane مع Me_2PhSiLi ، وينتج مشتق عضومعدني يحتوي على ثلاث ذرات سليكون عند معالجته بكلوريد الهيدوجين يتكون مركب الكلوريد، وعند مفاعلة الناتج مع كاشف جرينارد يتكون مركب زيتي يحتوي على ثلاث ذرات سليكون مرتبطة ببعضها:



وتؤدي عملية التشيع للناتج لتكوين مركب سداسي الحلقة:



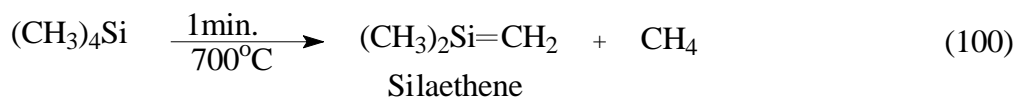
وأخيراً يحصل تفاعل إدخال بين ذرتي السليكون والهيدروجين لتكوين المركب التالي:



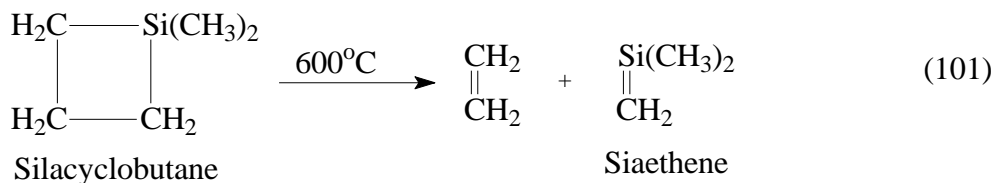
٥-٢-٦ المركبات ذات الرابطة المزدوجة (Si=Si) أو (Si=C)

أمكن تحضير المركبات ذات الرابطة المضاعفة ($p\pi - p\pi$) بين ذرتي الكربون والسليكون، أو بين ذرتي السليكون بعدة طرق بإستخدام تقنيات مختلفة منها:

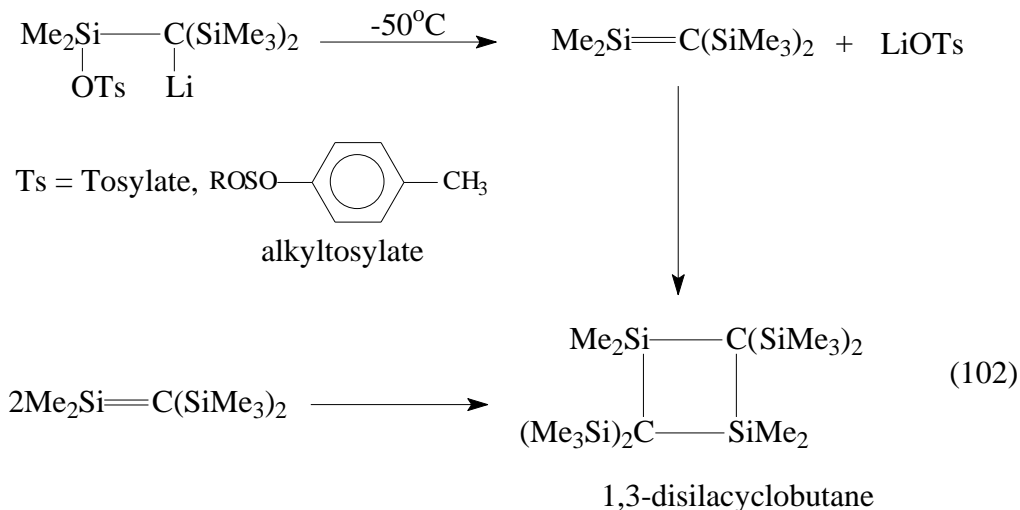
- ١- التحلل الحراري لرباعي ميثيل السليكون عند درجة الحرارة (700°C) فينتج خليط من مركبات السليكون أحدهما مركب silaethene، وهو ما توصل إليه فرتز سنة (١٩٨٧) كما في المعادلة التالية:



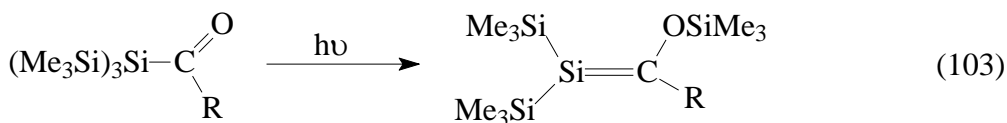
والآخر تفاعل قوسلنكوف (Gauselnikov) عند درجة حرارة (600°C):



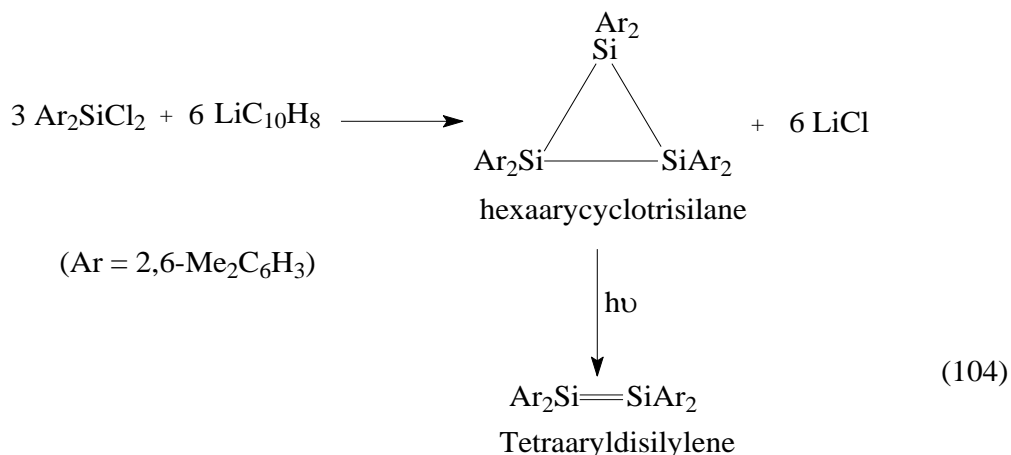
- ٢- تفاعل وايبيرج (Wiberg) الذي أجراه سنة (١٩٧٧) لإزالة الملح ليحصل عملية تعدد فيتكوّن المركب (1,3-disilacyclobutane):



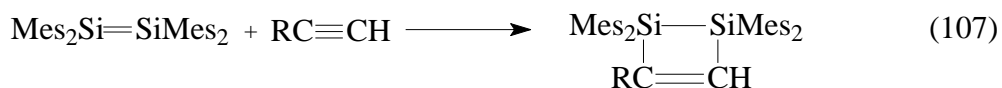
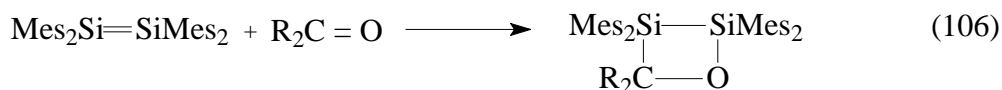
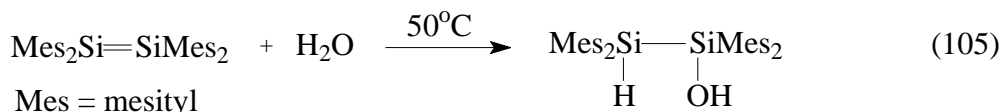
٣- تفاعل بروك (A.Brook) الذي أجراه سنة ١٩٨١ لتشيع مركب السليكون التالي:



ومن المركبات ذات الرابطة الثنائية بين ذرتي السليكون رباعي أريل ثنائي السليكون الذي أمكن الحصول عليه من تفاعل تشيع على النحو التالي:



ومع التأثير الفراغي للرابطة الثنائية (Si=Si) في المركب Me₂Si=SiMe₂ فإنها أكثر فعالية من الرابطة الثنائية بين ذرتي الكربون كما يتضح ذلك من تفاعلات الإضافة التالية:



٦-٣ المركبات العضوية للجرمانيوم

يعد عنصر الجرمانيوم عنصراً نادراً نوعاً ما مقارنة ببقية عناصر المجموعة الرابعة عشر، وتصل نسبته في الطبيعة إلى (10⁻³%)، ويتضح من جدول (٦-١) أن السالبية الكهربية للعنصر تساوي (1.8) مما يعني أن فعالية الرابطين (Ge-C) و (Ge-) (Ge-)

(H)، وقطبيتها تتأثران بالإستبدال. يكونُ الجرمانيوم روابط قوية مع ذرات الكربون، والهالوجين، والأكسجين (الجدولان ٦-٢ و ٦-٩). يعود تحضير أول مركب جرمانيوم عضوي إلى سنة (١٨٨٧) عندما تمكّن ونكلر (Winkler) من الحصول على المركب $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Ge}$.

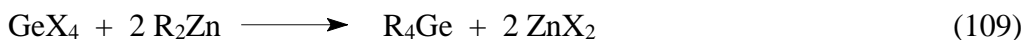
جدول (٦-٩) بعض الخواص الفيزيائية لعدد من مركبات الجرمانيوم العضوية

المركب	M.p. °C	*B.p. °C
Me_3GeCl	-15	97
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{GeF}$	-27.5	203
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCl}$	-70	227
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{GeBr}$	-47	242
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{GeI}$	-38	259
Me_2GeCl_2	-22	124
$(i.\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{GeCl}_2$	-52	203
MeGeF_3	38	96.5
Me_3GeCN	38.5	150
Et_3GeCN	18	213
Et_3GeNCO	-26.4	200
$\text{Et}_2\text{Ge}(\text{NCS})_2$	16	114
$\text{Me}_3\text{GeOSiMe}_3$	-68	117
$\text{Me}_3\text{GeGeMe}_3$	-40	138
$\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$	330	271
$\text{Me}_3\text{GeSGeMe}_3$	-27	68

* جميع القيم عند ضغط قدره (760 mmHg).

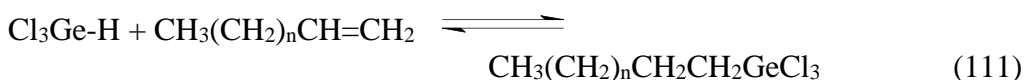
٦-٣-١ تحضير المركبات الرباعية

تشبه مركبات الجرمانيوم العضوية نظيراتها مركبات السليكون العضوية حيث يُحضّر معظمها في الصناعة بعدة طرق، وسيتم هنا الإشارة للطرق التي أُستخدِمت لتحضير مركبات الجرمانيوم العضوية تقادياً للتكرار:

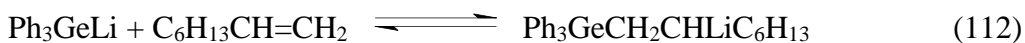


(X = F, Cl, Br, I)

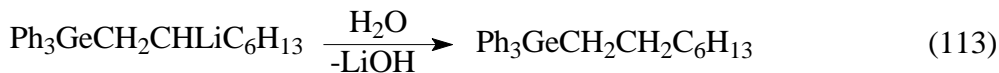
وتعد تفاعلات الإضافة وسيلة أخرى لتحضير مركبات الجرمانيوم العضوية، ومنها إضافة الألكين (alkene) والألكاين (alkyne) إلى الرابطة (Ge-H):



يحتاج هذا التفاعل لعامل حافز مثل الأشعة فوق البنفسجية، أو فلز البلاتين، أو مركب البلاتين H_2PtCl_6 ، أو فلز النحاس. والمثال الآخر إضافة مشتق عضوي لمركب جرمانيوم عضوي إلى مركب هيدروكربوني غير مشبع:



ثم عملية التميؤ فيكون الناتج هو:



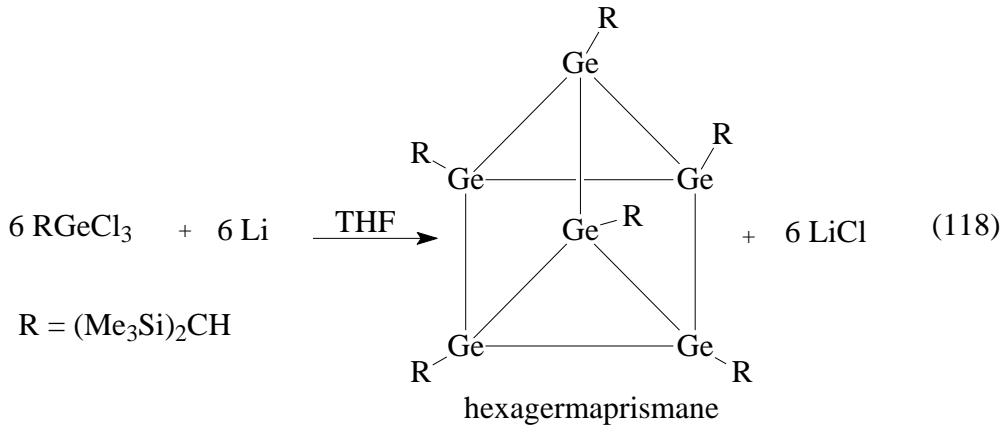
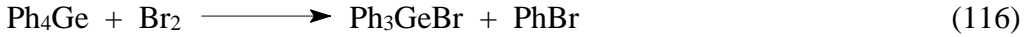
كذلك إضافة ألدهيد لمركب الجرمانيوم العضوي:



وبعملية التميؤ للناتج يتكوّن $\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{OH}$ كما يلي:

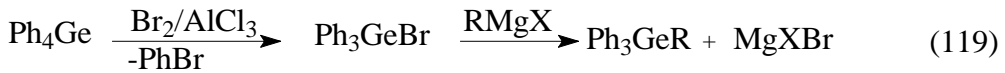


ومن التفاعلات الأخرى أيضاً لتحضير تلك المركبات كسر الرابطة بين (Ge-C) بهالوجين أو بحمض كلوريد الهيدروجين، مثال ذلك:

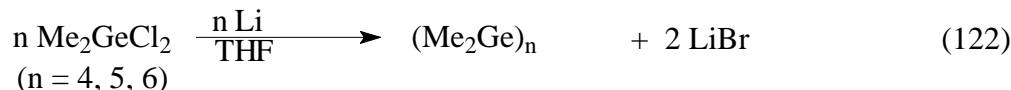


٦-٣-٢ خواص وتفاعلات المركبات الرباعية

تعتبر مركبات الجرمانيوم الرباعية مركبات كيميائية غير فعالة حيث لا يسهل كسرها بمواد مؤكسدة قوية، وغالباً ما يتم هذا بوجود حافز فريدل-كرافت كما يتضح من التفاعلين التاليين:



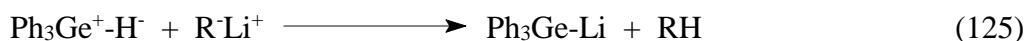
تنتج مركبات الجرمانيوم العضوية المتعددة من إزالة الهالوجين باستخدام الفلزات القلوية،
مثال ذلك:



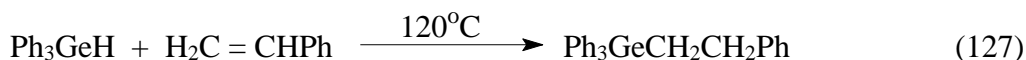
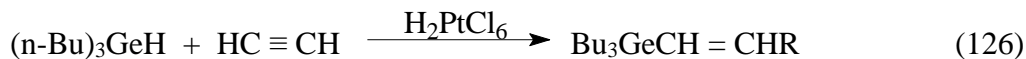
وتقارب قيم السالبية الكهربائية لذرتي (Ge, H) يمكّن من تحضير مركب جرمانيوم
عضوي بتفاعل الإختزال التالي:



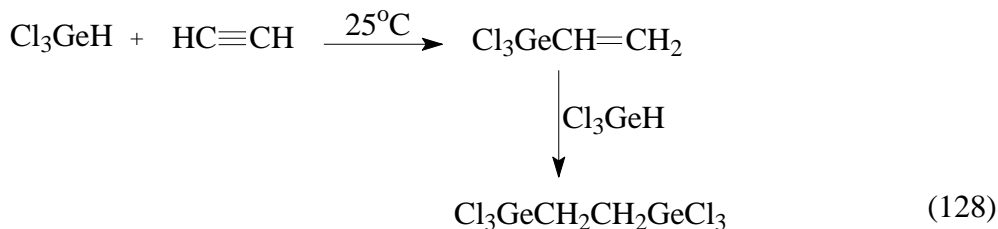
وبدراسة فعالية الرابطة بين الذرتين M و H حيث (M = Si, Ge) تجاه مركبات الليثيوم
العضوية أمكن ملاحظة إستبدال ذرة الهيدروجين المرتبطة بالسليكون بالمجموعة
العضوية (R)، وإستبدال ذرة الهيدروجين المرتبطة بالجرمانيوم بذرة ليثيوم:



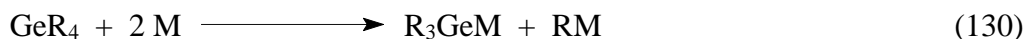
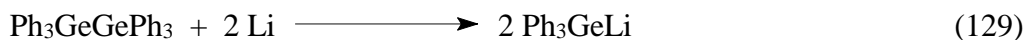
تتم تفاعلات الهدرجة لمركب جرمانيوم عضوي بوجود المادة الحافزة H_2PtCl_6 كما يلي:



ويحصل أن يتكون مركب الجرمانيوم العضوي أيضاً بعملية إضافة هاليد الجرمانيوم إلى
الألكين:



وأخيراً أمكن تكوين مركبات عضومعدنية برابطة أحادية بين ذرة الجermanيوم وفلز آخر،
مثال ذلك:



(M = Li, Na)

تتشعب تفاعلات مركبات الجermanيوم العضوية وتتنوع فيصعب حصرها، وفيما يلي أمثلة
لمجموعة من هذه التفاعلات:

المجموعة الأولى: تفاعل رباعي الجermanيوم مع عدد من الكواشف

يمكن الإكتفاء هنا بتفاعلين، مع كلوريد الجermanيوم، وثالث أكسيد الكبريت على

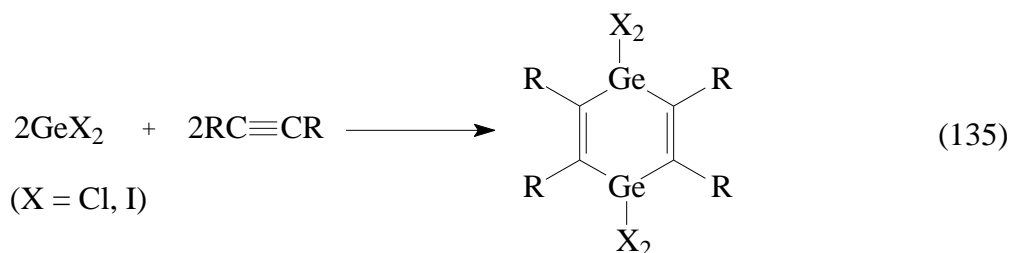
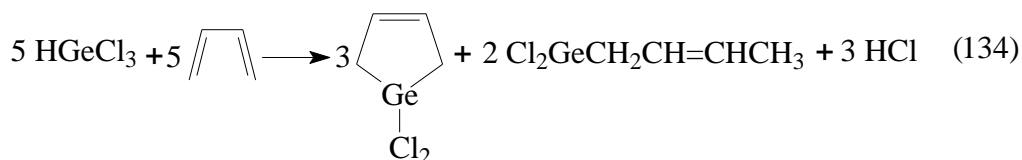
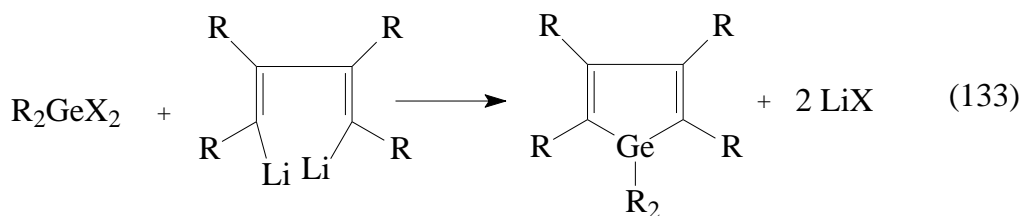
النحو التالي:



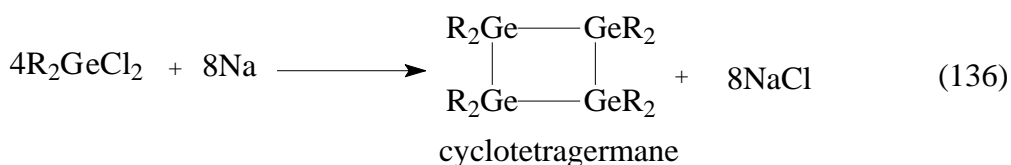
المجموعة الثانية: تفاعل أحد مركبات الجermanيوم مع مركبات حلقيه غير متجانسة

يكون الناتج الرئيس للتفاعل مركباً حلقياً غير متجانس، والأمثلة التالية

نماذج لبعض هذه التفاعلات:



ومن المركبات الحلقية التي تتكون فيها روابط بين ذرات الجرمانيوم، ما ينتج عن التفاعل التالي:

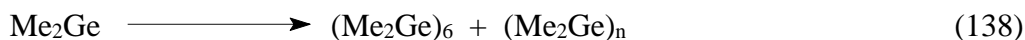


٦-٣-٣ المركبات الثنائية للجرمانيوم

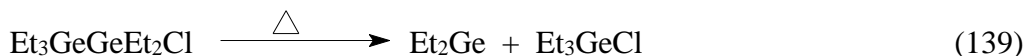
تتشابه مركبات الجرمانيوم الثنائية مع مركبات السليكون الثنائية، والملاحظ أن حالة الأكسدة الثنائية M^{++} مفضلة في العناصر الثقيلة للمجموعة الرابعة، مثال ذلك:



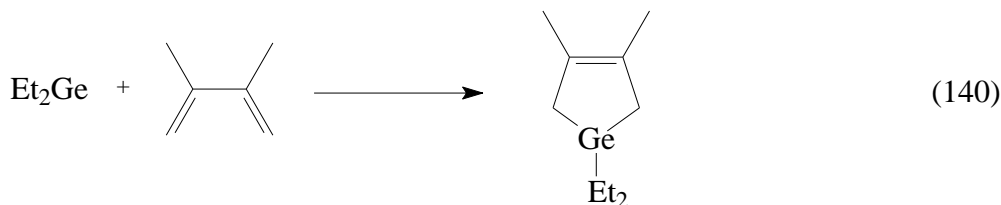
ويستفاد من الناتج للحصول على المركبات المتعددة (بوليمرات):



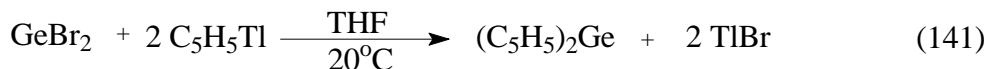
كما يتم بعملية التحلل الحراري التفاعل التالي للحصول على المركب الثنائي:



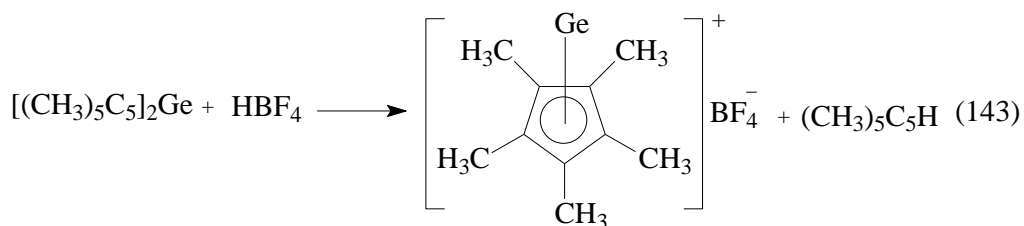
الذي يتفاعل مع الألكين ليكوّن مركباً حلقياً:



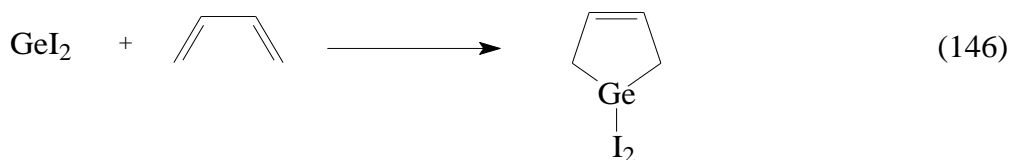
وقد تمكّن العالم كرتز Curtis سنة (١٩٧٣) من تحضير المركب $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ge}$ مستخدماً هاليد الجرمانيوم:



وللمركب الناتج تركيب الساندوتش مثله في ذلك مثل مركبي الرصاص والقصدير، كما أنه يتفاعل مع HBF_4 لتكوين الكاتيون $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ge}]^+\text{BF}_4^-$ ، وهذا ما توصل إليه جولزي (Julzi) سنة (١٩٨٠):

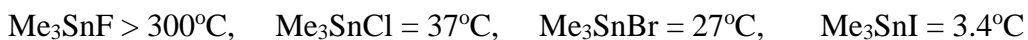


ومن تفاعلات مركبات الجرمانيوم الثنائية أيضاً مع كواشف أخرى للحصول على مركبات جرمانيوم عضوية ما يلي:



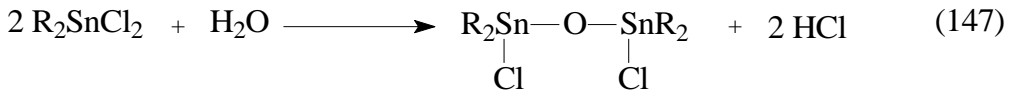
٤-٦ المركبات العضوية للقصدير

تنشأ الروابط بين ذرة القصدير وذرة كربون واحدة أو أكثر ليتكوّن المركب $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ ، وفي هذه الصيغة تحتوي الرابطة Sn-X على نسبة من الصفة الأيونية اعتماداً على نوع كل من R و X لذا يلاحظ النقص في قيم درجة الإنصهار بتغير العنصر X ، من F إلى I بالترتيب التالي:

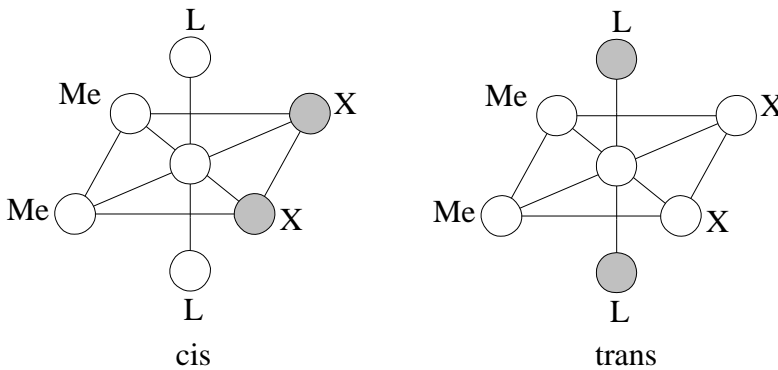


وقد أوضحت الأشعة السينية أن للفلوريد الشكل الثلاثي-ثنائي الهرمي (trigonal bipyramidal)، وفيه تكون ذرة القصدير ومجموعات الميثيل الثلاث في مستوى واحد مع وجود جسر يربط ذرة الفلور بخلاف مركب الكلوريد الذي يوصف بأنه

مركب تساهمي صلب ذو رائحة مميزة، أما مركبي البروميد واليوديد فهما مركبان صلبان يذوبان في المذيبات الهيدروكربونية، وإلى حد ما في الماء، وبخصوص قابلية مركبات القصدير للتميؤ فهي أقل بكثير من مركبات السليكون والجرمانيوم، مثال ذلك:



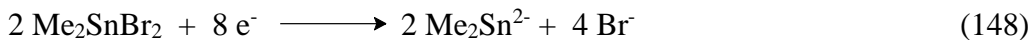
يمتاز عنصر القصدير عن عنصرى الجرمانيوم والسليكون بميله لتكوين مركبات عضوية بأعداد تتناسب أكبر من العدد (4)، مثال ذلك المعقد $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{bipy})_2^+\text{Cl}^-$ حيث $\text{bipy} = (2,2\text{-bipyridine})$ وله الشكل الثلاثي ثنائي الهرمي (trigonal bipyramid) الذي تشغلان فيه ذرتا النيتروجين موضعين متجاورين، والمثال الآخر هو المعقد $\text{Me}_2\text{SnX}_2\text{L}_2$ ، وله الشكل ثماني الأوجه (المماكبان cis و trans):



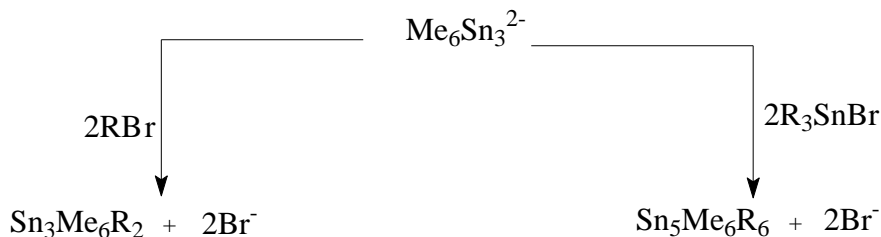
الشكل ثماني الأوجه

ومن الأمثلة الأخرى الأيون $[\text{R}_n\text{Sn}(\text{solv.})]^{(4-n)+}$ في المذيبات مانحة الإلكترونات.

ومن الأمثلة أيضاً إختزال هاليدات القصدير العضوية لتكوين أنيون الستانايت السالب (stannate anion):



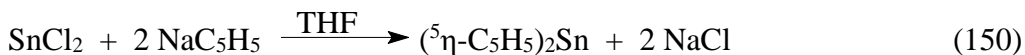
ثم يحصل أن يتفاعل الناتج مع كواشف أخرى فنتكوّن النواتج التالية:



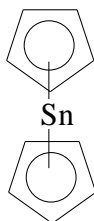
تتميز مركبات القصدير العضوية بالفعالية العالية للمجموعات العضوية بحيث أن ذرة الكربون C_α جزء من النظام غير المشبع كما في المثالين (Sn-vinyl) و (Sn-Ph). من ناحية أخرى يمكن إعتبار أن مركبات القصدير العضوية أكثر المركبات العضوية للعناصر الثقيلة أهمية في المجال التجاري حيث تستخدم مثلاً في صناعة البلاستيك لتثبيت المنتج كما تستخدم لحفظ الأخشاب، ويتجاوز ما يُستهلك منها سنوياً خمسة وثلاثين طناً.

١-٤-٦ المركبات الثنائية

تقسم مركبات القصدير العضوية الثنائية- حسب نوع الرابطة بين ذرتي الكربون والقصدير- إلى نوعين، هما المركبات ذات الرابطة π ، وذات الرابطة σ . وقد عُرف النوع الأول، وهو مركبات (π) عندما تمكّن فيشر سنة (١٩٥٦) من تحضير مركب $(\delta\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ من التفاعل التالي:



ولهذا المركب تركيب الساندوتش، وهو حساس للرطوبة والهواء، كما أنه ينصهر عند الدرجة (105°C):

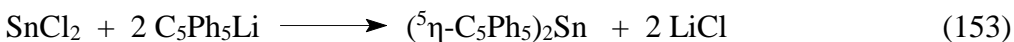
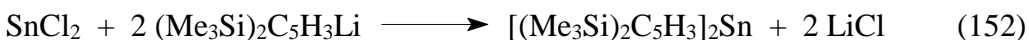


Bis(cyclopentadienyl)tin

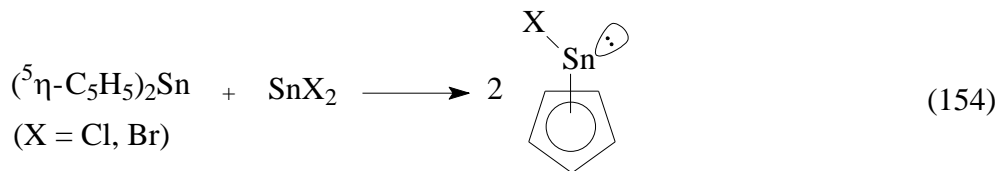
يمكن تفسير تكوّن الناتج على أساس التهجين (sp^2) لذرة القصدير حيث يُشغل مدار التهجين (sp^2) بزواج غير مرتبط من الإلكترونات، ويساهم في تكوين الرابطة بين الفلز والحلقة التداخل من النوع (π) بين المدارات الجزيئية الممتلئة لجزيء C_5H_6 والمدارات الذرية الفارغة لذرة القصدير، ويحصل بعدئذ التماثل المناسب.

والملاحظ أنه يستخدم في الحالة التأكسدية الثنائية عدد أقل من الإلكترونات في تكوين الرابطة بين ذرتين، ولعل من الأمثلة الواضحة بهذا الخصوص أول أكسيد الكربون الذي تحتاج فيه ذرة الكربون لأكثر من إلكترونين لتكوين الرابطة. يُعرف هذا النوع من المركبات بالكاربين (carbene)، ويعزى ثباته وفعاليته لزيادة فعالية وثبات التهجين من النوع (sp^2) بذرة الكربون.

وبإتباع طرق مماثلة لتفاعل فيشر يمكن الحصول على مركبات القصدير الثنائية من النوع (π) بإستخدام ألكيل فلز لمشتق البننادايين الحلقي:



وعند مفاعلة المركب الثنائي مع هاليد القصدير يتكوّن مركب آخر له تركيب نصف الساندوتش، مثال ذلك:



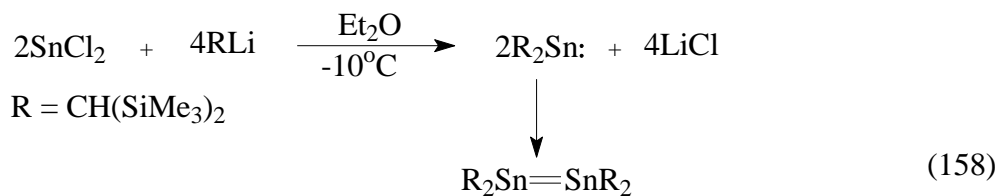
وللنوع الثاني (مركبات σ) الصيغة R_2M (M = C, Si, Ge, Sn)، وهي غير ثابتة حيث تكون على هيئة مركبات وسطية سرعان ما تتفاعل مع مواد أخرى لتكوّن مركب قصدير رباعي:



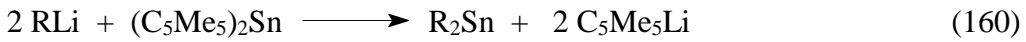
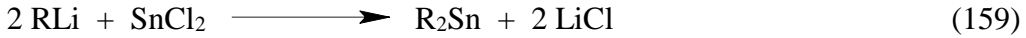
أو يتفاعل المركب الوسطي $\text{R}_2\text{Sn:}$ مع Me_2SnH_2 فيكون الناتج هو:



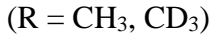
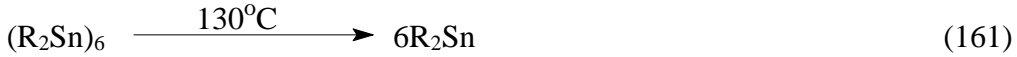
يعد التفاعل (157) وسيلة لتكوين مركب ترتبط فيه ذرتا القصدير ببعض برابطة أحادية، وللحصول على مركب يحتوي على رابطة ثنائية بين ذرتي القصدير يُجرى التفاعل التالي:



ويزداد ثبات المركبات ذات الصيغة R_2M بزيادة العدد الذري للعنصر M، والمشتق العضوي (ألكيل أو أريل) يكون مركباً وسطياً سريع التفكك، ويتم الحصول على هذا النوع من المركبات بعدة طرق، مثال ذلك التفاعلات (159 و 160):



أو تسخين المركب $(\text{R}_2\text{Sn})_6$ عند الدرجة (130°C) :



٦-٤-٢ المركبات الرباعية

تُميزُ الخاصية الفلزية القصدير عن بقية عناصر المجموعة الرابعة عشر، وتعكس صفته العضومعدنية، والملاحظ ضعف الرابطة بين الذرتين (C, Sn) مما يجعل من اليسير كسرها لتكوين مشتقات أخرى، وتتصف المركبات الرباعية العضوية للقصدير بأنها أحادية ولكن مشتقاتها الفعالة في الحالة الصلبة مثل R_3SnX و R_2SnX_2 تكون إما ثنائية أو متعددة، ويتضح من الجدولين (٦-١٠ و ٦-١١) نماذج لمركبات قصدير عضوية، وخواص تلك المركبات.

جدول (٦-١٠) بعض الخواص الفيزيائية لمركبات قصدير عضوية

المركب	*B.p. °C/mmHg	M.p. °C/mmHg
Me ₄ Sn	78	-54
Et ₄ Sn	175	-112
(n-C ₃ H ₇) ₄ Sn	222	-109
Ph ₄ Sn	225	90
Me ₂ SnCl ₂	189	74
Me ₂ SnBr ₂	209	
Me ₂ SnEt ₂	144	
(CH ₂ =CH) ₄ Sn	57/17	
EtSnH ₃	35	
Me ₃ SnH	59	
Et ₂ SnH ₂	99	
Et ₃ SnH	52/20	
(C ₃ H ₇) ₃ SnH	79/12	
C ₄ H ₉ SnH ₃	100	
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	75/12	
PhSnH ₃	60/105	
(C ₆ H ₅ C ≡ C) ₄ Sn		174 decomp.
(Me ₃ Si) ₂ C(SiMe ₂ OMe)(SnMe ₃)		252
(Me ₃ Si) ₂ C(SiMe ₂ OMe)(SnCl ₃)		260

* جميع القيم عند ضغط قدره (760 mmHg) ما لم يذكر خلاف ذلك.

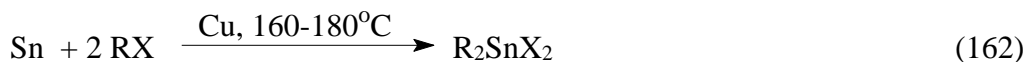
جدول (٦-١١) أطوال الرابطة بين القصدير وعدد من الذرات الأخرى في مركبات القصدير العضوية

المركب	نوع الرابطة	طول الرابطة بوحدة Å
CH ₃ SnI ₃	Sn-C	2.17
	Sn-I	2.68
(CH ₃) ₂ SnI ₂	Sn-C	2.17
	Sn-I	2.69
(CH ₃) ₃ SnI	Sn-C	2.17
	Sn-I	2.72
(CH ₃) ₄ Sn	Sn-C	2.18
CH ₃ SnCl ₃	Sn-C	2.19
	Sn-Cl	2.32
(CH ₃) ₂ SnCl ₂	Sn-C	2.17
	Sn-Cl	2.34
(CH ₃) ₃ SnCl	Sn-C	2.19
	Sn-Cl	2.37
CH ₃ SnBr ₃	Sn-C	2.17
	Sn-Br	2.45
(CH ₃) ₂ SnBr ₂	Sn-C	2.17
	Sn-Br	2.48
(CH ₃) ₃ SnBr	Sn-C	2.17
	Sn-Br	2.49

٦-٤-٢-١ تحضير وفعالية المركبات الرباعية

تتنوع طرق تحضير مركبات القصدير العضوية وتتعدد، ويمكن الإكتفاء بذكر مجموعة من الأمثلة لتفادي تكرار ما سبق ذكره من طرق لتحضير مركبات السليكون والجرمانيوم العضوية، وقد يكون من المناسب البدء بتحضير هاليدات القصدير العضوية

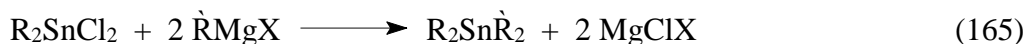
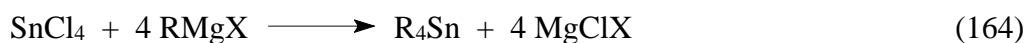
بالتفاعل المباشر بين عنصر القصدير والهاليد العضوي (RX) حيث (X = Cl, Br, I)، وترتيب الفعالية هو (I > Br > Cl):



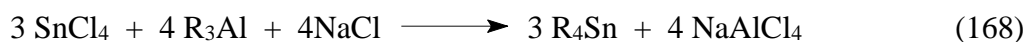
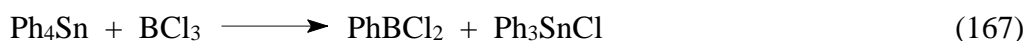
و يضاف للقصدير في بعض تفاعلاته إحدى الفلزات التالية (M = Na, Mg, Cu, Zn) لزيادة فعاليته:



وأستخدم كاشف جرينارد لتحضير مركبات القصدير العضوية عند مفاعله مع هاليد القصدير أو مركب قصدير عضوي:



كما أمكن استخدام مركبات الليثيوم، والبورون، والألمونيوم، والثاليوم، وغيرها في تفاعلات تبادل للحصول على مركبات قصدير عضوية:



ويمكن التمثيل لعملية إستبدال ذرة هيدروجين مركب هيدروكربوني بمجموعة ثلاثي ميثيل القصدير بالتفاعل التالي:



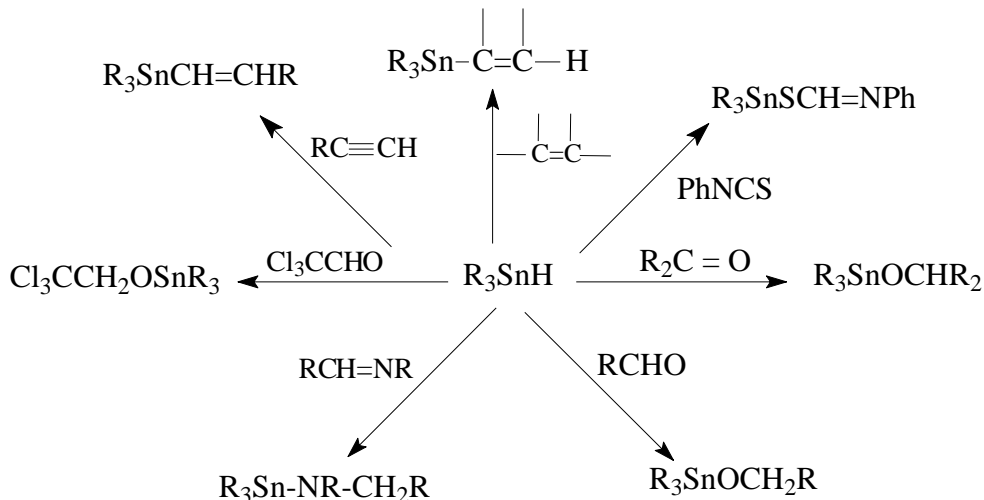
و لملاحظة ما تمتاز به مركبات القصدير العضوية من فعالية أورد التفاعلات التالية:



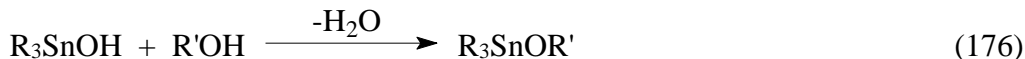
وتتم عملية إختزال للهاليد R_3SnCl فيكون الناتج الرئيس هو R_3SnH :



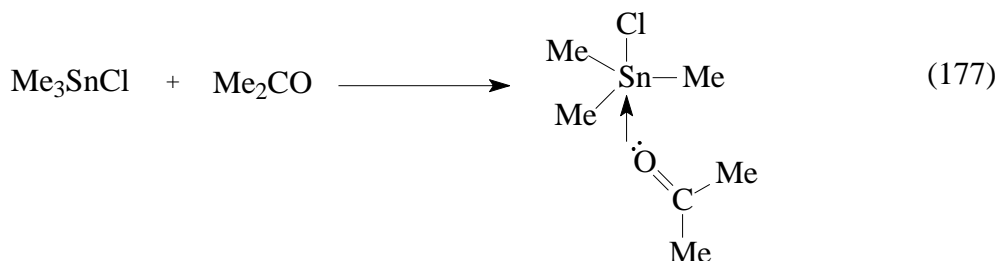
ويمكن عند مفاعلة الهيدريد R_3SnH مع عدد من الكواشف الحصول على مجموعة من مركبات القصدير العضوية، كما يتضح من المعادلات التالية:



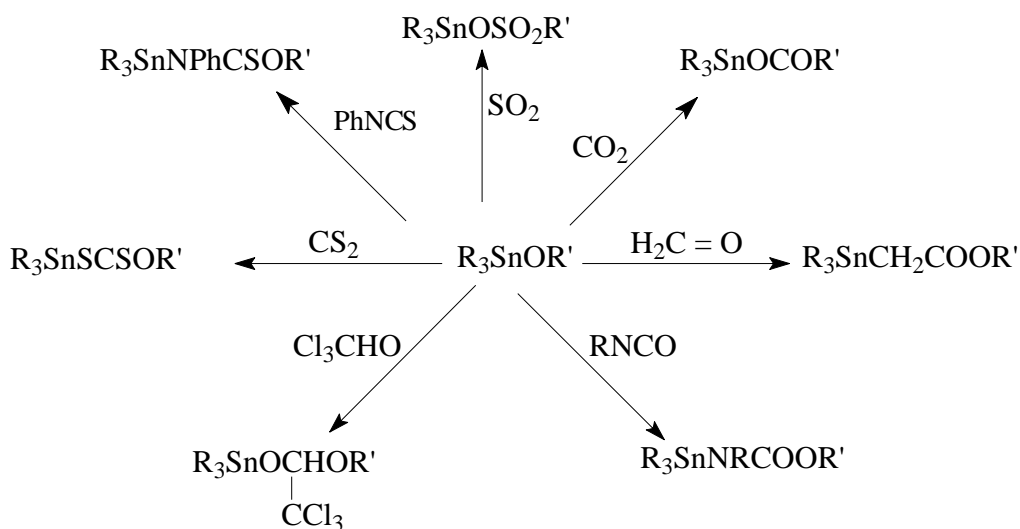
وعند مفاعلة الهاليد مع الماء يتكوّن الألكوأكسيد:



يُستدل من التفاعل التالي على تكوين مركب قصدير خماسي التناسق بإضافة جزيئات مانحة للهاليد:

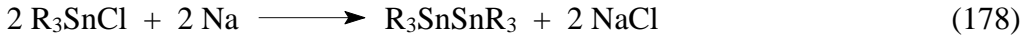


وبمفاعلة الألكوكسيد ($\text{R}_3\text{SnOR}'$) مع عدد من الكواشف يحصل إدخال بين ذرتي القصدير والأكسجين فتتكوّن المركبات التالية:

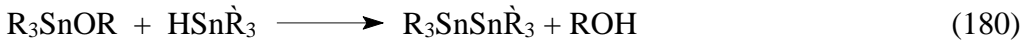


٦-٤-٣ المركبات ذات الرابطة (Sn-Sn)

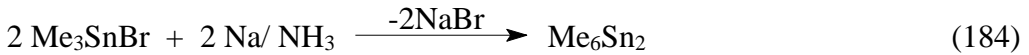
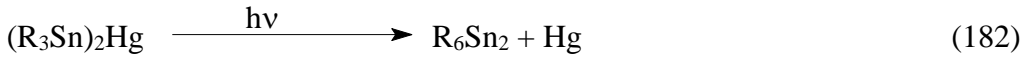
هناك مجموعة من المركبات التي ترتبط فيها ذرتا القصدير، وتتعدد طرق الحصول على تلك المركبات من تفاعلات مباشرة كما في التفاعل التالي:



إلى تفاعلات التبادل بين مركبي قصدير عضويين حيث يتيح ضعف الرابطة بين عنصر القصدير، وكل من الأكسجين والنيتروجين الفرصة لتفاعلات - إحلل الأمين والكحول، وحتى الماء بهيدريدات القصدير - ينشأ عنها تكوّن الرابطة بين ذرتي القصدير:



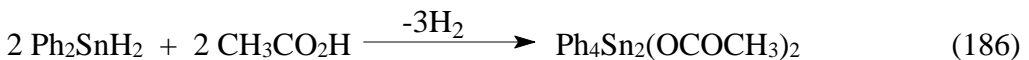
ومن طرق التحضير أيضاً ما توضحه المعادلات التالية:



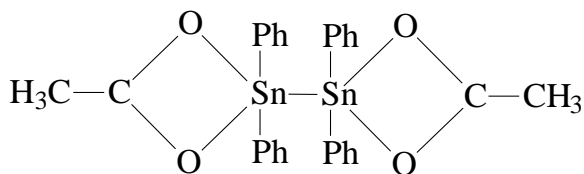
وقد أمكن فصل المركبات النشطة ضوئياً ذات الرابطة (Sn-Sn) باستخدام البلاديوم والكربون:



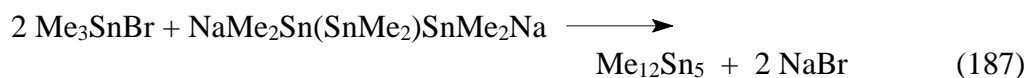
أما عند مفاعلة Ph_2SnH_2 مع CH_3CO_2H فينتج المركب $Ph_4Sn_2(OCOCH_3)_2$ بحيث أن مجموعتي الخلات تكوّن جسراً مع ذرتي القصدير مما يجعل عدد تناسق كل ذرة قصدير يساوي خمسة:



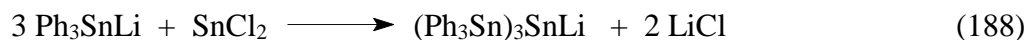
ولنتائج التفاعل التركيب التالي:



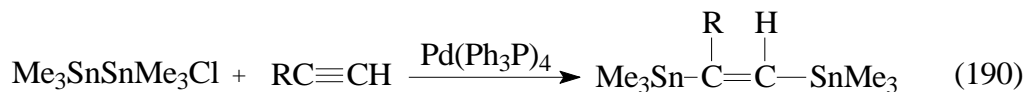
ويمكن بإتباع هذه الطريقة الوصول إلى مركبات السلسلة ذات الرابطة (Sn-Sn) كما في المثال التالي:



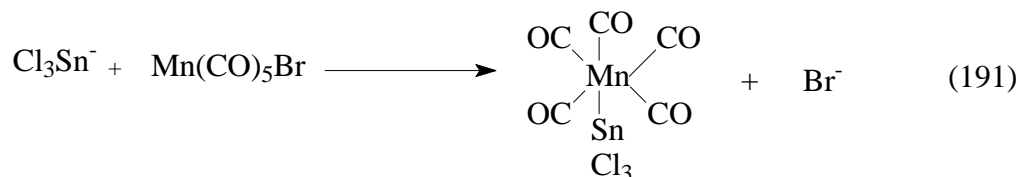
وعلى النمط نفسه من التفاعلات يمكن أن تتكوّن المركبات التالية:



وبتفاعل إدخال بين ذرتي القصدير يتكوّن ما يلي:



وبإستخدام نيكولوفيل قاعدي Cl_3Sn^- تتكوّن رابطة بين ذرتي فلز مختلفين، مثال ذلك القصدير والمنجنيز:



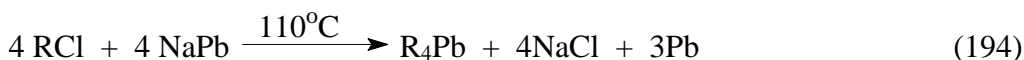
٥-٦ المركبات العضوية للرصاص

تُصنَّع مركبات الميثيل والإيثيل الرباعي، ومخلوط ميثيل وإيثيل الرصاص بكميات كبيرة مقارنة ببقية المركبات العضو معدنية، فمركب رباعي إيثيل الرصاص يُضاف إلى وقود الجازولين بتركيز يصل إلى (0.1%)، ويتلخص دور مركب الرصاص في خفض تنشيط الهيدروبيركسيدات بأكسيد الرصاص كما يتضح من تفاعلي السلسلة لعملية تحلل رباعي الإيثيل التالية:



١-٥-٦ تحضير المركبات الرباعية

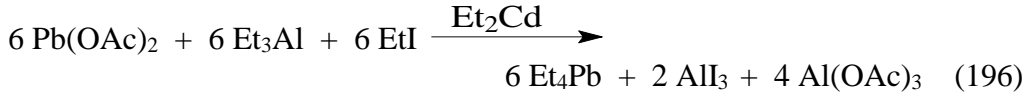
تم الحصول على مركبات الرصاص العضوية صناعياً لأول مرة سنة (١٨٥٣) من مفاعلة كلوريد الألكيل مع سبيكة من الرصاص والصوديوم كما يلي:



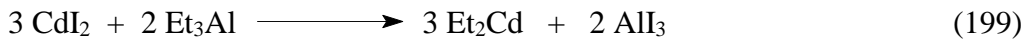
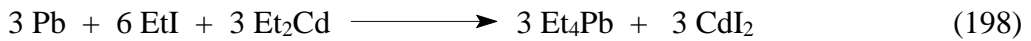
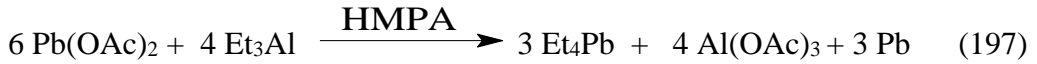
كما أمكن تحضيرها بالتحليل الكهربائي لهاليدات الألكيل وكاشف جرينارد عند القطب الموجب (الرصاص):



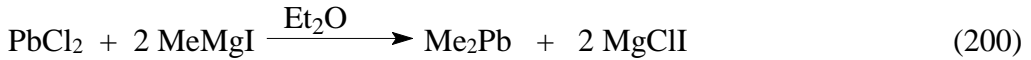
وكذلك من مفاعلة خلاص الرصاص مع يوديد الألكيل وثلاثي إيثيل الألمونيوم بوجود مركب الكاديوم Et_2Cd الحافز:



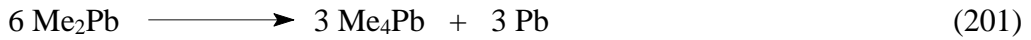
يتلخص دور المركب الحافز في نقل مجموعة الإيثيل المرتبطة بذرة الألمونيوم إلى ذرة الرصاص بالخطوات التالية:



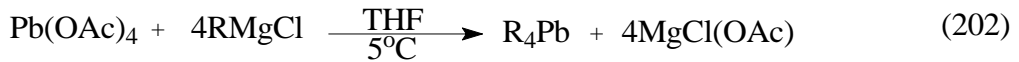
أما في المختبر فيمكن تحضيرها بعدة طرق بإستخدام كاشف جرينارد:



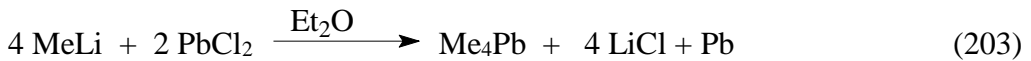
وبتفكك المركب Me_2Pb يتكوّن المركب الرباعي:



والتفاعل الآخر هو:



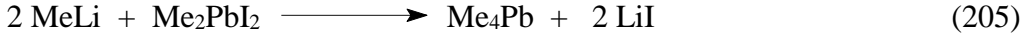
كما يمكن تحضير مركب الرصاص العضوي بإستخدام ميثيل الليثيوم فيتأكسد الرصاص الثنائي إلى رباعي:



وفي تفاعل الأكسدة بالإضافة تكوّن المركب $(\text{Me}_2\text{PbI}_2)$:



والناتج يمكن أن يتفاعل مع ميثيل الليثيوم ليتكوّن الميثيل الرباعي:



وللحصول على رباعي أستليد الرصاص يُفاعل المعقد $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ مع أستليد الليثيوم:



وللإستفادة من كل الرصاص في تكوين الألكيل يستخدم المعقد $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ كما في التفاعل التالي:



٦-٥-٢ خواص وتفاعلات المركبات الرباعية

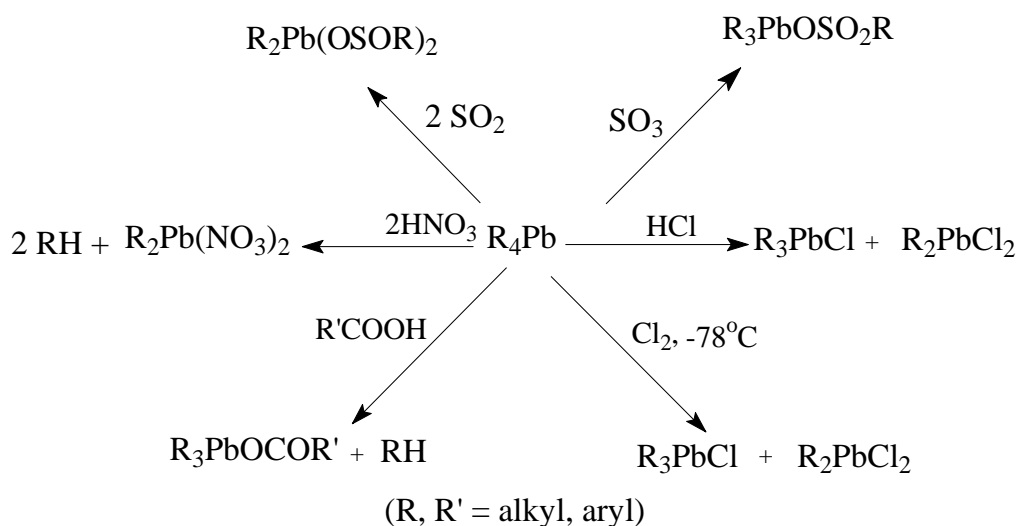
تعكس خواص مركبات الرصاص الرباعية العضوية ضعف الرابطة بين ذرتي الكربون والرصاص حيث تتحلل تلك المركبات عند درجات حرارة تتراوح بين (100-200°C)، كما أنها تتأكسد ببطء في وجود الهواء، وإلى حد ما حساسة للضوء، وهي ثابتة تجاه الرطوبة على الرغم من أن مركباً أستبدلت فيه ذرات الهيدروجين بالفلور (Pb-C₆F₅) يتأكسد بسرعة. ورد في الجدولين (٦-٢ و ٦-٣) بعض الخواص الفيزيائية لعدد من المركبات الرباعية، وبخصوص المركبات ذات الصيغة R₄Pb حيث (R=Me, Et, Ph) فهي لا تتأثر بالماء أو الهواء أو الضوء، ويكون ثباتها الحراري بالترتيب التالي (Et < Me < Ph)، ويبين جدول (٦-١٢) درجتي الإنصهار والغليان لعدد من مركبات الرصاص العضوية:

جدول (٦-١٢) درجتا الإنصهار والغليان لعدد من مركبات الرصاص العضوية

المركب	*B.p. °C/mmHg	M.p. °C/mmHg
Me ₄ Pb	110	-27.5
Et ₄ Pb	78/10	
(n-C ₃ H ₇) ₄ Pb	126/13	
(iso-C ₃ H ₇) ₄ Pb	120/14	
Ph ₄ Pb		223
(C ₆ F ₅) ₄ Pb		199
Et ₃ PbCH ₂ CH=CH ₂	86/10	
p-CH ₃ C ₆ H ₄ PbMe ₃	119/13	
Me ₂ Pb(C ₃ H ₇) ₂	72/10	
EtMePb(C ₃ H ₇)(C ₄ H ₉)	103/13	

* جميع القيم عند ضغط قدره (760 mmHg) مالم يرد خلاف ذلك.

وتستخدم مركبات الرصاص العضوية الرباعية من النوع R₄Pb لتحضير مركبات رصاص عضوية أخرى بطرق متعددة، مثل الإدخال أو إعادة الترتيب أو الأكسدة.....الخ، وفيما يلي النواتج الأساسية لهذه التفاعلات:



والنوع الثاني من المركبات هو الهيدريدات ذات الصيغة R_3PbH ، وتتصف بثبات حراري، وهي أكثر حساسية من النوع R_4Pb تجاه الضوء والهواء، ويتم تحضير هذه المركبات بعملية الإختزال:



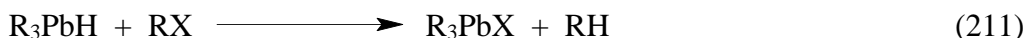
وبعملية التبادل يتكوّن إلى جانب الهيدريد Bu_3PbH مركب متعدد (بوليمر):



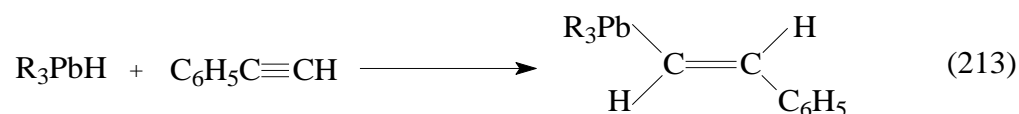
وينتج عن تفاعل هذه الهيدريدات مع عدد من الكواشف مركبات رصاص عضوية، من أمثلتها التفاعلات التالية:



X = halogen

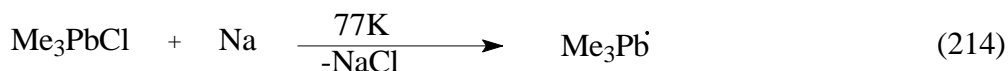


X = halogen

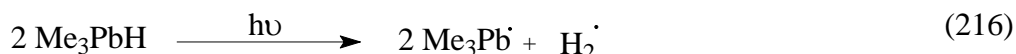
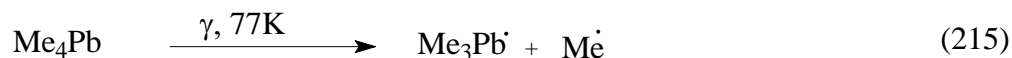


٦-٥-٣ المركبات الثنائية والثلاثية

يكون عنصر الرصاص مركباً عضومعدنياً على هيئة جذر حر، ويتكوّن الجذر الحر بعدة طرق، منها التفاعل المباشر بين الهاليد والصوديوم:



وكذلك تفاعلي التشعيع التاليين:

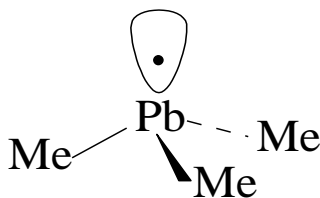


وبإتحاد الجذرين الحرين يتكوّن مركب ترتبط فيه ذرتا الرصاص ببعض:



وقد أمكن دراسة هذا الجذر عند درجة حرارة منخفضة بطيف (ESR) فتبين أن له الشكل

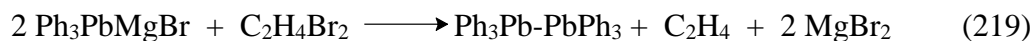
الهرمي، وهو في هذا مشابه للجذور الحرة من النوع R_3M^\cdot حيث (M = Si, Ge, Sn)



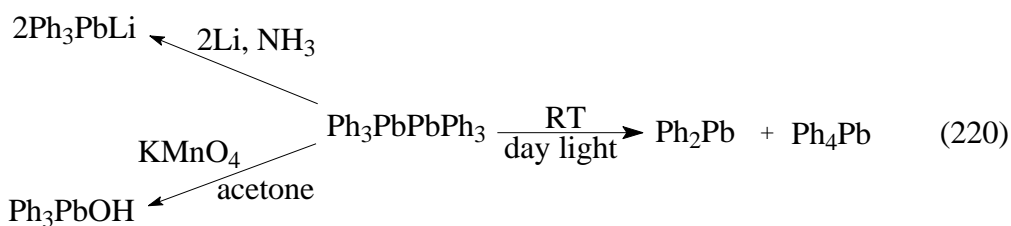
تم الحصول على المركب R_6Pb_2 من مفاعلة هاليد الرصاص مع كاشف جرينارد:



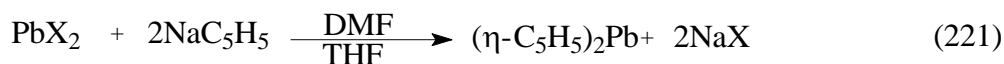
ثم مفاعلة الناتج مع $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ لتتشأ الرابطة بين ذرتي الرصاص كما يلي:



وبمفاعلة المركب $\text{Ph}_3\text{PbPbPh}_3$ مع عدد من الكواشف أمكن الحصول على مركبات رصاص عضوية أخرى، مثال ذلك:

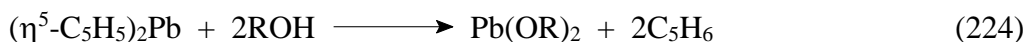
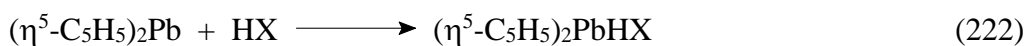


والنوع الثاني من هذه المركبات هو المركب الثنائي وينشأ عن كسر الرابطة كما في تفاعل (220)، وكذلك من مفاعلة هاليد الرصاص الثنائي مع الكاشف المناسب:

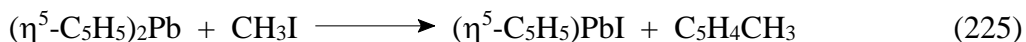


(X = Cl, OAc), DMF = dimethylformamide

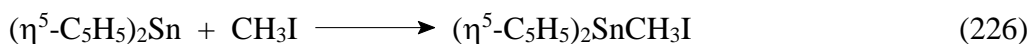
يمتاز هذا المركب بلونه الأصفر ودرجة إنصهار تساوي (138°C)، كما أنه حساس للماء والهواء، ويشبه هذا المركب نظيره مركب القصدير في التفاعلات التالية:



يختلف مركب الرصاص $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pb}$ عن مثيله مركب القصدير حيث يحصل عند تفاعل مركب الرصاص مع يوديد الميثيل عملية إستبدال للمجموعة العضوية باليود:



وعملية إضافة مع مركب القصدير العضوي:



الفصل السابع

المركبات العضوية لعناصر المجموعة

الخامسة عشر (XV)

الفصل السابع

٧- المركبات العضوية لعناصر المجموعة الخامسة عشر (XV)

٧-١ عناصر المجموعة الخامسة عشر (XV)

تضم المجموعة الخامسة عشر كلاً من العناصر (N, P, As, Sb, Bi)، وستتم دراسة هذه العناصر (عدا النيتروجين) ومركباتها العضوية، فالفسفور مثلاً يمكن الحصول عليه من إختزال صخر الفوسفات بالكربون والرمل في فرن كهربائي، ثم تقطير الفسفور الأبيض المتكوّن، وتكثيفه تحت الماء، كما يتضح من التفاعل التالي:



يذوب الفسفور الأبيض المتكوّن في كبريتيد الكربون، والبنزين، والمذيبات العضوية المماثلة، ويتصف بالسمية الشديدة، وبالنسبة للعناصر (As, Sb, Bi) فإنه يتم الحصول عليها من إختزال أكاسيدها بعنصر الكربون، أو بجزيء الهيدروجين، من ناحية أخرى تتأكسد هذه العناصر عند تسخينها في جو من الأكسجين. يختلف عنصرا الفسفور والزرنيخ عن بقية عناصر المجموعة الخامسة، فهما يكوّنان مركبات عضوية بحالتي الأكسدة الثلاثية والخماسية، ولهما تطبيقات واسعة في المجالات الحيوية، مثال ذلك كاشف ويتق Wittig، وهو مركب عضوي فسفوري صيغته $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CRR}$ يستخدم في تحضير المركبات العضوية.

يلخص الجدول (٧-١) بعضاً من خواص عناصر المجموعة الخامسة عشر.

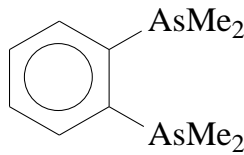
جدول (٧-١) بعض خواص عناصر المجموعة الخامسة عشر

الخاصية	N	P	As	Sb	Bi
العدد الذري	7	15	33	51	83
الترتيب الإلكتروني	[He] 2s ² 2p ³	[Ne] 3s ² 3p ³	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
درجة الإنصهار °C	-210	44.1	817	630	271
درجة الغليان °C	-195.8	280	613	1380	1560
الكثافة g/ml	0.81	1.82	5.72	6.62	9.8
طاقة التأيين k.J.mol ⁻¹	80.31	60.71	55.21	47.56	44.22
السالبية الكهربية	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
نصف القطر الذري Å	0.92	1.28	1.39	1.59	1.70
حالات الأكسدة	3, 5	3, 5	3, 5	3, 5	3, 5
طبيعة العنصر	غاز	لافلزي	شبه فلز	شبه فلز	فلز

٧-٢ المشتقات العضوية لعناصر المجموعة الخامسة عشر

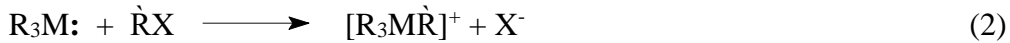
تكوّن العناصر (P, As, Sb, Bi) عدداً كبيراً من المركبات العضوية (الألكيلية والأريلية) الثلاثية ذات الصيغة R₃M، والصيغة R_nMX_{3-n} حيث (n= 1, 2)، و (X= H، و NR₂, OR, SR, halogen) المميزة بشكلها الهرمي، وكذلك الهيدريدات العضوية الثلاثية ذات الصيغ (MH₃ و RMH₂ و R₂MH)، وتوصف بأنها متطايرة، وغير ثابتة حرارياً حيث تتحلل مركبات الأنتمون والزرموث ذات الصيغة R₂MH عند درجة حرارة الغرفة أو أقل منها. أما النوع الثالث من المركبات الثلاثية فهو الذي ترتبط فيه ذرة الفلز بذرة فلز أخرى، مثال ذلك مشتقات الزرنيخ العضوية R₂AsM، و RAsM₂، و RHAsM،

ومركبات الأنتيمون العضوية مثل Bu₂SbLi، ومركبات البزموت العضوية، مثال ذلك (Ph₂BiNa). تحتوي مركبات الفسفور والزرنيخ العضوية أزواجاً إلكترونياً حرة على ذرتي (P, As) فتكون مانحة للإلكترونات أي ذات صفة قاعدية. أُستخدمت المركبات الثلاثية لتحضير الآلاف من المعقدات الإنتقالية المانحة والمستقبلة للإلكترونات، من أمثلتها معقد الزرنيخ التالي:



o-phenylenebis(dimethylarsine)

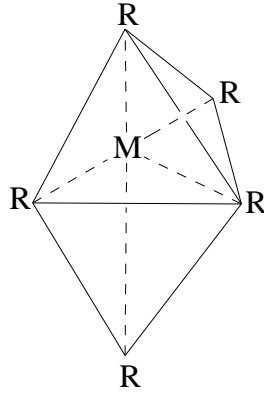
ينشأ عن تفاعل الزوج الإلكتروني الحر على الذرتين (P, As) مع الهاليد العضوي- بعملية الأكسدة بالإضافة- المعقد $[R_3MR]^+$:



وبالنسبة لمركب الفسفور العضوي تنتقل ذرة الهيدروجين المرتبطة بالأكسجين إلى ذرة الفسفور بعملية إعادة ترتيب:



عُرفت المركبات الخماسية العضوية الأريلية لعنصري (P, As) مثل Me₅M و Ph₅M منذ زمن طويل، ولهذه المركبات الشكل الهرمي، ويسهل كسر الرابطة بين ذرة الفسفور (أو الزرنيخ) وذرة الكربون لتكوين ملح الـ (-onim)، فيتيسر عندئذ إضافة مجموعة سادسة من الفينيل، وينشأ الأيون السالب (R₆M⁻) حيث (R = Me, Ph):



trigonal bipyramidal

تتكون المركبات العضوية لعنصري الأنتيمون والبيزموت بحالتي الأكسدة الثلاثية، مثال ذلك R_3M ، و R_2MX ، و RMX_2 ، والخماسية مثل (R_3MX_2, R_2SbX_3) ، وكلا النوعين مهمين للأنتيمون، وإن كانت الحالة الثلاثية أكثر أهمية للبيزموت، وتشبه مركبات الأنتيمون الثلاثية مركبات الفسفور والزرنيخ في أنها معطية للإلكترونات، وفي تكوينها لمعقدات مع العناصر الإنتقالية. أما بالنسبة للمركبات الخماسية فتكوّنها جميع العناصر الأربعة (P, As, Sb, Bi) بالصيغتين R_5M و R_nMX_{5-n} حيث $(X = \text{halogen})$ و $(n = 1, 2, 3)$. أظهرت التجارب أن مركب البيزموت الخماسي Ph_5Bi غير ثابت، ويبين الجدول (٧-٢) قيم طاقات الرابطة بين عنصر من المجموعة الخامسة عشر وعناصر أخرى:

الجدول (٧-٢) قيم طاقات الرابطة بين عنصر من المجموعة الخامسة عشر وعناصر أخرى

الرابطة	الطاقة kJ.mol^{-1}	الرابطة	الطاقة kJ.mol^{-1}
P-P	215	As-F	464
As-As	134	As-Cl	317
Ab-Sb	126	As-Br	243
Bi-Bi	105	As-I	178
P-F	490	Sb-Cl	212
P-Cl	319	Bi-Cl	278
P-Br	264	P-H	322
P-I	184	As-H	247

سيتم فيما يلي دراسة نماذج لمركبات ثلاثية وخماسية، ومعرفة تركيب، وخواص بعض هذه المركبات.

٣-٧ المركبات الثلاثية

تكوّن جميع عناصر المجموعة الخامسة عشر حالة الأكسدة الثلاثية، والملاحظ أن عدد أصناف المركبات الثلاثية ذات الصيغة R_nMX_{3-n} أقل من المركبات الخماسية ذات الصيغة (R_5M) .

تضم المركبات الثلاثية للزرنيخ مجموعة من الأنواع منها:

أ- الهيدريدات

ب- الهاليدات

ج- المركبات المحتوية على النيتروجين

د- المركبات المحتوية على الأكسجين

هـ- المركبات المحتوية على الكبريت

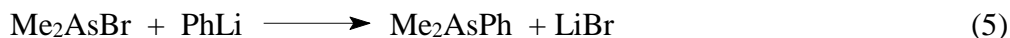
وسيتم إستعراض بعض هذه المركبات، وكيفية تحضيرها.

١-٣-٧ تحضير المركبات الثلاثية

يتم الحصول على هذه المركبات بطرق متعددة، مباشرة، وغير مباشرة، وفيما يلي أمثلة لتحضير هذه المركبات، فقد يتفاعل عنصر الزرنيخ مع هاليد الميثيل في وجود مادة حافزة هي عنصر النحاس:



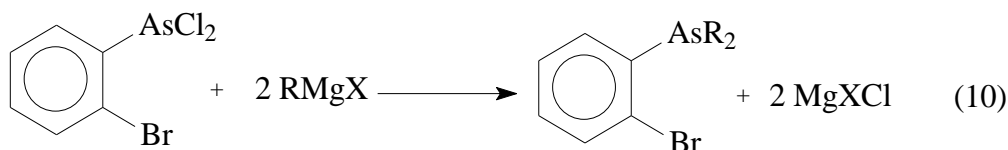
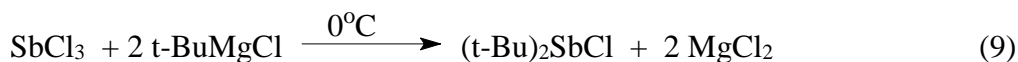
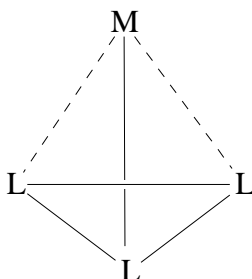
ثم يتفاعل كلا المركبين الناتجين مع PhLi ليتكوّن مركبات عضومعدنية أخرى:



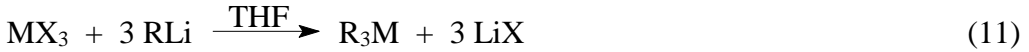
أو يتفاعل كاشف جرينارد مع هاليد الفلز فيتكوّن مجموعة من المركبات العضومعدنية أيضاً، كما توضحها المعادلات التالية:



ولهذا المركب التماثل (C_{3v}) ، والبنية التالية:

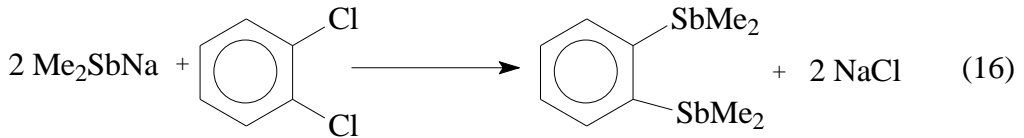
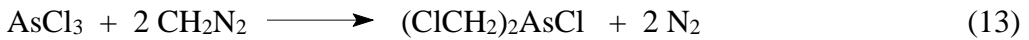
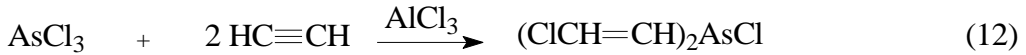


أو بمفاعلة هاليد الفلز مع مركب الليثيوم:



(M = As, Sb, Bi)

وقد تتكون المركبات الثلاثية بتفاعلات إستبدال كما في التفاعلات (12-16):

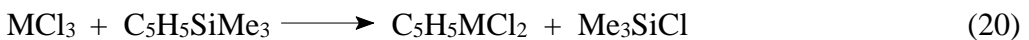
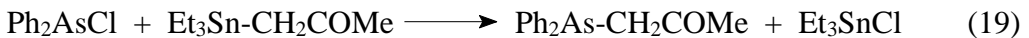


تُعد تفاعلات الإستبدال مصدراً هاماً لتحضير المركبات العضوية لتلك العناصر، فتستخدم مركبات الخارصين والزرنيق العضوية عند تعذر إستخدام كاشف جرينارد، مثال ذلك:

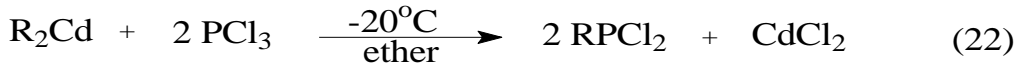


(R = 2-furyl, 2-thienyl)

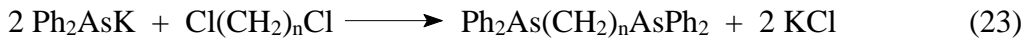
كما تستخدم مركبات القصدير، والسليكون، والرصاص، والكادميوم العضوية لغرض الإستبدال أيضاً:



(M = As, Sb)



ولعل من أمثلة تحضير تلك المركبات أيضاً، مفاعلة مركب الزرنيخ والبوتاسيوم على النحو التالي ليتكوّن المعقد المتعدد التالي:



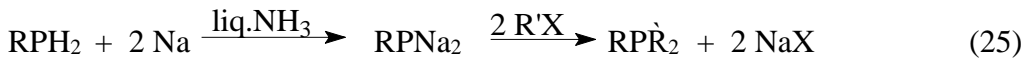
٧-٣-٢ خواص المركبات الثلاثية

سبقت الإشارة لطرق تحضير المركبات الثلاثية وذكّر نماذج لمركبات العناصر (P, As, Sb, Bi)، وفي هذا الجزء سيتم إيراد أمثلة لعدد من تفاعلات بعض المركبات العضوية لعناصر المجموعة الخامسة عشر.

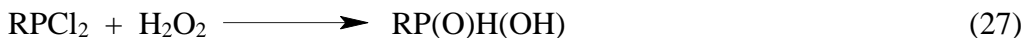
أولاً: مركبات الفسفور العضوية

ستتم دراسة مركبات الفسفور الثلاثية RPX_2 و R_2PX و R_3P (حيث X

هالوجين) مع عدة كواشف لتكوين المركبات الرئيسية التالية:

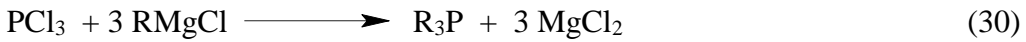


يمكن الحصول على المركبات الخماسية (نواتج رئيسة) من تفاعلات الإضافة للمركب الثلاثي (RPCl_2) :

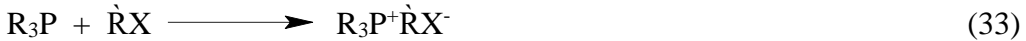




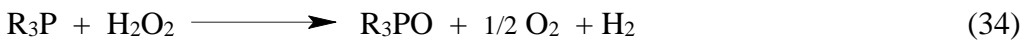
أما المركب الثلاثي R_3P فقد تم الحصول عليه من تفاعل الكلوريد PCl_3 مع كل من كاشف جرينارد وازدواج وورترز التاليين:



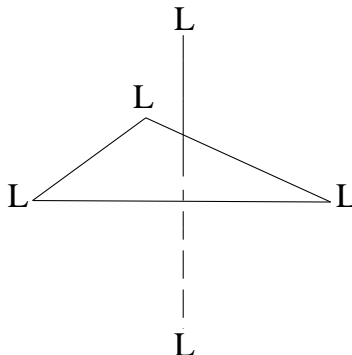
وعند تفاعل ناتج التفاعل (30) مع الهالوجين والهاليد العضوي يتكوّن المركب الخماسي:



كما يتكوّن المركب الخماسي بتفاعل الأكسدة بـ فوق أكسيد الهيدروجين:



ولهذه المركبات الناتجة التماثل (D_{3h}) والبنية التالية:



وفيما يلي ثلاثة نماذج لمركبات فسفور خماسية المجموعة العضوية:

١- Ph_5P وقد حضره ويتق سنة ١٩٤٨ وفق ما يلي:



ويتفاعل الناتج مع فينيل الليثيوم فينكوّن Ph_5P :



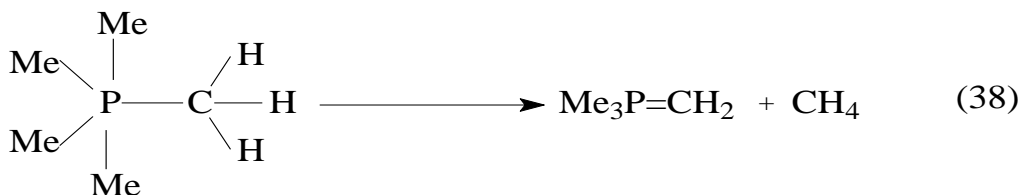
الذي يتكسر عند درجة الحرارة (24°C).

٢- خليط من المركبين $(\text{CF}_3)_3\text{PMe}_2$ و $(\text{CF}_3)_2\text{PMe}_3$

٣- المركب Me_5P

يصعب تحضير هذا المركب حيث يتفكك بالتفاعل التالي إلى الميثان وتنشأ

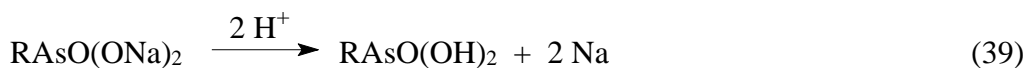
رابطة ثنائية بين الكربون والفسفور:



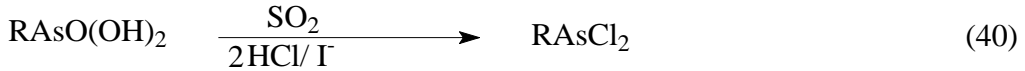
ثانياً: مركبات الزرنيخ العضوية

أوضحت دراسة مركبات الزرنيخ العضوية إمكانية تحضير المركب RAsCl_2

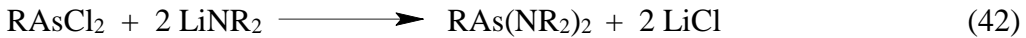
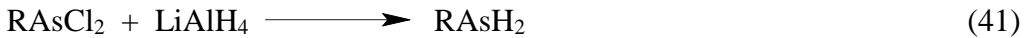
بالخطوات التالية:



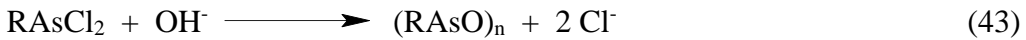
(R = alkyl)



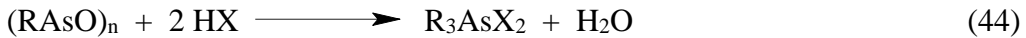
ويمكن الاستفادة من المركب RAsCl_2 للحصول على مركبات زرنيخ عضوية أخرى،
مثال ذلك:



كما أمكن الحصول على بوليمر - ناتج رئيس - بالتفاعل التالي:

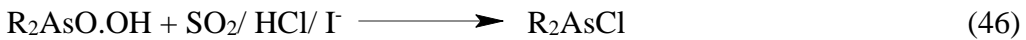


الذي بدوره يتفكك ليكوّن مركبات خماسية:



(X = halogen)

والمثال الثاني لمركبات الزرنيخ العضوية هو R_2AsCl ، وقد تم تحضيره بالتفاعل التالي:



وبالمثل أفاد تحضيره في الحصول على عدد آخر من مركبات الزرنيخ العضوية،
بالإختزال أو بالإضافة، مثال ذلك:



أما المثال الثالث فهو المركب R_3As ، وقد تم تحضيره بإستخدام كاشف جرينارد بالتفاعل
التالي:



ويتميز المركب R_3As (عندما تكون المجموعة العضوية methyl, p-tolyl) بشكله الهرمي لوجود الزوج الإلكتروني الحر في هذه الحالة التأكسدية، كما أنه أضعف قاعدية من الأمينات، ويتفاعل مع الأحماض مثل HCl مكوناً المعقد $[\text{R}_3\text{AsH}]^+\text{Cl}^-$:



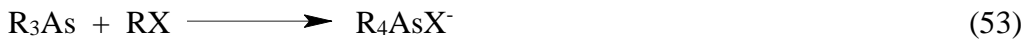
وتسهل أكسدة المركب الثلاثي بمواد مؤكسدة مثل H_2O_2 و SeO_2 و KMnO_4 إلى الأكسيد، مثال ذلك:



وعند أكسدته بالهواء يحصل كسر لإحدى مجموعات R فيتكوّن الحمض $\text{R}_2\text{As(O)OH}$:



كما تحصل تفاعلات أكسدة (54-58) عند تفاعل المركب R_3As مع عدد من الكواشف:

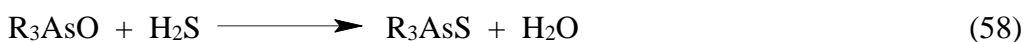


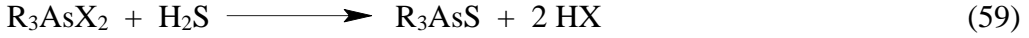
وبتفاعل الناتج مع مركب الليثيوم يتكوّن المركب الخماسي R_5As :



(X = halogen)

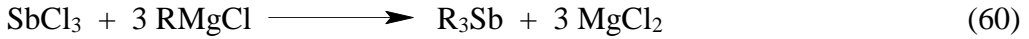
من ناحية أخرى فقد أمكن الحصول على مركب R_3AsS بإستخدام كبريتيد الهيدروجين كما يتضح من التفاعلين التاليين:



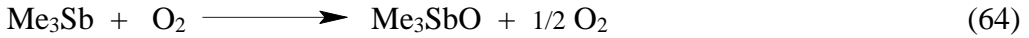
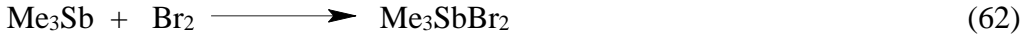


ثالثاً: مركبات الأنتمون العضوية

يعود تاريخ الحصول على أول مركب أنتمون عضوي إلى سنة ١٨٥٠، وإزدادت أهمية مركبات الأنتمون العضوية بعد إستخدامها في المجالات الطبية، وقد تم تحضير أول مركب للأنتمون الثلاثي R_3Sb من الكلة جرينارد:



وأوضحت الدراسات التي أجريت على المركب R_3Sb إمكانية تكوين المركب الخماسي بعدد من التفاعلات، مثال ذلك:

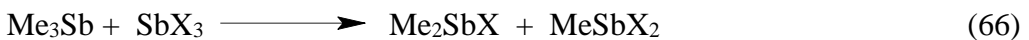


كما أوضحت تلك الدراسات حصول عدد من تفاعلات الإستبدال (66-68) لتكوين مركبات أنتمون عضوية ثلاثية أخرى، فيتفاعل المركب Me_3Sb مع B_2H_6 ويكون الناتج هو $Me_3Sb.BH_3$ ، كما يتفاعل مع عنصرى الليثيوم والصوديوم فيحصل كسر لإحدى المجموعات العضوية، وينتج ما يلي:



(M = Li, Na)

ويتفاعل الناتج مع هاليد الأنتمون فيتكوّن خليط من مركبين هما:



وأمكن بإختزال الهاليد Me_2SbX الحصول على الهيدريد Me_2SbH بالتفاعل التالي:



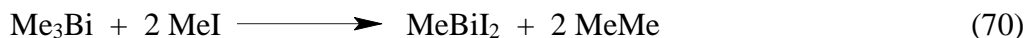
رابعاً: مركبات البزموت العضوية

يعتبر عنصر البزموت الأكثر صفة فلزية مقارنة ببقية عناصر المجموعة الخامسة عشر كما يتضح من جدول ٧-١، وتوصف الرابطة بين ذرتي الكربون والبزموت بأنها أقل ثباتاً حرارياً، وأكثر قابلية للكسر، ولعل هذا ما يميز مركبات البزموت العضوية عن مثيلاتها لعنصري الزرنيخ والأنتيمون. إلى جانب السمية الشديدة. يعود تحضير أول مركب بزموت عضوي ثلاثي إلى سنة ١٨٥٠ من مفاعلة يوديد الإيثيل وسبيكة من البزموت:

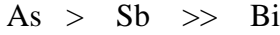


وتستخدم مركبات الليثيوم والصوديوم، وكاشف جرينارد لتحضير تلك المركبات ومشتقاتها.

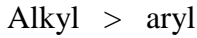
تتفاعل مركبات الألمونيوم العضوية مع أكسيد البزموت Bi_2O_3 ليتكوّن المركب العضوي الثلاثي $(\text{R}_n\text{BiX}_{3-n})$. يتصف المركب Me_3Bi بأنه يشتعل بسرعة، ويتفاعل مع الهالوجينات، ويوديد الميثيل فتتكسر الرابطة بين البزموت والمجموعة العضوية، وتستبدل المجموعة Me بذرة (Br) :



وبينت الدراسات التي أُجريت على فعالية إضافة الهاليد RX إلى المركب R_3M حيث $(\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ أن ترتيبها للعنصر M على النحو التالي:



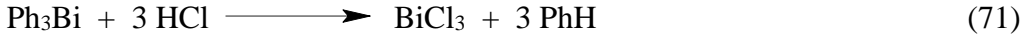
وأنه للمجموعتين العضويتين (R, R') :



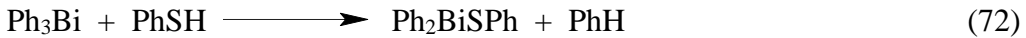
أما بالنسبة للهالوجين فإنه:



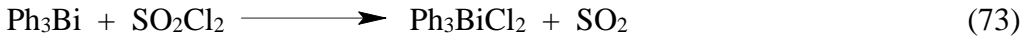
يتفاعل المركب الثلاثي Ph_3Bi مع كلوريد الهيدروجين فيكون الناتج هو:



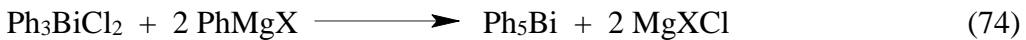
كما تحصل عملية إستبدال عند تفاعل المركب Ph_3Bi مع كل من PhSH و SO_2Cl_2 على النحو التالي:



ويتفاعل الناتج مع المزيد من PhSH ليتكوّن المركب الثلاثي $(\text{PhS})_3\text{Bi}$ ، وأخيراً يتفاعل Ph_3Bi مع SO_2Cl_2 فيتكوّن الهاليد $(\text{Ph}_3\text{BiCl}_2)$:

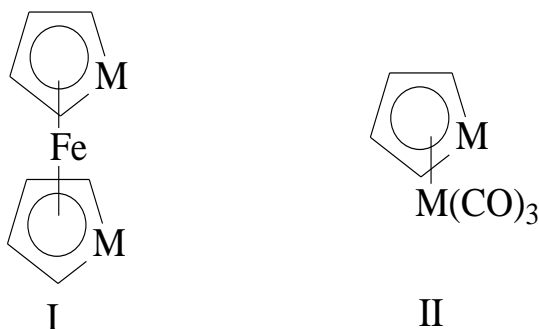


ثم يتفاعل الناتج مع كاشف جرينارد فيتكوّن المركب الخماسي:



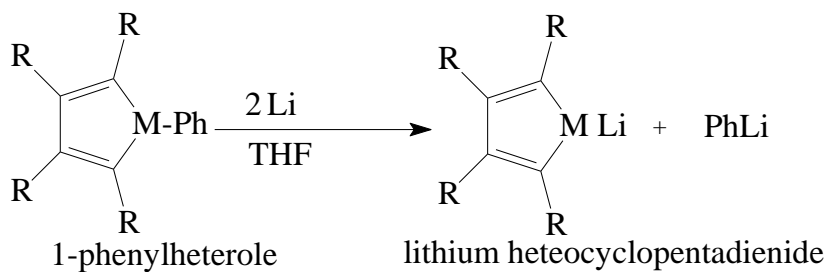
٧-٤ المشتقات العضوية غير المتجانسة لعناصر المجموعة الخامسة عشر

أوضحت الدراسات التي أُجريت على مشتقات ثنائي الفروسين غير المتجانس للمجموعة الخامسة عشر لعناصر (As, Sb, Bi) تشابه هذه المشتقات مع مركبات البنزين غير المتجانسة، وأكدت أهمية الربط من النوع $(p-p)\pi$ بين الكربون والعناصر الثقيلة، كما لاحظت تلك الدراسة تميز مركبات الزرنيخ الأروماتية (arsabenzene) بالثبات مقارنة بمثيلاتها مركبات الأنتمون واليزموث، وفيما يلي نماذج لهذه المركبات مع الإشارة لتحضيرها، وبعض ما يميزها من خواص كيميائية:

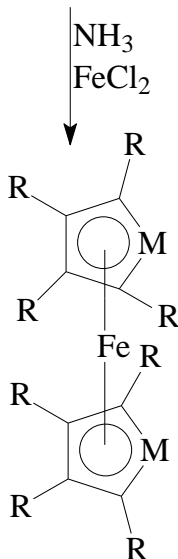


٧-٤-١ تحضير المشتقات غير المتجانسة

أمكن تحضير المركب (I) من مفاعلة الليثيوم مع 1-phenylheteroles في مذيب هو رباعي هيدروفيوران (THF)، ومعاملة المحلول الناتج بالمزيد من النشادر لإزالة فينيل الليثيوم، ثم يضاف كلوريد الحديد فيتكوّن الناتج النهائي بنسبة تتراوح بين (30-70%)، كما يتضح من التفاعلين التاليين:



M = P, As, Sb, Bi



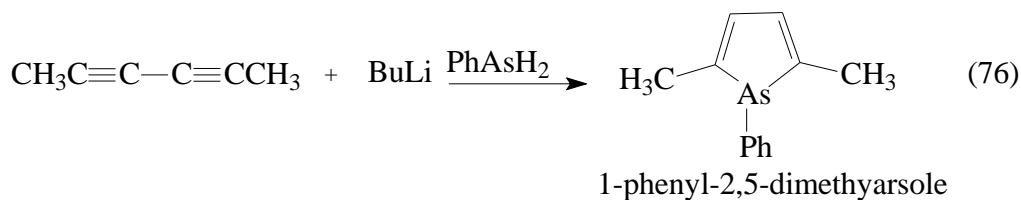
(75)

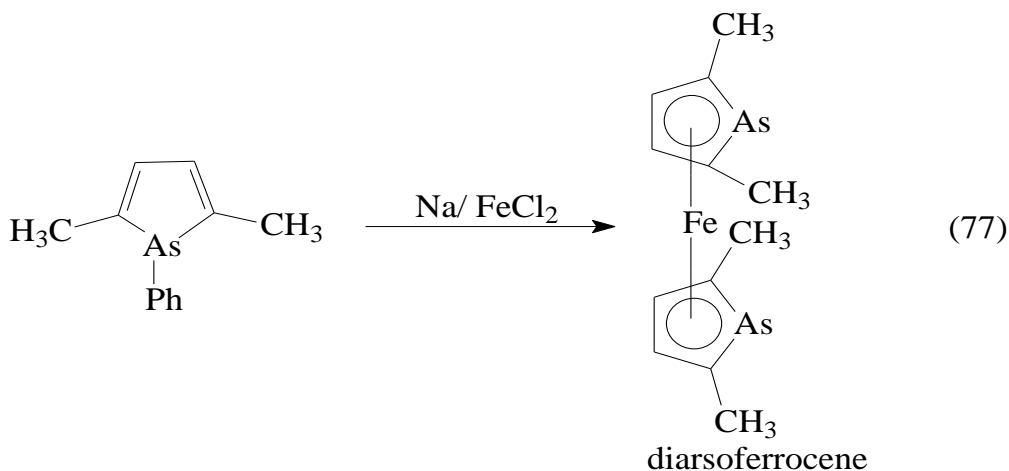
1,1'-diheteoferrocene

30-70%

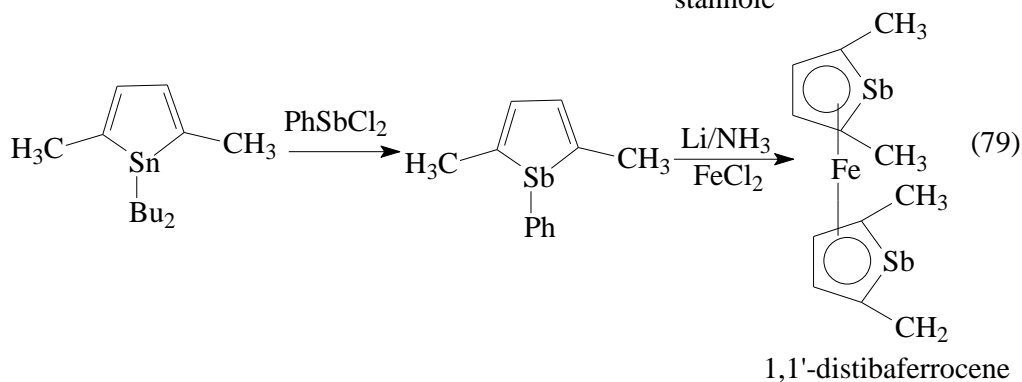
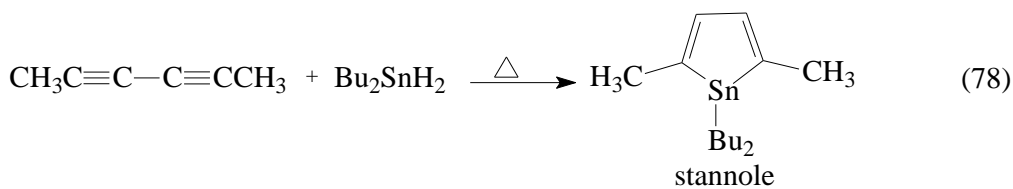
I

والمثال الآخر لمركب مشابه، ما تم تحضيره بمفاعلة المركب
1-phenyl-2,5-dimethylarsole مع بيوتيل الليثيوم كما في التفاعلين التاليين:

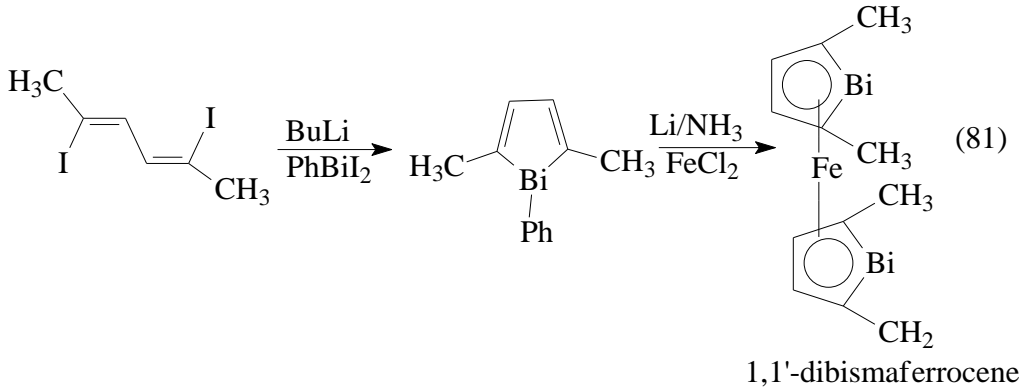
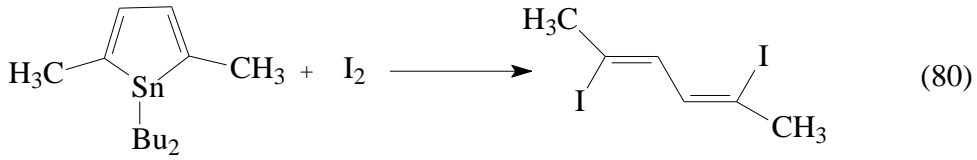




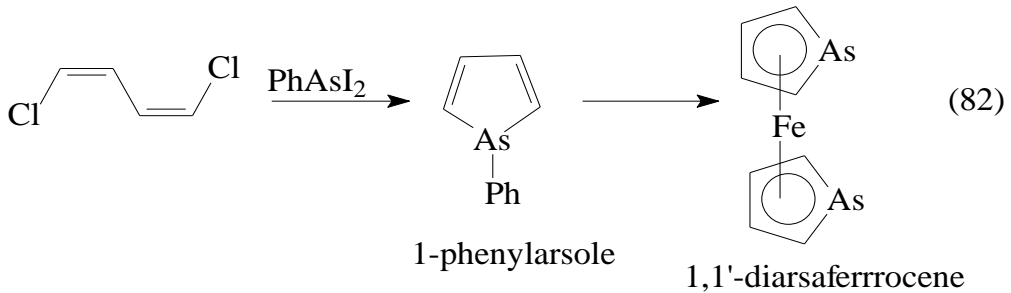
كما أمكن تحضير مركبات الأنتمون والبيزموث المماثلة بإستخدام مركبات القصدير العضوية مع ملاحظة ضآلة الناتج من مركب القصدير الوسطي المتكوّن بهذه الطريقة الذي لا تزيد نسبته عن (15%):



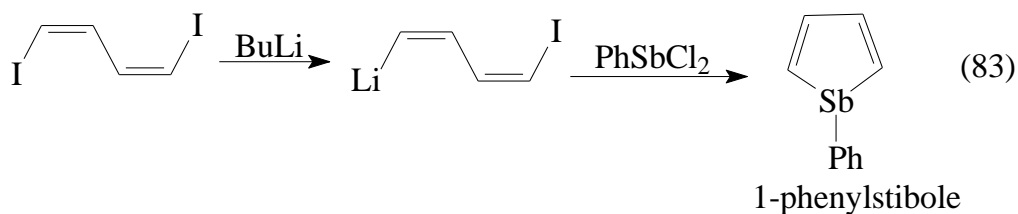
وللحصول على مركب البيزموث المماثل تتبّع الخطوات التالية:



يتم أيضاً الحصول على مركب الزرنيخ الناتج عن التفاعل (75) بنسبة جيدة عند إتباع الخطوات التالية التي سرعان ما يتكوّن فيها الناتج النهائي:

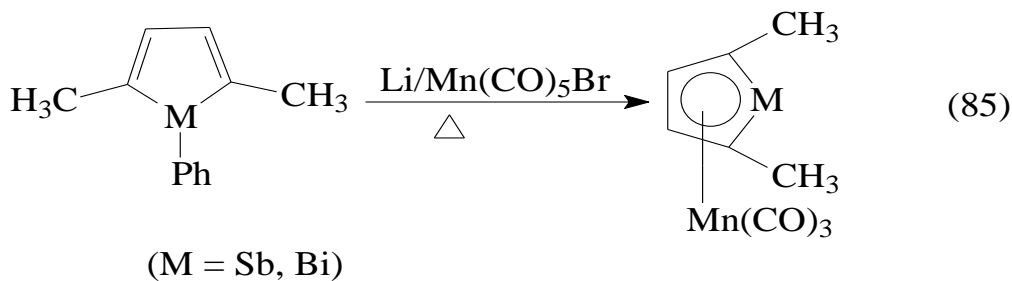
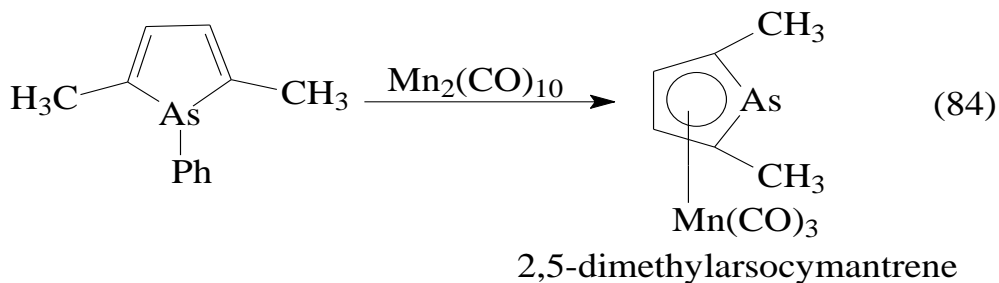


وللحصول على مركب الأنتمون المماثل يستخدم الكاشف PhPLi_2 ، فيتكوّن مركب الأنتمون وفق الخطوات التالية:



يتكوّن الناتج النهائي بطريقة مماثلة لتلك التي حُضر فيها مركبا الأنتمون والبزموت (تفاعل رقم 79).

والنموذج الثاني من المركبات أمكن تحضيره بطرق عدة إعتماًداً على المادة الأولية المستخدمة (فلز المجموعة الخامسة عشر)، كما يتضح من التفاعلين التاليين:

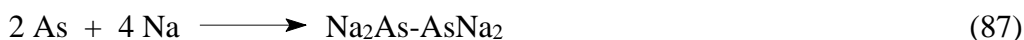


٥-٧ المركبات ذات الرابطة (M-M)

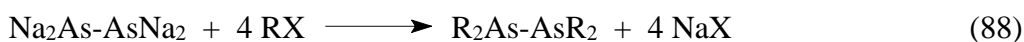
أوضحت الدراسات التي أجريت على عناصر المجموعة الخامسة عشر ومركباتها تكوّن رابطة بين ذرتين متماثلتين من العناصر، وضعف هذه الرابطة في المركبات المتسلسلة والحلقية، كما يتضح من قيم تلك الرابطة بوحدة الكيلوجول:

$$(P-P = 201, \quad As-As = 146, \quad Sb-Sb = 120)$$

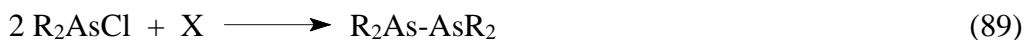
ولعل من المناسب البدء بكيفية تحضير هذه المركبات:



يتم إستبدال ذرات الصوديوم بالتفاعل التالي:

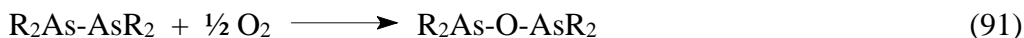


(R = alkyl, aryl)



(X = Hg, Zn, R₂AsH)

ويحصل للمركب المحتوي على ذرتي زرنيخ أن يتفاعل مع الأكسجين والكبريت بتفاعل إدخال، مثال ذلك:



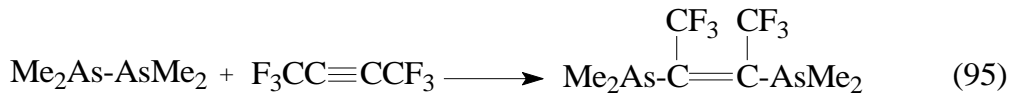
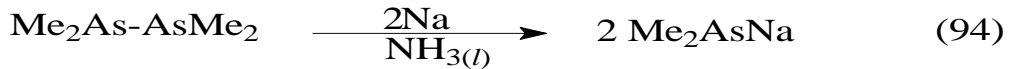
ومما يؤكد ضعف الرابطة بين ذرتي الزرنيخ أنها تنكسر عند مفاعلة المركب مع الهالوجين:



ثم يتفاعل الناتج مع الهالوجين ليتكوّن المركب الخماسي:



كما يسهل كسر الرابطة بين ذرتي الزرنيخ عند تفاعل المركب Me_4As_2 مع الصوديوم ومع $(\text{CF}_3\text{C} \equiv \text{CCF}_3)$ ، كما يتضح من التفاعلين التاليين:

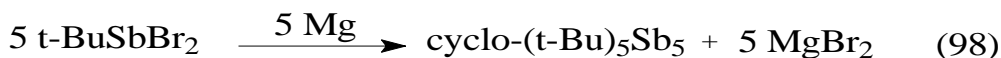
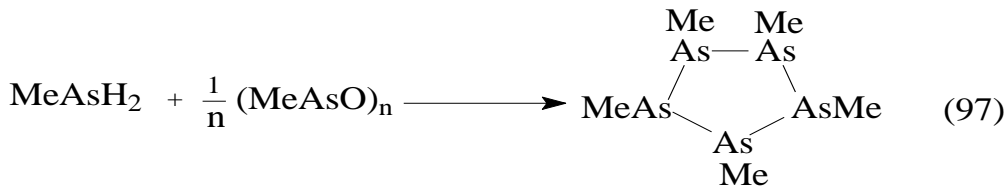


من ناحية أخرى فقد سبق للعالم بانيث Paneth سنة (١٩٣٤) أن حضّر أول مركب أنتمون محتوٍ على ذرتي بزموت (Me_4Sb_2) يتميز بأنه صلب غير ثابت، إذ يتفكك عند درجة حرارة الغرفة في وعاء مغلق، أما مركب البزموت Ph_4Bi_2 فقد استطاع كلادييرازو Calderazzo سنة (١٩٨٣) تحضيره من التفاعل التالي:



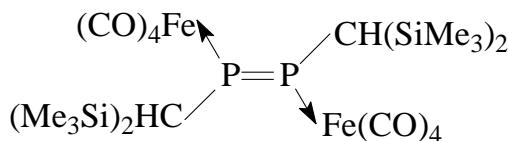
وهو أكثر ثباتاً من مركب الأنتمون المماثل حيث يتفكك عند الدرجة (100°C) .

والنوع الآخر من المركبات المحتوية على رابطة بين ذرتين متماثلتين هو المركبات المتسلسلة، من أمثلتها ما يلي:



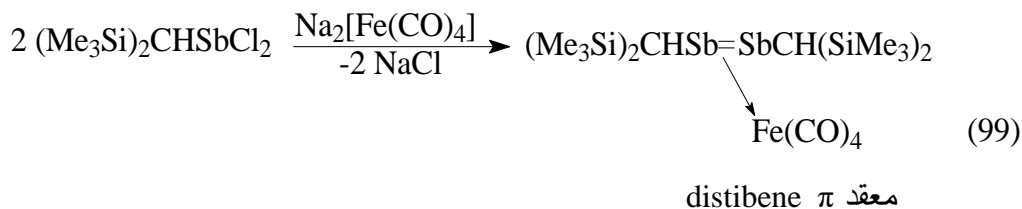
٦-٧ المركبات ذات الرابطة الثنائية (M=M) أو (M=C)

تتكون رابطة ثنائية من النوع ($P_\pi - P_\pi$) بين ذرتي فلز المجموعة الخامسة عشر المتماثلتين، وهذه الرابطة مشابهة لما ينشأ بين ذرتي النيتروجين في مركبات الأزو ($RN=NR$)، ومن أمثلة هذه المركبات مركب الفسفور PhP=PPh الذي حَصَّره يوشيفيجي Yoshifuji سنة (١٩٨١)، وكذلك معقد باور Power الذي حَصَّره سنة (١٩٨٣)، وفيه يرتبط المركب $\text{Fe}(\text{CO})_4$ بذرتي الفسفور برابطة سيجما (σ):

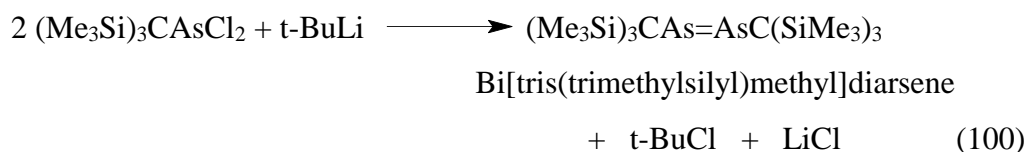


معقد σ diphosphene

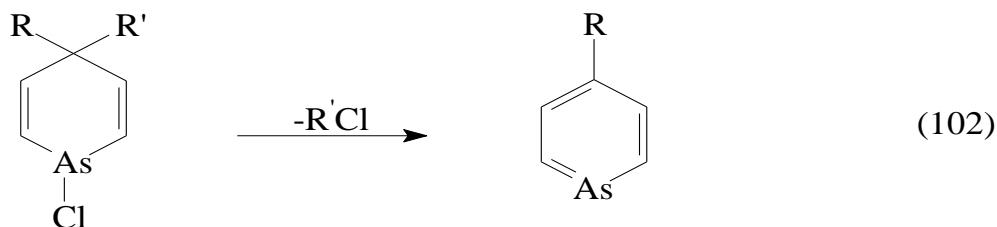
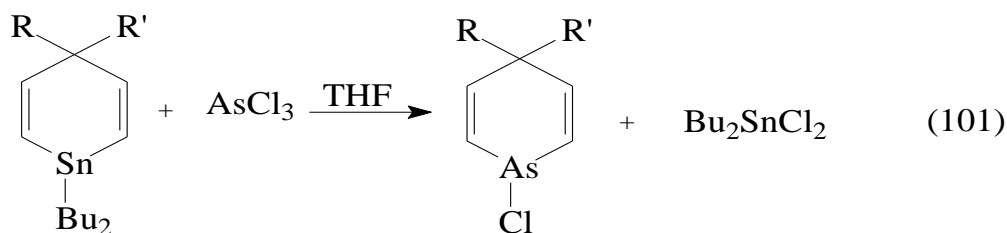
وقد تمكَّن كاولي (Cowley) سنة (١٩٨٥) من تحضير معقدي الأنتمون والزرنيخ، فحصل على معقد الأنتمون المماثل بالتفاعل التالي:



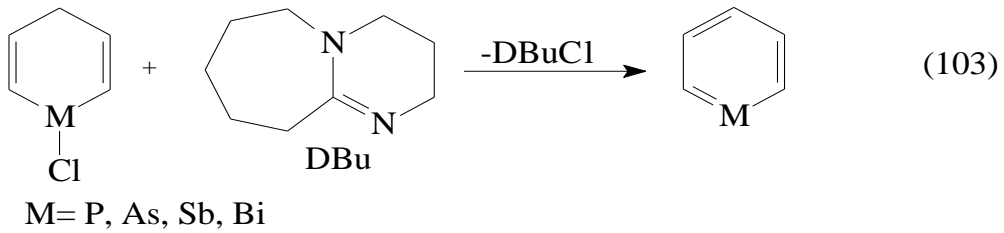
أما معقد الزرنيخ فتم تحضيره من التفاعل التالي:



تتشأ رابطة مماثلة بين الكربون وإحدى ذرات المجموعة الخامسة عشر، وتتنوع الأمثلة، ويمكن الإكتفاء ببعض التفاعلات لتحضير هذه المركبات، من الأمثلة مثلاً ما يلي:



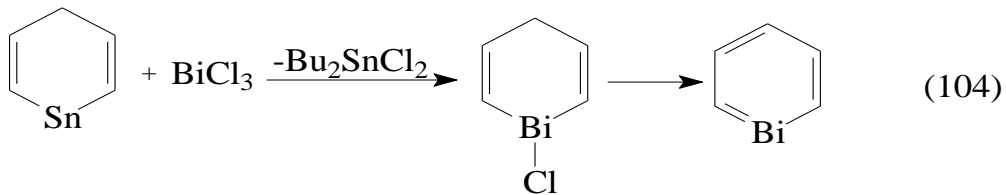
كما تمكّن أشي Ashe سنة (١٩٧١) من تحضير المركبات التالية:



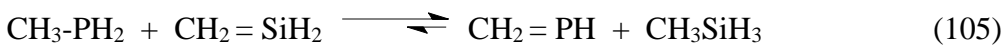
يستخدم المركب DBu لغرض إزالة البروتونات، ويسمى المركب حسب نوع الذرة (M= P, As, Sb, Bi) كما يلي:

phosphabenzene, arsabenzene, stibabenzene, bismabenzene

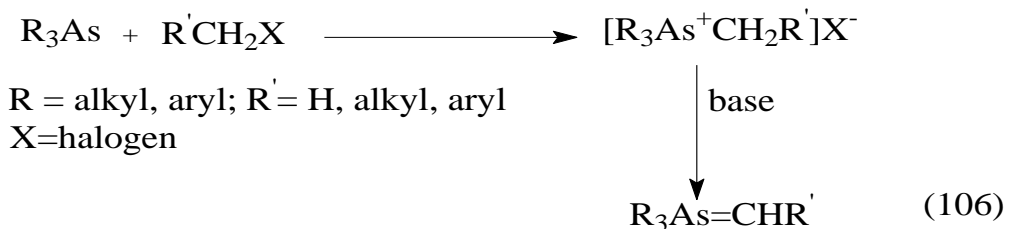
وقد أمكن تحضير مركب البزموث العضوي بطريقة أخرى من التفاعل التالي:



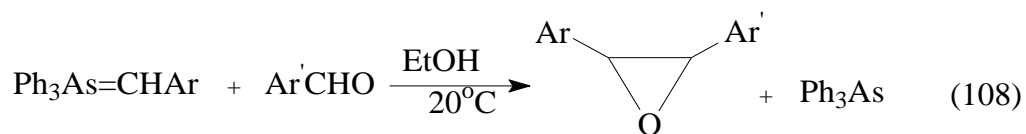
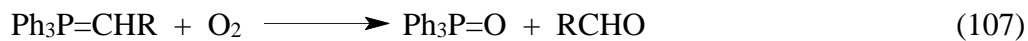
ومن التفاعلات أيضاً تفاعل باردن Barden لتحضير مركب الفسفور (١٩٨٧):



وكذلك التفاعل:



ويُستدل على فعالية هذه المركبات من تفاعلها مع المواد الأخرى، مثال ذلك:



الفصل الثامن

موضوعات متنوعة

الفصل الثامن

٨ - موضوعات متنوعة

٨-١ المركبات العضوية لعناصر المجموعة السادسة عشر (XVI)

٨-١-١ عناصر المجموعة السادسة عشر (XVI)

تضم المجموعة السادسة عشر عناصر الكبريت، والسليسيوم، والتريوم، والبولونيوم، وستقتصر الدراسة هنا على عنصري السليسيوم والتريوم اللذين يمكن تصنيف مركباتهما العضوية بأنها عضومعدنية، والترتيب الإلكتروني للعناصر هو $(ns^2 np^4)$ ، وللعناصر النبيلة هو $(ns^2 np^6)$ فلا غرو أن تكون الصفة اللافلزية هي الغالبة لتلك العناصر. تزداد الصفة الفلزية من الأعلى إلى الأسفل في المجموعة السادسة عشر.

يعود إكتشاف عنصر التريوم إلى سنة ١٧٨٢ عندما تمكن ملر فون روشنستين Müller Von Ruchenstein من فصله وكان المظنون أنذاك أن ما تم الحصول عليه هو سبيكة من عنصري الأنتمون والبزموت ليس إلا. أما عنصر السليسيوم فلم يكتشف إلا في سنة ١٨١٧ من قبل العالمين قان (Ghan) وبرزليوس (Berzelius) اللذين لاحظا أنه مشابه في خواصه الكيميائية لعنصر التريوم، ويختلف عنصر البولونيوم عنهما في كونه غير ثابت، وقد اكتشفته السيدة كوري (Curri) سنة (١٨٩٨) عند دراستها للمواد المشعة، ويوضح الجدول (٨-١) بعض الخواص الطبيعية لعناصر المجموعة السادسة عشر التي تتصف إجمالاً بندرة وجودها في القشرة الأرضية، كما يوضح أن إنخفاض السالبية الكهربائية للعناصر من Se إلى Po يقلل الصفة الأيونية للرابطة بين أي من هذه العناصر وذرة الكربون في مركباتها.

جدول (٨-١) بعض خواص عناصر المجموعة السادسة عشر

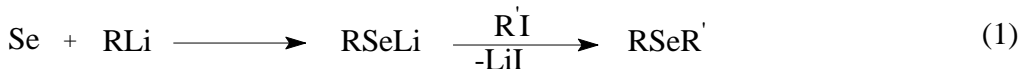
Po	Te	Se	S	الخاصية
84	52	34	16	العدد الذري
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Ne] 3s ² 3p ⁴	الترتيب الإلكتروني
245	449	220.5	119	درجة الإنصهار °C
962	1390	685	444.6	درجة الغليان °C
	49.71	53.78	57.12	طاقة التأين k.J.mol ⁻¹
2.0	2.1	2.4	2.5	السالبية الكهربية
1.76	1.60	1.40	1.27	نصف القطر الذري Å
9.2	6.24	4.79	2.07	الكثافة g/ml

٨-١-٢ المشتقات العضوية لعنصري السلينيوم والتلريوم

يعد عنصر السلينيوم أكثر ميلاً من عنصر التلريوم لتكوين مركبات عضوية بحالة الأكسدة الثنائية مثل R₂Se أو RSeX (إضافة للرباعية مثل R₄Se)، وهناك أوجه شبه بين مركبات السلينيوم ومركبات الكبريت في كثير من الخواص الكيميائية والطبيعية، والملاحظ أن المركب الثنائي RSeH أكثر حمضية من نظيره مركب الكبريت RSH، وأن الأيون RSe⁻ أكثر نيكولوفيلية من نظيره (RS⁻). ويجدر الإشارة هنا إلى أن المركبين R₂Se و R₂Se₂ يلعبان دوراً هاماً في تحضير مركبات السلينيوم العضوية كما يتضح من التفاعلات (1-3) التي تُبين طرق تحضير هذين المركبين، ثم تفاعلها مع بعض الكواشف بهدف الحصول على مركبات عضومعدنية أخرى:

١- الطريقة الأولى: تفاعل إضافة وإستبدال

يضاف عنصر السلينيوم الحر إلى ألكيل الليثيوم، ثم يتفاعل الناتج مع يوديد الألكيل:



٢- الطريقة الثانية: تفاعل الهاليد العضوي مع ثنائي الصوديوم - سيليوم:



ويتم الحصول على مركب السليوم الرباعي مع ثنائي الصوديوم - سيليوم:



٣- الطريقة الثالثة: كسر الرابطة بين ذرتي السليوم والصوديوم

من أمثلة ذلك التفاعلات (4, 5):



٤- الطريقة الرابعة: كسر الرابطة بين ذرتي السليوم



وينتج عن مفاعلة RSeBr مع المركب RLi، وهو الناتج الرئيس للتفاعل رقم (1):

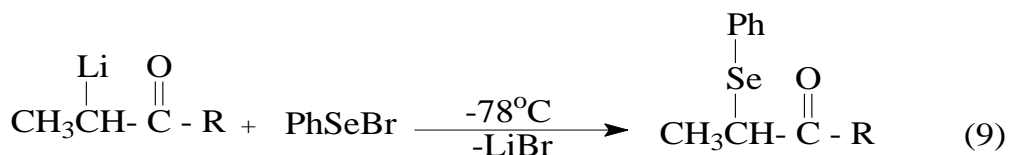


ومن نماذج المركبات العضوية (غير المشبعة) لعنصر السليوم مركب

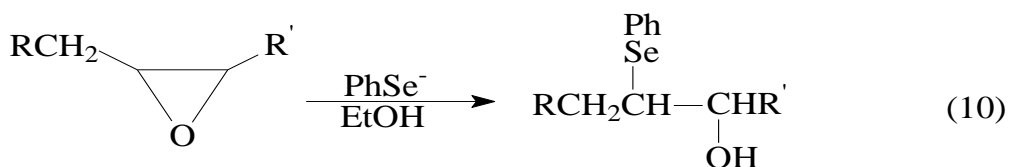
(β-ketoselenium)



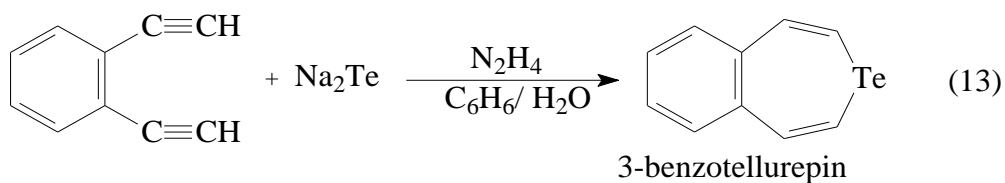
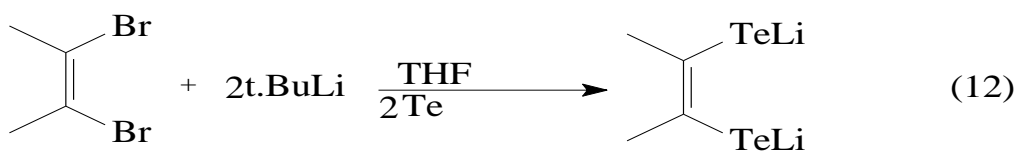
(R=H, alkyl, aryl)



كما يمكن تحويل مركب الإيبوكسيدات إلى الأليل (allyl):



أما مركبات التلريوم العضوية فقد أمكن تحضيرها بالتفاعلات التالية:



٨-٢ المركبات التي ترتبط فيها ذرة الفلز بذرة النيتروجين

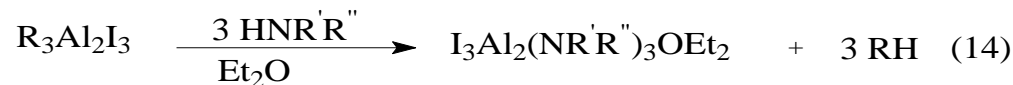
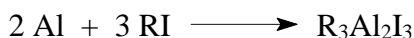
من المتفق عليه أن مصطلح المركب العضومعدني يُطلق على المركب الذي ترتبط فيه ذرتا الكربون والفلز*، ولكن هناك من يرى تصنيف المركبات التي ترتبط فيها ذرة الفلز M بذرة النيتروجين ضمن هذا النوع من المركبات، ولا يخفى على فطنة القارئ تعذر الإحاطة بتفاصيل موضوع كهذا في أحد فصول هذا الكتاب، فلعل إيراد أمثلة لهذه المركبات، ومعرفة كيفية تحضيرها، وبعض تفاعلاتها توضح ولو جزء بسيط من الصورة. يمكن- اعتماداً على نوع العنصر الفلزي- تقسيم هذه المركبات إلى نوعين هما مركبات المجموعات الرئيسية ومركبات العناصر الإنتقالية. سيتم التطرق هنا لعدد من مركبات المجموعتين الثالثة عشر والخامسة عشر فقط.

٨-٢-١ تحضير وفعالية مركبات المجموعة الثالثة عشر

تضم هذه القائمة مركبات الألمونيوم، والجاليوم، والإنديوم، ويعرف الكثير من هذه المركبات.

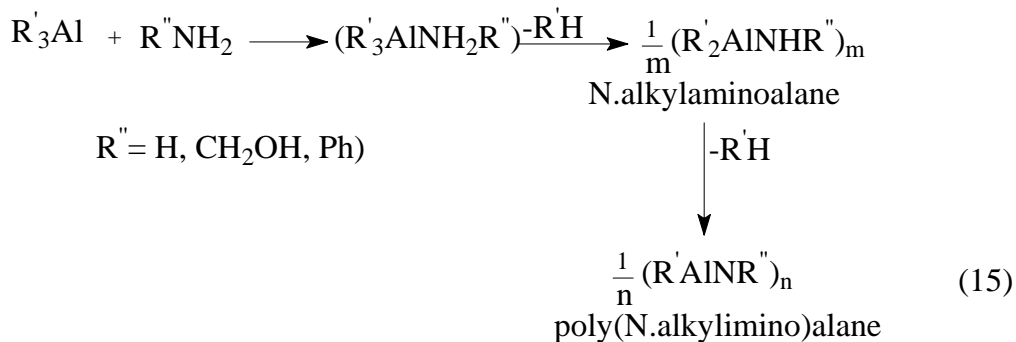
أولاً: مركبات الألمونيوم

يعود تاريخ معرفة مركبات الألمونيوم إلى منتصف القرن الماضي عندما حُضِر المعقد $I_3Al_2(NR'R'')_3OEt_2$ بإتباع الخطوتين التاليتين:



* أنظر الفصل الأول لمزيد من الإيضاح.

وتعد طريقة إزاحة الألكان من الأمونيا أو من مركب (R_3NH_2R') إحدى أهم طرق التحضير للبوليمرات، كما يتضح من التفاعل التالي:



وقد لوحظ أنه بإزاحة الهيدروجين ينتج نفس النوع من المركبات (amino-alanes)، مثال ذلك:



وقد تمكن رَّ ف (Ruff) بإزاحة الملح من تحضير هذه المركبات أيضاً، مثال ذلك:

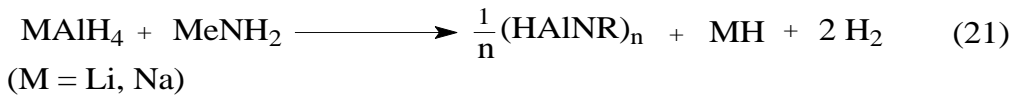


كما تمكَّن أيضاً من تحضير مركبات كل من البورون، والأمونيوم بتفاعل التبادل التالي:

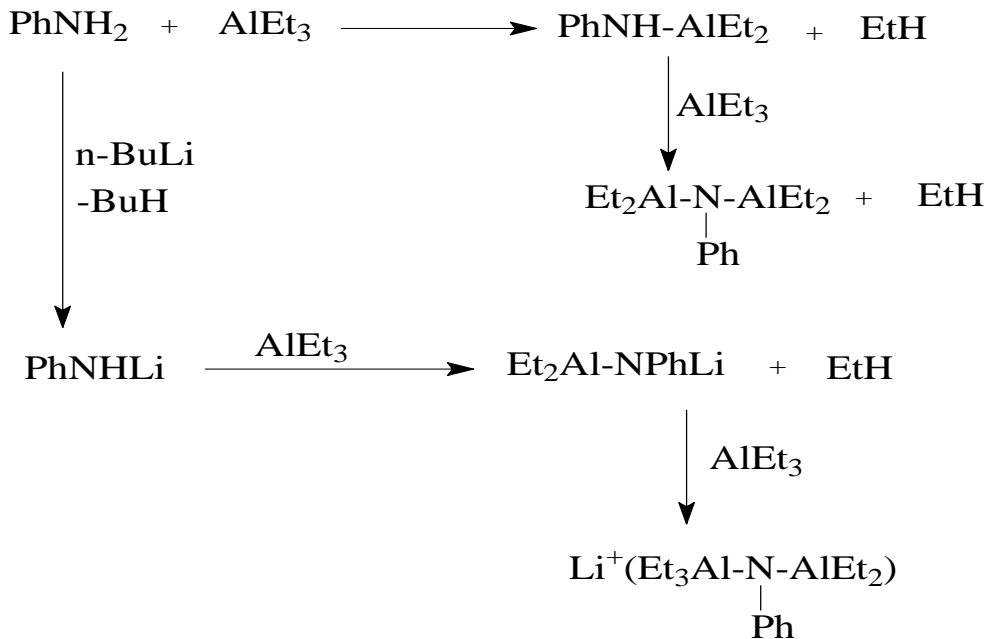


وفيما يلي مجموعة أخرى من التفاعلات لتحضير مركبات المونيوم ترتبط فيها ذرة الفلز بالنيتروجين بإستخدام الأمينات، مثال ذلك:





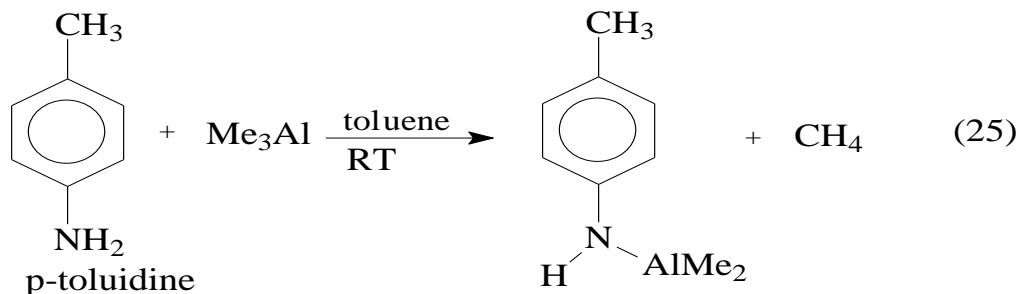
ومن الأمثلة الأخرى، التفاعلات التالية لتحضير مواد حافزة لبلمرة الأستيالدهيد:



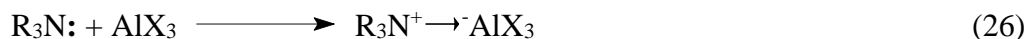
من ناحية أخرى يتفاعل العنصر الحر مع الأمين فيكون الناتج مركباً متعددًا، التفاعلات
:(22-24)



وعندما تفاعل ثلاثي ميثيل الألمونيوم مع الباربا تولدين كان الناتج هو:

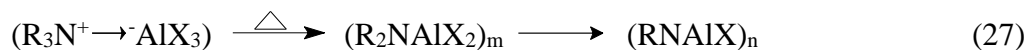


وعند درجة حرارة منخفضة، فإن الهاليد AlX_3 يتفاعل مع R_3N بنسبة (1:1) لتحصل عملية إضافة، ويكون الناتج هو:



(X = halogen, aryl)

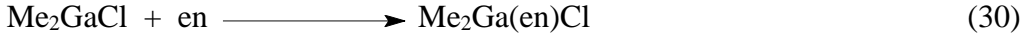
وبتسخين ناتج التفاعل (26) تكوّن مركب متعدد، تفاعل (27):



يتم الحصول على مركبات الجاليوم- النيتروجين بطرق مختلفة، من هذه الطرق ما توصل إليه كروس (Kraus)، وتوندير (Toonder) سنة (١٩٣٣) عندما حَضَّرَ المركب $\text{Me}_3\text{GaCl} \cdot 2\text{NH}_3$ بالتفاعلين التاليين:

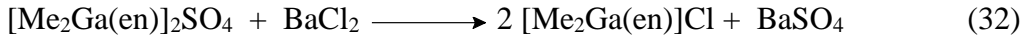


وتم التعرف على تركيب هذا المركب فيما بعد، ومن الطرق أيضاً تكوين معقد الإيثيلين ثنائي الأمين للجاليوم:



(en = المجموعة العضوية)

ووجد أن الناتج يتفاعل مع كبريتات الفضة ليكون معقد الكبريتات:



من معقدات الجاليوم أيضاً، المعقد $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ الذي لاحظ باري (Parry) وآخرون أنه يتفاعل مع المركب KBH_4 فيتكوّن معقد آخر للجاليوم والبورون على النحو التالي:

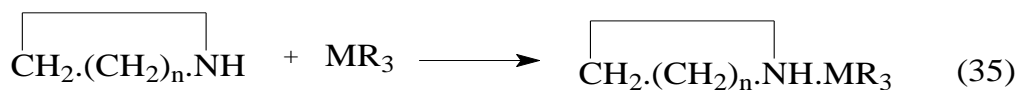


وعند المقارنة بين مركبات الألمونيوم والجاليوم من النوع $\text{R}_2\text{MCl} \cdot 2\text{NH}_3$ حيث $(\text{M} = \text{Me}, \text{Et})$ ، يلاحظ تشابه مركبي الألمونيوم $\text{Et}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ، $\text{Me}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NH}_3$ مع بعضهما وإختلافهما عن مركب الجاليوم ذي الصيغة $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. تعد مركبات الجاليوم أقل فعالية تجاه الرطوبة والهواء من مركبات الألمونيوم، كما أنها أقل ثباتاً منها في غياب الرطوبة والهواء بدليل حفظ مركب الألمونيوم $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ في أنابيب مغلقة لستة أشهر دون تغير، وسرعة تحول مركب الجاليوم $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ كلياً إلى ملح الألمونيوم والمركب $(\text{Me}_2\text{GaNH}_2)_2$ وفق التفاعل التالي:



وقد تمكن توفاس* من تحضير مركبات أخرى للألمونيوم، والإنديوم بالتفاعل التالي:

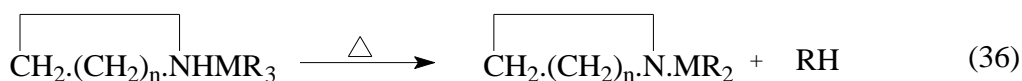
* مرجع رقم (١١٧).



(M= Al, Ga, In)

(R= Me, i-Bu)

وبتحلل الناتج بتأثير الحرارة يُزاح جزيء من الألكان ليتكوّن المعقد:



تتم الإزاحة عند درجة حرارة الغرفة عندما تكون (M = Al) و (R = Me, i-Bu)، وتتأثر الإزاحة بنوع العنصر الفلزي (M)، وحيث أن السالبية الكهربية للعناصر الثلاثة هي:

Al (1.61), Ga (1.81), In (1.78)

فإن الملاحظ أن مركبي الألمونيوم والإنديوم يزيحان - ببطء - الألكان عند درجة حرارة الغرفة بينما يحتاج مركب الجاليوم للتسخين إلى (110°C) لتتم الإزاحة (معادلة 36). يحتاج النظير من مشتقات البورون لرفع درجة الحرارة إلى (180°C) لإزدياد قيمة السالبية الكهربية للعنصر التي تصل إلى (2.0). يوضح الجدول (٨-٢) بعض الخواص الطبيعية لعدد من المشتقات العضوية لعناصر الألمونيوم، والجاليوم، والإنديوم.

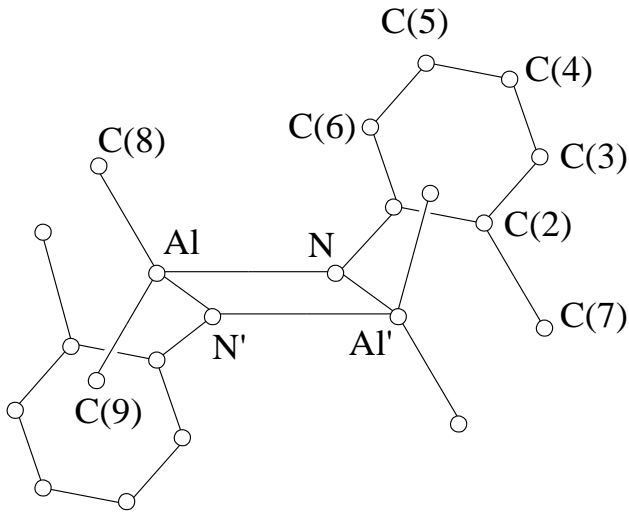
جدول (٨-٢) الخواص الطبيعية لعدد من المشتقات العضوية لـ (Al, Ga, In)

المركب	M.P. °C*	عدد مولات RH(H ₂) المتصاعدة بعملية التحلل الحراري
$\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.N.Al.Me}_2$	193 d	0.98
$\text{CH}_2\text{.(CH}_2\text{)}_2\text{.N.AlMe}_2$	115	1.0
$\text{CH}_2\text{.(CH}_2\text{)}_3\text{.N.AlMe}_2$	57	1.0
$\text{CH}_2\text{.(CH}_2\text{)}_4\text{.N.AlMe}_2$	65	0.97
$\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.N.GaMe}_2$	184	0.97
$\text{CH}_2\text{.(CH}_2\text{)}_2\text{.N.GaMe}_2$	130	0.96
$\text{CH}_2\text{.(CH}_2\text{)}_3\text{.N.GaMe}_2$	66	0.95
$\text{CH}_2\text{.(CH}_2\text{)}_4\text{.N.GaMe}_2$	100	0.96
$\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.N.InMe}_2$	140	1.04
$\text{CH}_2\text{.(CH}_2\text{)}_2\text{.N.InMe}_2$	103	0.93
$\text{CH}_2\text{.(CH}_2\text{)}_3\text{.N.InMe}_2$	63	0.94
$\text{CH}_2\text{.(CH}_2\text{)}_4\text{.N.InMe}_2$	138	0.94

* جميع القيم عند ضغط قدره 760 mmHg.

٨-٢-٢ تركيب مركبات المجموعة الثالثة عشر ذات الرابطة (M-N)

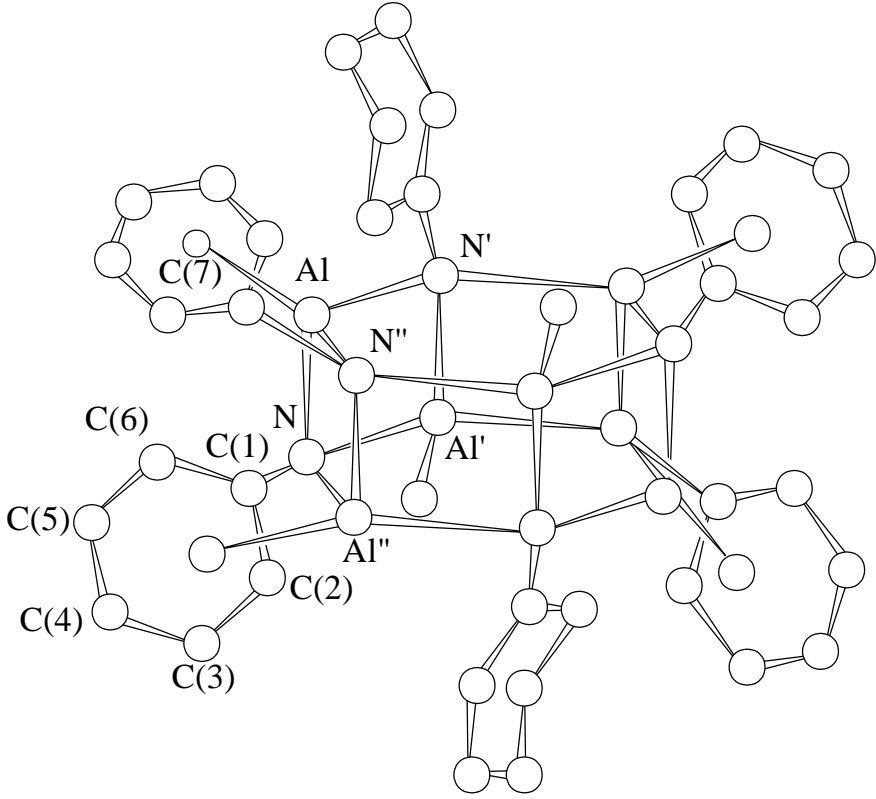
نالت دراسة تركيب مركبات الألمونيوم، والجاليوم، والإنديوم إهتماماً واسعاً، وأوضحت الأشعة السينية أن للمركب $[{\text{AlMe}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Me-O})}_2]$ تركيب القفص* (cage):



شكل رقم (٨-١): تركيب المعقد $[{\text{AlMe}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Me-O})}_2]$

وللمركب $[{\text{AlMe}(\text{NPh})}_6]$ تركيب القفص أيضاً بتمثل (S_6) في الحالة الصلبة، وتم التأكد من الشكل السداسي في الحالة الغازية بجهاز طيف الكتلة (شكل رقم ٨-٢).

* المرجع رقم (٨٤).

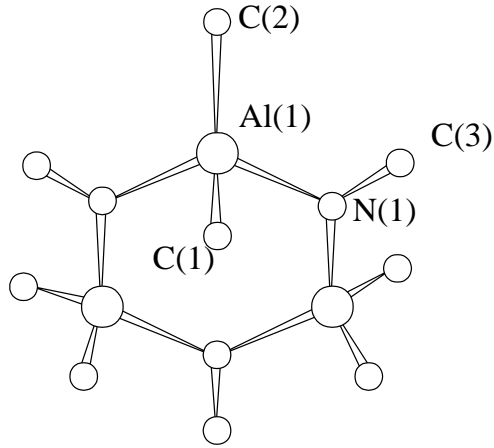


شكل رقم (٢-٨): تركيب المعقد $[\{AlMe(NPh)\}_6]$

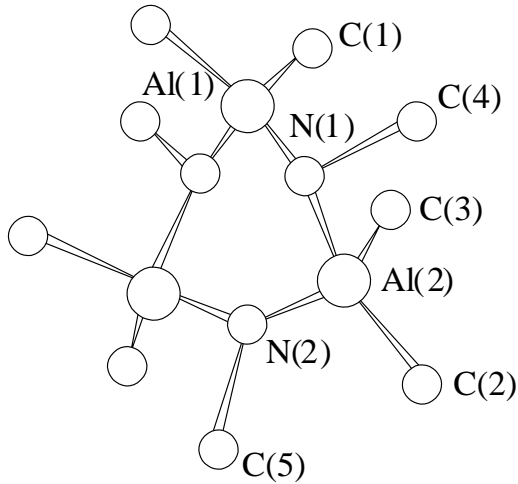
كما أمكن التعرف على تركيب عدد آخر من مركبات الألمونيوم التي توضحها الأشكال التالية (٣-٨) إلى (٦-٨):

ففي الشكلين (٣-٨) و (٤-٨) توضح الأشعة السينية تركيب المماكين *cis* و *trans*

للمعقد Cyclotri- μ -methylamido-tris(dimethylaluminum)

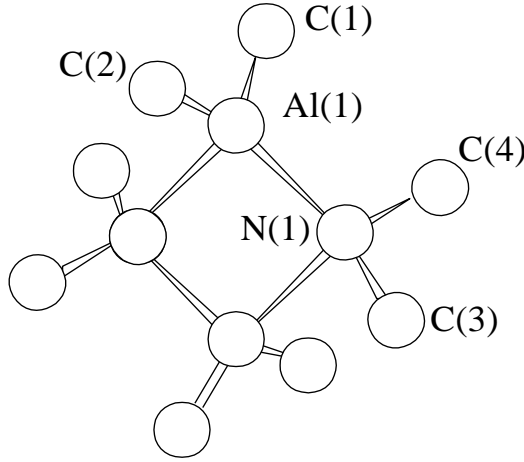


شكل رقم (٣-٨): تركيب المعقد $(\text{Me}_2\text{AlNHMe})_3$
المماكب cis



شكل رقم (٤-٨): تركيب المعقد $(\text{Me}_2\text{AlNHMe})_3$
المماكب trans

أما المعقد (Cyclotri- μ -methyldamido-bis(dimethylaluminium)) فتم التوصل إلى تركيبه من قبل ماك لوقلن (Mc.Laughlin) وآخرون* (شكل ٨-٥):



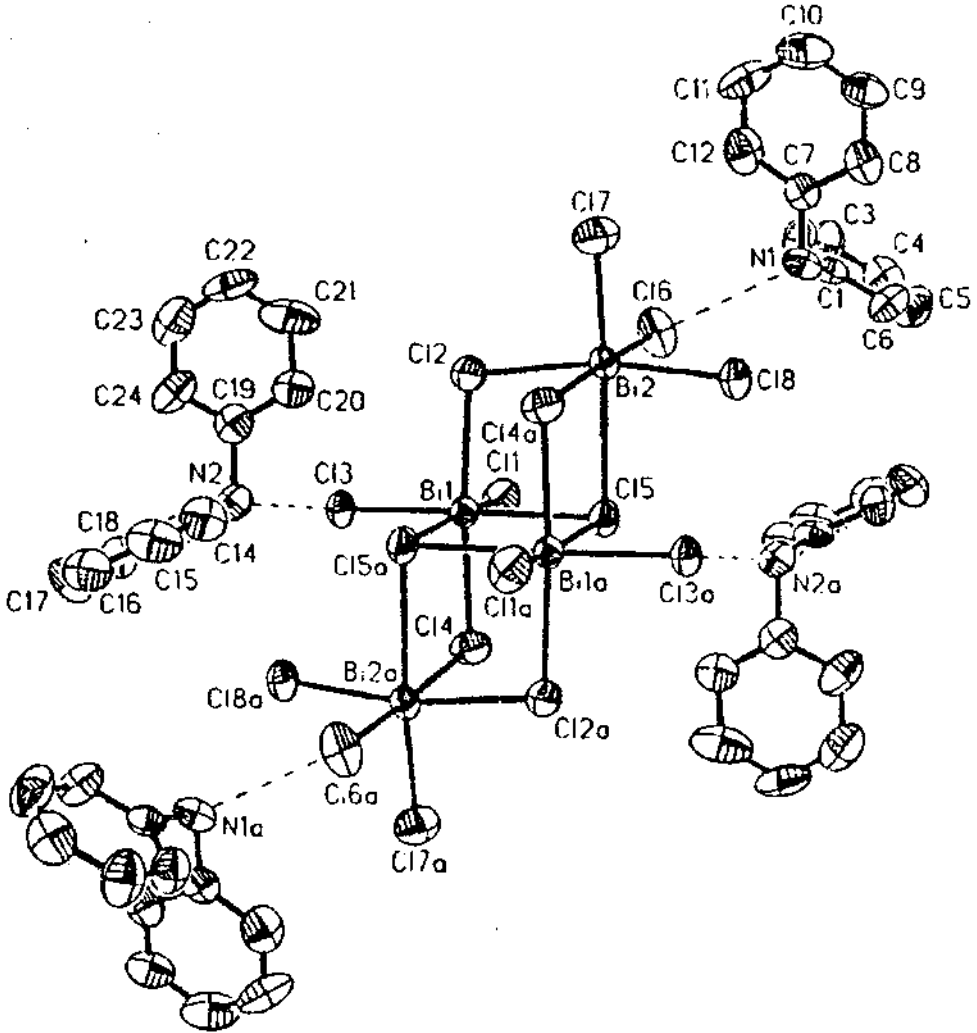
شكل رقم (٨-٥): تركيب المعقد $(\text{Me}_2\text{AlNHMe}_2)_2$

٨-٢-٣ تحضير وفعالية مركبات المجموعة الخامسة عشر

إتضح من المسح الذي أجري كثرة المركبات من هذا النوع، ولهذا فسيشار هنا لنماذج مختارة من مركبات الزرنيخ، والأنتمون، والبيزموت. أمكن الحصول على عدد من مركبات البيزموت التي ترتبط فيها ذرة البيزموت بالنيتروجين، وتنوعت المجموعة العضوية المرتبطة بذرة البيزموت من ألكيل أو أريل، فمثلاً عند تفاعل ثنائي فينيل الأمين مع ثلاثي كلوريد البيزموت كان الناتج هو المركب الأيوني $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_4^+[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ ، وقد أوضحت الأشعة السينية تركيب هذا المعقد[†] وتشابهه

* أنظر المرجع رقم (١٠٩).
† أنظر المرجع رقم (٩٥).

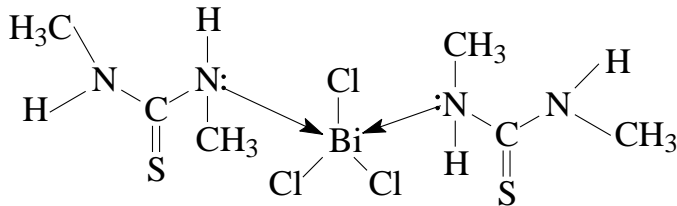
مع تركيب أيونين آخرين هما $[Sb_4Br_{16}]^{4-}$ و $[Bi_4Br_{16}]^{4-}$ اللذين سبق التعرف على تركيبهما*.



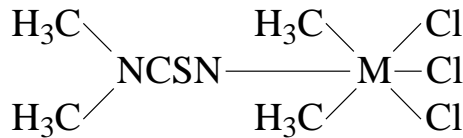
شكل رقم (٦-٨): تركيب المعقد $[(C_6H_5)_2NH_2]_4^+[Bi_4Cl_{16}]^{4-}$

* أنظر المرجع رقم (١٢١).

والمثال الثاني هو ناتج التفاعل بين كلوريد البزموت مع كل من ثنائي ميثيل ثيووريا وفينيل اليوريا في الكلوروفورم. يتم التفاعل بنسبة واحد من كلوريد البزموت إلى اثنين من الليجاند، ففي حالة ميثيل ثيووريا يكون الناتج هو:



1,1,3,3- أما عند تفاعل الكلوريد الثلاثي (MCl_3) حيث ($M = As, Sb, Bi$) مع tetramethylthiourea فالتكون هو:



كما يتفاعل ثنائي فينيل ثيووريا مع الكلوريد الثلاثي MCl_3 حيث ($M = As, Sb, Bi$) فتتكون المعقدات التالية:



و



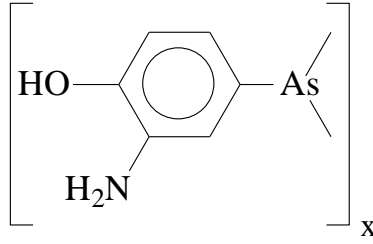
و

٨-٣ تطبيقات

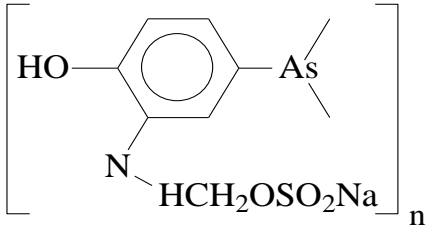
نالت الكيمياء العضومعدنية إهتماماً واسعاً في السنوات الأخيرة، وزاد الإحتياج أكثر للمركبات العضومعدنية لإغراض مختلفة من طب، وعلوم حياة بأنواعها المختلفة، فمثلاً أستخدمت مجموعة من مركبات الزرنيخ الغازية السامة في الحرب العالمية الأولى (١٩١٤-١٩١٧)، وتوالت تبعاً للإكتشافات لتحضير مركبات أخرى سامة، كما أمكن الاستفاد من بعض هذه المركبات بعد إجراء المزيد من الدراسات عليها لغرض الحصول على أدوية لعلاج بعض الأمراض المستعصية.

وقد سبقت الإشارة في الفصل الأول من هذا الكتاب لنماذج من المركبات العضومعدنية ذات الإستخدامات الطبية أو الحيوية، ويمكن هنا إيجاز أهم المركبات التي ترك تحضيرها بصمة واضحة في مجالي الطب والكيمياء الحيوية أو أحدهما، وتجنباً للتكرار فإن ما سيرد ذكره من المركبات هنا تلك التي لم ترد في ذلك الفصل. يعود إستخدام أول هذه المركبات إلى النصف الثاني من القرن الثامن عشر الميلادي عندما تمكّن العالم الفرنسي كانديت سنة (١٧٦٠) من تحضير محلول من ميثيل الزرنيخ ومعرفة تأثيراته السامة، وبعد حوالي مائة سنة، وبالتحديد سنة (١٨٦٦) أمكن تحضير أول مركب زئبق عضوي سام.

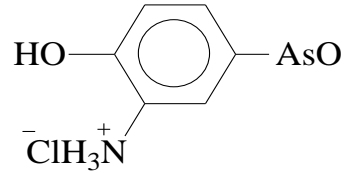
والمثال الثاني هو معرفة التأثيرات المهيجة للأغشية المخاطية التي تسببها ألكيلات القصدير، وهو ما توصل إليه العالم بكتن سنة (١٨٥٨). يصعب حصر الأمثلة لهذه المركبات، ولعل من أهمها الأبحاث التي أجراها إيرليك (Ehrlich) سنة (١٩٠٨) عندما درس نشاط المضادات الحيوية لمركبات الزرنيخ العضوية، مثال ذلك:



يسمى المركب بـ (arsphenamine) أو salvarsan، ومن مركبات الزرنيخ العضوية الأخرى كل من المركبين (1) و(2) اللذين أستخدمتا لعلاج مرض الزهري قبل إكتشاف البنسلين منذ ما يزيد على خمسين سنة:



(2)



(1)

ومن الأمثلة أيضاً مركب الميكروكروم الذي ترتبط فيه ذرة الكربون بذرة الزئبق، وكذلك فيتامين B₁₂ الذي يُظهر وجود رابطة بين الكربون والكوبالت ليعود أنذاك أول مركب عضومعدني مرتبط بالتغيرات الكيميائية في الخلايا الحية التي تؤمن الطاقة الضرورية للعمليات، والنشاطات الحيوية في الجسم.

يتضح من الجدول ٨-٣ بعض العناصر، ومصادر تلويثها للبيئة.

الجدول ٨-٣ بعض العناصر ومصادر تلويثها للبيئة

العنصر	المركب الكيميائي	مصدر المركب	سبب الاهتمام
Al	مركب Al^{3+} الذائب	الرشح من المطر الحمضي	السموم للنبات والحيوان
P	المركبات العضو معدنية	الغاز السام ومبيدات الحشرات	السمية الشديدة
As	أي مركب	الصناعة ومبيدات الحشرات	السمية
Sb	أي مركب	الصناعة	السمية
Pb	أي مركب	الصناعة	السمية الشديدة
Cd	أي مركب	الصناعة	السمية الشديدة
Hg	أي مركب	الصناعة ومبيدات الحشرات	السمية الشديدة
Cu	أي مركب	إستخلاص الفلزات	سام لأنواع كثيرة
Ni	أي مركب	إستخلاص الفلزات	التربة السامة
Pu	أي مركب	القوة النووية	النشاط الإشعاعي
C	أول أكسيد الكربون والمركبات العضوية	السيارات والصناعة	تلوث الهواء

ثوابت فيزيائية

جدول تحويل وحدات القياس غير الدولية إلى الوحدة الدولية (SI)

التحويل	الوحدة غير الدولية	الوحدة الدولية (SI)	الكمية
$1 \text{ ft}^2 = 0.9290304 \text{ m}^2$	ft^2	} m^2	Area
$1 \text{ acre} = 4.046856 \times 10^3 \text{ m}^2$	acre		
$1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$	cm^2		
$1 \text{ hectare} = 10^4 \text{ m}^2$	hectare	} kg/m^3	Density
$1 \text{ gm/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$	gm/cm^3		
$1 \text{ lb/ft}^3 = 16.01846 \text{ kg/m}^3$	lb/ft^3	} coulomb(C)	Electric Charge
$1 \text{ mole e}^- = 9.6485 \times 10^4 \text{ C}$	mole electrons		
$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$	joule/coulomb	volt(V)	Electric Potential
$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$	Calorie	} joule (J)	Energy
$1 \text{ L-atm} = 107.3 \text{ J}$	L-atm		
$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$	erg		
$1 \text{ kwh} = 3.6 \times 10^6 \text{ J}$	kilowatt-hour		
$1 \text{ BTU} = 1.055 \times 10^3 \text{ J}$	BTU		
$1 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ J}$	$\text{kg-m}^2/\text{s}^2$	} J/K	Entropy
1 cal/K $= 4.184 \text{ J/K}$	Cal/K		
$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$	dyne	Newton (N)	Force
$1 \text{ Hz} = 1 \text{ cycle/s}$	cycle/second	hertz (Hz)	Frequency
$1 \text{ in} = 0.0254 \text{ m}$	inch	} metre (m)	length
$1 \text{ mile} = 1.609344 \text{ Km}$	mile		
$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm}$	angstrom		
$1 \text{ micron} = 10^{-6} \text{ m}$	micron		

القيمة	الرمز	الثابت
$1.660\ 56 \times 10^{-27}$ kg	u	Atomic mass unit
$6.022\ 05 \times 10^{23}$ mol ⁻¹	N _A	Avogadro constant
$1.380\ 66 \times 10^{-23}$ JK ⁻¹	k = R/N	Boltzmann constant
$1.602\ 19 \times 10^{-19}$ C	e	Elementary charge
$9.648\ 46 \times 10^4$ C mol ⁻¹	F = Ne	Faraday constant
$8.314\ 41$ JK ⁻¹ mol ⁻¹	R	Gas constant
$0.082\ 06$ l.atm K ⁻¹ mol ⁻¹		
$9.109\ 53 \times 10^{-31}$ kg	m _e	Mass of an electron
$5.485\ 80 \times 10^{-4}$ u		
$1.674\ 95 \times 10^{-27}$ kg	m _n	Mass of a neutron
$1.008\ 66$ u		
$1.672\ 65 \times 10^{-27}$ kg	m _p	Mass of a proton
$1.007\ 28$ u		
$6.626\ 18 \times 10^{-34}$ Js	h	The Planck constant
$2.997\ 924\ 6 \times 10^8$ ms ⁻¹	c	Speed of light

قائمة بالأوزان الذرية للعناصر

اسم العنصر	الرمز	الوزن الذري	اسم العنصر	الرمز	الوزن الذري
Actinium	Ac	227.028	Hydrogen	H	1.00794
Aluminum	Al	26.98154	Indium	In	114.82
Americium	Am	243	Iodine	I	126.9045
Antimony	Sb	121.75	Iridium	Ir	192.22
Argon	Ar	39.948	Iron	Fe	55.847
Arsenic	As	74.9216	Krypton	Kr	83.80
Astatine	At	210	Lanthanum	La	138.9055
Barium	Ba	137.33	Lawerencium	Lr	260
Berkelium	Bk	247	Lead	Pb	207.2
Beryllium	Be	9.01218	Lithium	Li	6.941
Bismuth	Bi	208.9804	Lutetium	Lu	174.967
Boron	B	10.81	Magnesium	Mg	24.305
Bromine	Br	79.904	Manganese	Mn	54.9380
Cadmium	Cd	112.41	Mendelevium	Md	258
Calcium	Ca	40.08	Mercury	Hg	200.59
Californium	Cf	251	Molybdenum	Mo	95.94
Carbon	C	12.011	Neodymium	Nd	144.24
Cerium	Ce	140.12	Neon	Ne	20.179
Cesium	Cs	132.9054	Neptunium	Np	237
Chlorine	Cl	35.453	Nickel	Ni	58.69
Chromium	Cr	51.996	Niobium	Nb	92.9061
Cobalt	Co	58.9332	Nitrogen	N	14.9967
Copper	Cu	63.546	Nobelium	No	259
Curium	Cm	247	Osmium	Os	190.2
Dysprosium	Dy	162.50	Oxygen	O	15.9994
Einsteinium	Es	252	Palladium	Pd	106.42
Erbium	Er	167.26	Phosphorus	P	30.97376
Europium	Eu	151.96	Platinum	Pt	195.08
Fermium	Fm	257	Plutonium	Pu	244
Fluorine	F	18.998403	Polonium	Po	209
Francium	Fr	223	Potassium	K	39.0983
Gadolinium	Gd	157.25	Preseodymium	Pr	140.9077
Gallium	Ga	69.72	Promethium	Pm	145
Germanium	Ge	72.59	Protactinium	Pa	231.0359
Gold	Au	196.9665	Radium	Ra	226.0254
Hafnium	Hf	178.49	Radon	Rn	222
Helium	He	4.00260	Rhenium	Re	186.207
Holmium	Ho	164.9304	Rhodium	Rh	102.9055

اسم العنصر	الرمز	الوزن الذري	اسم العنصر	الرمز	الوزن الذري
Rubidium	Rb	85.4678	Thallium	Tl	204.383
Ruthenium	Ru	101.07	Thorium	Th	232.0381
Samarium	Sm	150.36	Thulium	Tm	168.9342
Scandium	Sc	44.9559	Tin	Sn	118.69
Selenium	Se	78.96	Titanium	Ti	47.88
Silicon	Si	28.0855	Tungsten	W	183.85
Silver	Ag	107.8682	Uranium	U	238.0289
Sodium	Na	22.98977	Vanadium	V	50.9415
Strontium	Sr	87.62	Xenon	Xe	131.29
Sulfur	S	32.06	Ytterbium	Yb	173.04
Tantalum	Ta	180.9479	Yttrium	Y	88.9059
Technetium	Tc	98	Zinc	Zn	65.38
Tellurium	Te	127.60	Zirconium	Zr	91.22
Terbium	Tb	158.9254			

ALPHABET TABLE

Greek letter	Greek name	English equivalent	Russian Letter	English equivalent
Α α	Alpha	(a)	А а	(a)
Β β	Beta	(b)	Б б	(b)
Γ γ	Gamma	(g)	В в	(v)
Δ δ	Delta	(d)	Г г	(g)
Ε ε	Epsilon	(e)	Д д	(d)
Ζ ζ	Zeta	(z)	Е е	(ye)
Η η	Eta	(i)	Ж ж	(zh)
Θ θ	Theta	(th)	З з	(z)
Ι ι	Iota	(t)	И и	(i, e)
Κ κ	Kappa	(k)	Й й	(e) 7
Λ λ	Lambda	(l)	К к	(k)
Μ μ	Mu	(m)	Л л	(l)
Ν ν	Nu	(n)	М м	(m)
Ξ ξ	Xi	(ks)	Н н	(n)
Ο ο	Omicron	(o)	О о	(o, o)
Π π	Pi	(p)	П п	(p)
Ρ ρ	Rho	(r)	Р р	(r)
Σ σ s	Sigma	(s)	С с	(s)
Τ τ	Tau	(t)	Т т	(t)
Υ υ	Upsilon	(u, oo)	У у	(oo)
Φ φ	Phi	(f)	Ф ф	(f)
Χ χ	Chi	(h)	Х х	(kh)
Ψ ψ	Psi	(ps)	Ц ц	(ts)
Ω ω	Omega	(ø)	Ч ч	(ch)
			Ш ш	(sh)
			Щ щ	(shch)
			Ъ ъ	g
			Ы ы	(é)
			Ь ь	g
			Э э	(e)
			Ю ю	(ü)
			Я я	(yá)

Capital	Small	Name
Α	α	Alpha
Β	β	Beta
Γ	γ	Gamma
Δ	δ	Delta
Ε	ε	Epsilon
Ζ	ζ	Zeta
Η	η	Eta
Θ	θ	Theta
Ι	ι	Iota
Κ	κ	Keppa
Λ	λ	Lambda
Μ	μ	mu
Ν	ν	nu
Ξ	ξ	Xi
Ο	ο	Omicron
Π	π	Pi
Ρ	ρ	Rho
Σ	σ	Sigma
Τ	τ	Tau
Υ	υ	Upsilon
Φ	φ	Phi
Χ	χ	Chi
Ψ	ψ	Psi
Ω	ω	Omega

طاقات التأين بوحدة $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

s-block							
Li	520	7297					
Na	496	4561					
K	419	3069					
Rb	403	2650					
Cs	376	2420					
Be	899	1758	14850				
Mg	738	1450	7731				
Ca	590	1146	4942				
Sr	549	1064					
Ba	502	965					
p-block							
Al	578	1817	2745	11580			
Ga	579	1979	2962	6190			
In	558	1820	2705	5250			
Tl	589	1970	2880	2890			
Ge	760	1537	3301	4410	8975		
Sn	708	1411	2942	3928	7778		
Pb	715	1450	3080	4082	6694		
Sb	834	1590	2440	4250	5401		
Bi	703	1609	2465	4370	5402		
3d-block							
Sc	631	1235	2389	7130			
Ti	656	1309	2650	4173	96273		
V	650	1414	2828	4600	6293	12434	
Cr	652	1592	2986	4900	7050	8744	15520
Mn	717	1509	3251	5021	7322	9456	11460
Fe	762	1561	2956	5502	7531	9832	12340
Co	758	1644	3231	5104	8054	10230	12720
Ni	736	1752	3489	5397	7531	10630	13140
Cu	745	1958	3545	5682	7903	10230	13510
Zn	906	1734	3831				

4d-block							
Y	616	1180	1979				
Zr	674	1268	2217	3313	7991	9540	11380
Nb	664	1381	2416	3700	4770	9958	12050
Mo	685	1558	2618	4480	5397	6945	12050
Tc	703	1472	2850	4146	5690	7322	9058
Ru	711	1617	2746	4477	6067	7824	9665
Rh	720	1744	2996	4393	6464	8201	10120
Pd	804	1874	3177	4707	6360	8661	10580
Ag	731	2072	3360	5012	6736	8577	11170
Cd	876	1630	3615				

5d-block							
La	541	1103	1849				
Hf	760	1440	2250	3210	7991		
PrTa	760	1560	2155	3192	4513		
W	770	1710	2322	3410	4623	5878	
Rc	759	1600	2510	3632	4916	6171	7615
Os	840	1640	2410	3849	5188	6569	7991
Ir	879	1648	2602	3766	5481	6945	8494
Pt	870	1791	2745	3958	5314	7238	8870
Au	889	1980	2895	4192	5606	7029	9242
Hg	1007	1809	3300				

4f-block			
La	538	1067	1850
Ce	540	1047	1938
Pr	521	1018	2081
Nd	530	1035	2129
Pm	536	1051	
Sm	542	1068	2286
Eu	547	1085	2404
Gd	595	1168	1988
Tb	570	1111	2093
Dy	567	1126	2213
Ho	574	1139	2201
Er	581	1151	2165
Tm	589	1163	2273
Yb	603	1174	2416
Lu	513	1341	2046

وحدات قياس مختلفة لنفس الخاصية

Different Units for the Same Property

الطول - Length:

10^{-10} m	Angstrom	آنجستروم
0.3047972654 m	Foot, English	قدم إنجليزي
0.3048006096 m	Foot, U.S.	قدم أمريكي
10^{-6} m	Micron	ميكرون
0.9144 m	Yard	الياردة
0.0254 m	Inch	الإنش

الكتلة – Mass:

2×10^{-4} kg	Carat	القيراط
$2.2849523125 \times 10^{-2}$ kg	Ounce	الأوقية
0.45359237 kg	Pound	الرطل
10^3 kg	Ton	الطن

المساحة – Area:

4.04686×10^3 m ²	Acres	آيكر
10^4 m ²	Hectare	هكتار

الحجم – Volume:

10^{-3} m ³	Liter	لتر
3.78412×10^{-3} m ³	Gallon, U.S	جالون امريكي

السرعة – Speed:

0.5144444 m/s	International Knot	عقدة دولية
0.514444 m/s	Knot, U.K	عقدة بريطانية
0.514773 m/s	Knot, U.S	عقدة أمريكية

الضغط – Pressure:

10^5 pa	Bar	بار
214.296 pa	Pound per sq. inch	رطل لكل إنش مربع
101325 pa	Atmosphere	جو
133.32239 pa	mm Hg (0°C)	ملم زئبق (صفر مئوية)

المراجع

المراجع

أولاً : العربية

- ١- أحمد العويس وسليمان الخويطر وعبد العزيز الواصل وعبد العزيز السحيباني، الكيمياء العامة، الطبعة الثالثة، دار الخريجي للنشر والتوزيع، الرياض، ١٤٢٠ هـ .
- ٢- عبد العزيز الواصل ومعتصم ابراهيم خليل، كيمياء اللانثانيدات والأكتينيدات ، الطبعة الثانية، مكتبة العبيكان، الرياض، ١٤١٩ هـ .
- ٣- معتصم ابراهيم خليل وعبد العزيز الواصل، المدخل إلى كيمياء المحاليل اللامائية، دار الخريجي للنشر والتوزيع، الرياض، ١٤١٥ هـ .
- ٤- حسن محمد الحازمي ومحمد ابراهيم الحسن، الكيمياء العضوية، مكتبة الخريجي، الرياض، ١٤٠٦ هـ .
- ٥- سالم شويمان الشويمان و ابراهيم محمود النجار وحمد عبد الله اللحيان، ميكانيكية التفاعلات العضوية، جامعة الملك سعود ١٤٠٦ هـ .
- ٦- رشيد عبد العزيز الكحيمي ومحمد شفيق كناني، دليل المواد الكيميائية السامة والخطرة في الصناعة والتجارة والزراعة والمختبرات، الجزء الأول، الطبعة الأولى ١٤١٤ هـ، الرياض.
- ٧- محمد ابراهيم الحسن، الصناعات الكيميائية ومستقبلها في المملكة، الرياض، ١٤٠٥ هـ .
- ٨- حمد زيد الختلان وحسن محمد الحازمي، تسمية المركبات العضوية، دار الخريجي للنشر والتوزيع، الرياض، ١٤١٥ هـ .
- ٩- محمد ابراهيم الحسن، الكيمياء العضو معدنية في التحضيرات العضوية، مكتبة الخريجي، الرياض، ١٤٠٧ هـ .
- ١٠- عصام جرجيس سلومي، الكيمياء التناسقية، جامعة الموصل .
- ١١- أحمد عبد العزيز العويس وعبد الله محمد المعيوف، الكيمياء الكهربائية- التوصيل الإلكتروني والخلايا الجلفانية، دار الخريجي للنشر والتوزيع، الرياض ١٤١٦ هـ .
- ١٢- حسن محمد السويدان، علوم تلوث البيئة، دار الخريجي للنشر والتوزيع، الرياض ١٤١٨ هـ .

- 1- Ch. Elschenbroch and A. Salzar "Organometallics" A concise introduction, Second revised edition, VCH, Weinheim, 1992.
- 2- G. I. Brown, "Introduction to Inorganic Chemistry", Longman, London, 1974.
- 3- F. Albert Cotton and G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry" John Wiley, London, 1976.
- 4- James E. Huhey "Inorganic Chemistry" Principles of Structure and reactivity Harber International S1 Edition, Combridge, 1983.
- 5- D. C. Nonhebel, J. M. Tedder and J. C. Walton, Radicals, Cambridge University Pres, Cambridge, 1979.
- 6- F. Albert Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, 1972.
- 7- K. F. Purcell and J. C. Kotz "Inorganic Chemistry" Holt-Saunders international editions, 1987.
- 8- D. Benson, "Mechanisms of Inorganic reactions in Solution" an introduction, Mc. Graw. Hill, London, 1968.
- 9- A. L. Wayda and M. Darensbourg, "Experimental Organometallic Chemistry" A Practicum in Synthesis and Characterization, American Chemical Society, Washington, DC, 1987.
- 10- R. A. Jackson, "Mechanism an introduction to the Study of Organic Reactions", Oxford Chemistry Series, Clarendon Press, Oxford, 1972.
- 11- A. W. Parkins and R. C. Poller, "An Introduction To Organometallic Chemistry" Macmillan. Publishers Ltd., Houndmills, 1986.
- 12- G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell and K. Wade, Principles of Organometallic Chemistry" Chapman and Hall, London, 1979.
- 13- P. Sykes. "A guide book to mechanism in Organic Chemistry ", Longman Group Ltd., 1975.
- 14- A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock, "Introduction to Organic Chemistry" . Macmillan Publishers, London, 1975.
- 15- J. March. "Advanced Organic Chemistry" Reaction , Mechanisms, and Structure , International Student Edition, Mc Grow. Hill Kogakusha Ltd ., London , 1977.
- 16- R. T. Morrison and R. N. Boyd, "Organic Chemistry" , Allyn and Bacon inc., Boston, 1974.
- 17- M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger and R. C. Srivastava, "Metal and Metalloid Aimes Synthesis, Structure and Physical and Chemical Properties", Ellis Harood Publisher, Chichester, 1980.
- 18- G. Marr and B. W. Rockett, "Practical Inorganic Chemistry", Van Nostrand Reinhold Company , London, 1972.

- 19- Herman G. Richey, Jr., Grignard Reagents New development . John Wiley & Sons Ltd , Chichester, 2000.
- 20- M. Grelan and P. G. Harrison, The Organometallic and Coordination Chemistry of germanium, Tin and Lead, Plenary lectures of the second international conference on the Organometallic Compounds and Coordination Chemistry of Ge, Sn , and Pb (Nottingham, UK, 11-15 july 1977).
Georgi Publishing Company Switzerland. (Saphorin).
- 21- M. Green, Organometallic Chemistry Vol. 28, The Royal Society of Chemistry, 2000 ., Chapt. 4 org. Sc, Y, Lanthanides P 63.
- 22- L. C. Thomas. The identification of Functional groups in organophosphorus Compounds, Principal Scientific officer, Ministry of defence, U. K, Academic Pres London, 1974.
- 23- Ernest I. Becker and Minoru Tsuts, Organometallic Reaction and Synthesis, Vol. 6 Plenum Press New. York, 1977.
- 24- N. Auner and J. Weis, Organosilicon Chemistry From Molecules to Materials VCh, Weinheim , Germany , 1994.
- 25- Ernest W. Colvin, Silicon Reagents in organic Synthesis, Academic Pres , London , 1985.
- 26- Mark R. Albert and John T. Yates, Jr, The surface Sceintistes Guide to Organometallic Compound, American Chemical Society, WA DC , 1987.
- 27- John J. Eisch, The Chemistry of Organometallic Compounds, The main Group elements, The Macmillan Company N. Y. , 1967.
- 28- Stephan Pawlenko, Walter de Grayter, Organosilicon Chemistry, Berlin, 1986.
- 29- J. Haiduc, J. Zuckerman, Walter de Grayter, Basic Organometallic Compounds , Berlin , 1985.
- 30- W. A. Herrmann, Thieme Verlary, Synthetic Methods of Organometallic Compounds and Inorg. Chem. Stuttgart 1996. Vol. 1, literature, Laboratory techniques and common starting materials. Vol. 3 H. H. Karasch , 1996.
- 31- A. G. Massey, Main Group Chemistry 2nd J. Wiley & Sons Ltd, N. Y. 2000.
- 32- J. M. Brown and P. Hofman, Organometallics, Bonding and Reactivity Fundamental Studies Volum Editors, Springer, Berlin, 1999.
- 33- Tsuneo Imamoto, Lanthanides in organic synthesis, Academic Press, London, 1994.
- 34- W. A. Hermann, Synthesis Methods of Organometallic and inorg. Chem., Vol. 3 G. Thieme, 1996.

- 35- Anthony J. Pearson, *Metallo Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester , 1985.
- 36- Sanshiro Komiya, *Synthesis of Organometallic Compound, A Practical Guide*, J. Wiley, Chichester, 1997.
- 37- E. G. Rochow, *Metallic Chem.* Reinhold Publishing Corporation N. Y. 1967.
- 38- P. Powell, *Principles of Organometallic Compounds* 2nd ed. Chapman and Hall, London, 1988.
- 39- Micheal A. Brook, *Silicon in Organometallic Compounds and Polymer Chemistry* A Wiley. interscience publication , John Wiley and Sons , inc, N. Y. 1999.
- 40- Kenton H. Wlritmire, *Advances in Organometallic Compounds Vol. 42, Main Group Transition Metals Cluster Compounds of the Group 15 elements* Academic Press, San Digo, 1998.
- 41- A. G. Massey, *Main Group Chemistry*, 2nd ed 2000 , John Wiley and sons Balfins Lane, Chichester, West Sussex PO14 1UD, England.
- 42- H. A. Kinner, *The Strengths of Metal to Carbon bonds* *Advances in Organometallic Compounds*, 2, 1964, 49.
- 43- Paul R. Jenkins, *Organometallic Reagents In Synthesis*, Oxford Sciences Publication, 1991.
- 44- International Union of Pure and applied chemistry, 5 (1960) 5523.
- 45- Ravi Shankar, *Synthesis and reactivity of novel oligosilanes bearing functional carbosilanes side chains*, 628 (2001) 262.
- 46- Peter L. Pausan, *Organometallic Chemistry*, St. Martins Press, New York, 1967.
- 47- A. J. Downs, *Chemistry of Al, Ga, In, Tl*, Blackie Academic and Professional, London, 1993.
- 48- P. Knchel and P. Janes, *Organozinc Reactions. A practical Approach*, Oxford University Press, 1999.
- 49- Ender Erdik, *Organozinc Reagents in Organic Synthesis*, CRC Press, Bacatown, 1996.
- 50- R. J. Ashe and S. Al hmed, *Heteroferrocenes and related Derivatives of the group 15 elements. As, Sb, Bi*, *Advances in organometallic Chemistry*, 39 (1996) 325.
- 51- Alain Dediu, *Theoretical Treatment of Organometallic compounds, Reaction Mechanisms and Catalysis*, France ,69.
- 52- T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis*, A cademic Press, London, 1994.
- 53- Colin J. Schaverien, *Advances in Organometallic Chemistry of the Lanthanides*, 36 (1994) 283.

- 54- Abdulaziz I. Al-Wasssil, Some Sterically hindered organosilicon reactions, D. Phil thesis, University of Sussex, 1984.
- 55- Abdulaziz I. Al-Wasssil, Amino- and Imino- Alanes, MSc. Thesis, University of Sussex, 1980.
- 56- E. G. Rochow, *The Chemistry of Silicon*, Pergamon Press, 1975.
- 57- E. Hengge, *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1974.
- 58- H. Bürger, R. Eujen, G. Fritz and F. Höfler, *Silicon Chemistry I* Springer-Verlag, Berlin, 1974.
- 59- E. G. Rochow and E.W. Abel, *The Chemistry of Ge, Sn, and Pb*, Pergamon Press, New York, 1975.
- 60- K. Wade and A. J. Banister, *The Chemistry of Al, Ga, In and Tl*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 61- B. J. Aylett, *The chemistry of Zn, Cd and Hg*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 62- W. A. Hart, O. F. Beumel and T. P. Whaley, *The Chemistry of Li, Na, K, Rb, Cs and Fr*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 63- M. A. Cook, D.Ph. Thesis, Uni. Of Sussex, 1970.
- 64- J. D. Smith, *The Chemistry of As, Sb and Bi*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 65- M. Schmidt, W. Siebert and K. W. Bagnall, *The chemistry of S, Se Te and Po*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 66- F. G. Harrison, *Chemistry of Tin*, Blackie, Glasgow, 1989
- 67- W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, 1970.
- 68- W. Petz, *Chem. Rev.*, 86, 1019, 1986.
- 69- R. C. Poller, *Chemistry of Organotin Compounds*, Logos, London, 1970.
- 70- E. H. Brooks and R. J. Cross, *Organometal. Chem. Rev.*, A6, 227, 1970.
- 71- D. D. Davis and C. E. Gray, *Organometal. Chem. Rev.*, A6, 283, 1970.
- 72- F. Glockling and S. R. Stobart, *M. T. P. Int. Rev. Sci.*, 6, 63, 1972.
- 73- A. T. T. Hsieh, *M. T. P. Int. Rev. Sci.*, 6, 109, 1974.
- 74- K. M. Mackay and B. K. Nicholson, *Comp. Organomet. Chem.* 6, 1043 1982.
- 75- J. A. Zubietta and J. J. Zuckermann. *Progr. Inorg. Chem.*, 24, 336, 1978.
- 76- H. Schumann and I. Schumann, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 35, part 4, 1976.
- 77- A. D. F. Toy, *The Chemistry of Phosphorus*, Pergamon Press, Oxford, 1975.

- 78- W. D. Bachanan, Toxicity of Arsenic Compounds, Elsevier Publishing Company, Amesterdam, 1962.
- 79- W. Jolly, The Chemistry of the non-metals, Prencitce - Hall, inc., Englewood Cliffs, N. J., 1966.
- 80- J. D. Smith, The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 81- Abdulaziz I. Al-Wassil, Colin Eaborn, Andrew Hudson and Richard A. Jackson, J.Organomet. Chem., 28, 271, 1983.
- 82- Abdulaziz I. Al-Wassil, Colin Eaborn and Anil Saxena, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 974, 1983.
- 83- Abdulaziz I. Al-Wassil, Colin Eaborn and Novella Romanella, J. Chem. Soc. Perkin Trans. , II, 1363, 1986.
- 84- Abdulaziz I. Al-Wassil, Peter B. Hitchcock, Serap Sarisaban, J. David Smith and Christina L. Wilson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 1929, 1985.
- 85- K. M. Mackay and R. A. Mackay, Introduction to modern inorganic chemistry, international text book company, LONDON, 1981.
- 86- A. AL-Wassil, R. Abu-Samn and M. Mukhalalati "Synthesis of New Bismuth Organometallic Compounds. Part II "*Inorganica Chimica Acta*, 127 (1987) L5-L6.
- 87- R. Abu-Samn and A. AL-Wassil "Synthesis of New 2,2'-Bipyridyl Complexes with Antimony Pentachloride and Mercuric Chloride" *Oriental J. Chem.*, Vol. 3, No. 2, 1987 pp. 170-173.
- 88- Raja H. Abu-Samn, AbdulAziz I. AL-Wassil, and Salim S. Al-Showiman "¹H and ¹³C NMR Study of Hydantoin Complexes with Antimony, Cadmium and Mercuric Chlorides" *Inorganica Chimica Acta*, 132, 1987 pp. 33-36.
- 89- A. AL-Wassil, R. Abu-Samn and M. Mukhalalati "Synthesis of New Bismuth Organometallic Compounds. Part I" *Oriental J. Chem.* Vol. 4, No. 1, 1988 pp. 73-75.
- 90- Abdul Aziz. AL-Wassil, Raja. Abu-Samn and Mohsen Mukhalalati "Synthesis of New Antimony Organometallic Compounds " *Oriental J. Chem.*, Vol. 6, No. 4, 1990 pp. 221-223.
- 91- A. AL-Wassil, R. Abu-Samn and M. Mukhalalati "Synthesis of New Complexes of Cadmium" *Oriental J. Chem.* Vol. 7, No. 2, (1991) pp. 87-90.
- 92- Abdul Aziz. AL-Wassil, Synthesis of new complexes of Mercury, *Oriental Journal of Chemistry*, 4, 1991, 53-55.
- 93- AbdulAziz I. AL-Wassil and Raja H. Abu-Samn "¹H and ¹³C NMR Study of New Antimony, Cadmium and Mercuric Chlorides" *International Jour. Chem.* Vol. 3, No. 3, 1992 pp. 149-154.

- 94- AbdulAziz I. AL-Wassil “ ^1H and ^{13}C NMR Study of New Complexes of Arsenic and Bismuth“ *International Jour. Chem.* Vol. 5, No. 4, 1994 pp. 131-138.
- 95- Khalid A. AL-Farhan and AbdulAziz I. AL-Wassil “Crystal Structure of Tetrakis(diphenylammonium Hexadecachlorotetra-bismuthate(III))“ *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 25, No. 12, 1995 pp. 841-844.
- 96- Abdul Aziz. AL-Wassil, and Mohsen Mukhalalati “ ^1H and ^{13}C NMR Study of New Complexes of 1,1,3,3-Tetramethiourea and N,N'-Diphenylthiourea with Some Metallic Chlorides“ *International Jour. Chem.* Vol. 7, No. 2, 1996, pp. 55-62.
- 97- Abdul Aziz. AL-Wassil, Khalid A. AL-Farhan, Mohsen Mukhalalati and Refaat M. Mahfouz. “Coordination Chemistry of Thenoyltrifluoroacetone, 1-Synthesis and Characterization of In^{3+} -Thenoyltrifluoroacetone complex” *Spectroscopy letters*, Vol. 31, No. 2, 1998 pp 299-305.
- 98- Abdulaziz I. Al-Wassil, Preparation and Characterization of New Complexes of N,N'-Dimethylthiourea, N,N'-Diphenylthiourea, Phenylthiourea, and Thiourea with Rhenium(III) Chloride.
- 99- Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Oxford Press, Oxford 1999.
- 100- R. V. Parish, The metallic Elements, Longman, London, 1977.
- 101- N. N. Grennwood and A. Earanshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1986.
- 102- C. Mortimer, Chemistry Sixth ed., Wads worth Publishing Company, Belnont, 1979.
- 103- H. A. Harper, V. W. Rodwell and P. A. Mayes, Review of Physiological Chemistry, Lange Medical Publication, Los Altos, 1977.
- 104- James D. Hoefelmeger and Francois P. Gabbai, Organometallics, 21 (2002) 982-985.
- 105- Meryim Booslikhane, Heinz Garnitzka, Henri Ranaivonjatovo and Jean Escudie, Organometallics, 21 (2002) 1531-1533.
- 106- Joji Ohshita, Hiroyuki Kai, Tomohisa Sumida, Atsutoka kunai, Akira Adachi, Koichi Sakamaki and Koichi Okita, J. Organomet. Chem. 642 (2002) 137-142.
- 107- Daniel F. Moser, Todd Boss, Jordan Olson, Jassica L. Moser, Llia A. Guzei and Robert West, J. Amer. Chem. Soc., 124 (2002) 4186-4187.
- 108- Akinoba Naka, Mitsuo Ishikawa, Seung-Hun Cha, Kyung Koo Lee and Young-Woo Kwak, Organomet. Chem., 645 (2002) 47-55.

- 109- Kevin S. Cook, Warren E. Pieres, Paul G. Hayes and Masood Parvez, *Organometallics*, 21 (2002) 2422-2425.
- 110- Michael Bendikov, Bohman Solouki, Norbert Auner and Yitzhak Apeloig, *Organometallics*, 21 (2002) 1344-1354.
- 111- Alois Haas, *J. Organomet. Chem.* 646 (2002) 80-93.
- 112- Arthur J. Ashe, Xiangdong Fang and Jeff W. Kampf, *Organomet. Chem.* 20 (2001) 2109-2113.
- 113- N. Wiberg, H. Auer, S. Wagner, K. Polbarn and G. Kramer, *J. Organomet. Chem.*, 619 (2001) 110-131.
- 114- Ryuki Kakino, Sakyaka Yasumi, Isao Shimizu and Akio Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 75 (2002) 137-148.
- 115- Ryuki Kakino, Sakyaka Yasumi, Isao Shimizu and Akio Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 75 (2002) 1333-1345.
- 116- Blair D. Johnston, Ahmad Ghavami, Morten T. Jensen, Birte Svensson and B. Mario Pinto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 124 (2002) 8245-8250.
- 117- Jeremy S L. Yeo, Jagadese J. Vittal, William Henderson and T.S. Andy Hor, *Organometallics*, 21 (2002) 2944-49.
- 118- Kazuasu Tani, Toshiaki Marai and Shinzi Kato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 124 (2002) 5960-61.
- 119- Gabor Balazs, Hans Jachim Breuing, Enno Lark and Werner Offermann, *Organometallics*, 20 (2001) 2666-68.
- 120- Yosuke Yamamoto and Kin-ya Akiba, *J. Organomet. Chem.*, 611 (2000) 200-209.
- 121- E. C Asby, *Quart. Rev.* , 21(1967) 256 .