

الكيمياء العضوية المعدنية

□ مقترح ٣٠١ (الكيمياء العضوية المعدنية) ٢ وحدة

□ المنهاج : أولاً : مقدمة عامة

- أ- المركبات الأيونية.
 ب- المركبات الحاوية على أصرة كربون – كربون (C-C)
 ت- المركبات الحاوية على أصرة كربون – فلز (M-C)

ثانياً: طرق تحضير المركبات العضوية الفلزية

- أ- التفاعل المباشر
 ب- استخدام كواشف الألكلة
 ت- تفاعل الفلزات أو الهيدريدات الفلزية مع الألكانات والألكينات
 ث- تفاعلات الأكسدة المضافة
 ج- تفاعلات الإقحام

ثالثاً : المركبات العضوية للعناصر غير الإنتقالية

- أ- الكيلات وأربلات الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم
 ب- مركبات المغنيسيوم وعناصر المجموعة الثانية
 ت- مركبات الزئبق
 ث- مركبات البورون والالنيوم وعناصر المجموعة الرابعة
 ج- مركبات الفسفور العضوية وعناصر المجموعة الخامسة

رابعاً : مقدمة حول المركبات العضوية للعناصر الإنتقالية

- أ- أواصر (M-C) وأواصر (M-M) حيث $M = \text{عنصر انتقالي}$.
 ب- قاعدة الثمانية عشر الكترون.
 ت- كاربونيلات الفلزات.

المصادر :

- ١- مبادئ الكيمياء العضوية الفلزية تأليف كوتس وكارين وباول ترجمة الدكتور طلال احمد العلاف
 ٢- الكيمياء التناسقية تأليف الدكتور عصام جرجيس سلومي.

أولاً : مقدمة عامة

تعرف المركبات العضوية المعدنية أو الفلزية Organometallic Compounds بأنها تلك التي تحتوي على أصرة أو ارتباط نوع فلز-كربون (M-C) حيث تمثل (C) الجزء العضوي و(M) الفلز.

ويعرف الفلز Metal بأنه العنصر الفلزي Metallic element الذي يمكنه تكوين أصرة مع الكربون بحيث تكون ذرة الكربون سالبة ويكون الإستقطاب جزئياً Negatively polarized

أو بمعنى آخر ان الكهروسالبية للعنصر تكون اقل من تلك التي للكربون والتي تساوي (2.5) على مقياس باولنك حيث يعتبر البورون (EN = 2.1) والالمنيوم (EN = 1.74) هنا عناصر فلزية. ويمكن للقسم العضوي في المركب العضوي الفلزي أن يرتبط برابطة أحادية أو ثنائية أو ثلاثية مع ذرة العنصر.

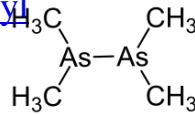
لا يعد من والكربون وهو سبيكة من الحديد إلى المواد العضوية الفلزية، فمثلا الفولاذ لا ينتمي الكريبد فهو من المركبات العضوية الفلزية. في مثال آخر، لا تنتمي مادة ضمن المواد العضوية الفلزية، أما الفيروسين إلى المركبات العضوية الفلزية بالرغم من وجود باقي عضوي على (H₃C-COONa) مثل أستينات الصوديوم Na-C ومن وجود ذرة فلز فيه، ذلك لأن المركب لا يحتوي على رابطة (-H₃C) شكل مجموعة الميثيل ليسا من المركبات العضوية الفلزية لانتقاء والهيموغلوبين مباشرة. قياساً على ذلك، فإن كل من الكلوروفيل ، على الترتيب في الناتجين الطبيعيين والحديد وجود الرابطة المباشرة بين عنصر الكربون والمغنسيوم المذكورين. ويمكن للقسم العضوي في المركب العضوي الفلزي أن يرتبط برابطة أحادية أو ثنائية أو ثلاثية مع ذرة العنصر.

لا ينتمي الكريبد إلى المواد العضوية الفلزية، فمثلا الفولاذ وهو سبيكة من الحديد لا يعد من ضمن المواد العضوية الفلزية، أما الفيروسين فهو من المركبات العضوية الفلزية. في مثال آخر، لا تنتمي مادة مثل أستينات الصوديوم (H₃C-COONa) إلى المركبات العضوية الفلزية بالرغم من وجود باقي عضوي على شكل مجموعة الميثيل (-H₃C) ومن وجود ذرة فلز فيه، ذلك لأن المركب لا يحتوي على رابطة Na-C مباشرة. قياساً على ذلك، فإن كل من الكلوروفيل والهيموغلوبين ليسا من المركبات العضوية الفلزية لانتقاء وجود الرابطة المباشرة بين عنصر الكربون والمغنسيوم والحديد، على الترتيب في الناتجين الطبيعيين المذكورين.

ثانياً : نظرة تاريخية حول تطور الكيمياء العضوية الفلزية

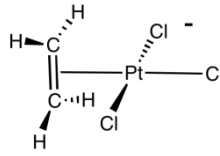
Organometallic chemistry timeline

- 1760 [Louis Claude Cadet de Gassicourt](#) investigates inks based on [cobalt](#) salts and isolates [cacodyl](#)

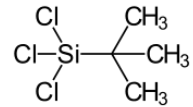
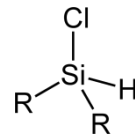
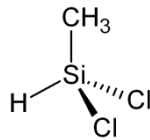
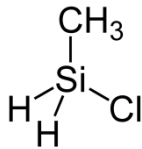


from cobalt mineral containing [arsenic](#)

- 1827 [William Christopher Zeise](#) produces [Zeise's salt](#); the first [platinum / olefin](#) complex

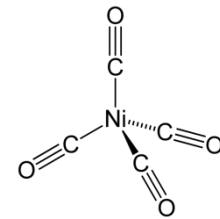


- 1848 [Edward Frankland](#) discovers [diethylzinc](#)
- 1863 [Charles Friedel](#) and [James Crafts](#) prepare organochlorosilanes

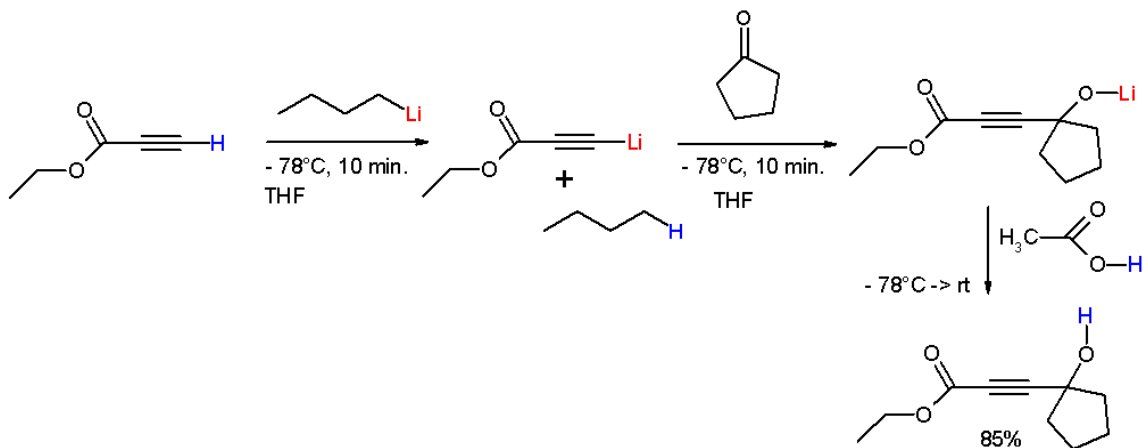


Chlormethylsilan Dichloormethylsilan Diorganochlorosilane Tert-Butyltrichlorsilan

- 1890 [Ludwig Mond](#) discovers [nickel carbonyl](#)

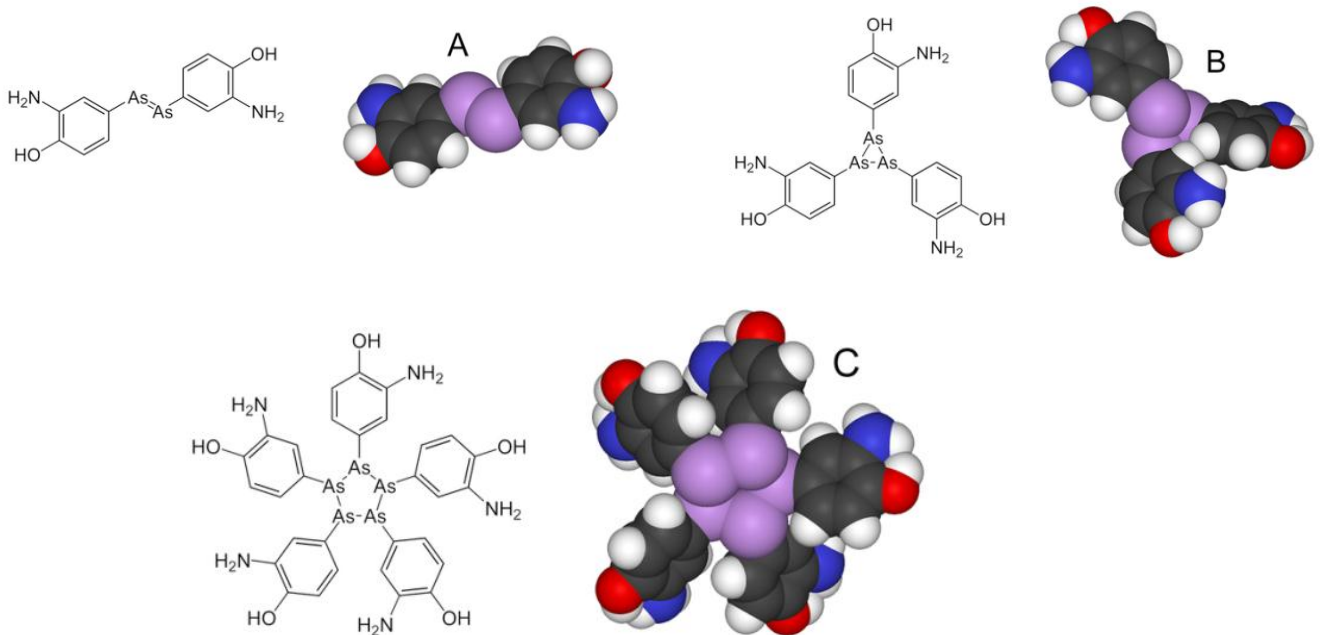


- 1899 Introduction of [Grignard reaction](#)
- 1899 [John Ulric Nef](#) discovers [alkynylation](#) using sodium [acetylides](#).



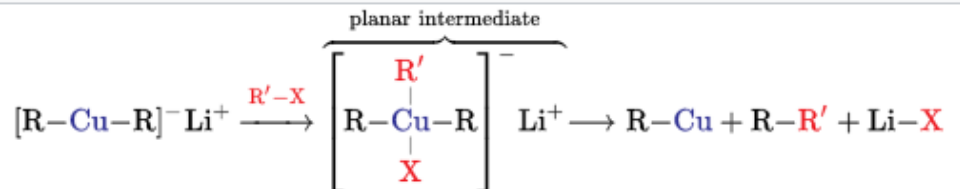
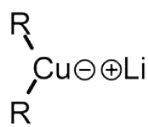
- 1900 [Paul Sabatier](#) works on [hydrogenation](#) organic compounds with metal catalysts. Hydrogenation of [fats](#) kicks off advances in [food industry](#), see [margarine](#)

- 1909 [Paul Ehrlich](#) introduces [Salvarsan](#) for the treatment of syphilis, an early



- 1912 [Nobel Prize Victor Grignard](#) and [Paul Sabatier](#)

1930 [Henry Gilman](#) works on lithium cuprates, see [Gilman reagent](#)

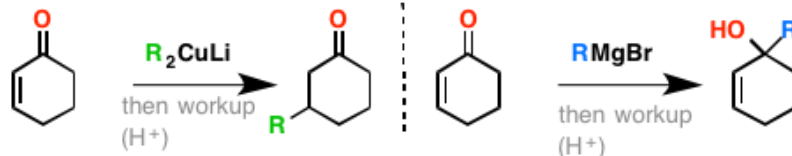


Generalized chemical reaction showing Gilman reagent reacting with organic halide to form products and showing Cu(III) reaction intermediate

Summary: Gilman reagents (organocuprates) contrast with Grignard (and organolithium reagents) in two important ways:

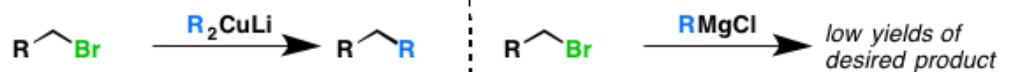
1) Gilman reagents perform "conjugate addition" to α,β unsaturated ketones

(Grignards add to the carbonyl carbon.)

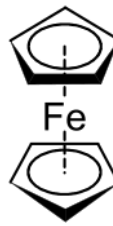


2) Gilman reagents are effective nucleophiles for $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions

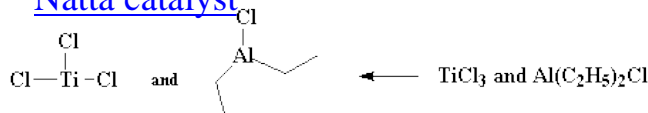
(Grignard reagents perform this reaction very poorly)



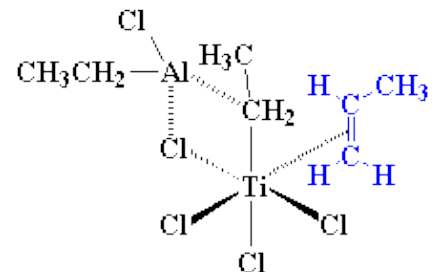
- 1951 [Walter Hieber](#) was awarded the [Alfred Stock](#) prize for his work with [metal carbonyl](#) chemistry.
- 1951 [Ferrocene](#) is discovered



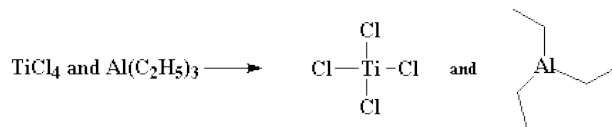
- 1963 [Nobel prize](#) for [Karl Ziegler](#) and [Giulio Natta](#) on [Ziegler-Natta catalyst](#)



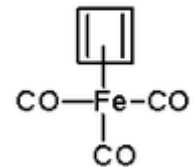
These are two sets of Ziegler-Natta catalyst/co-catalyst systems. Either way, we have four chlorine atoms.



The π -electrons from propylene end up filling titanium's empty orbital.

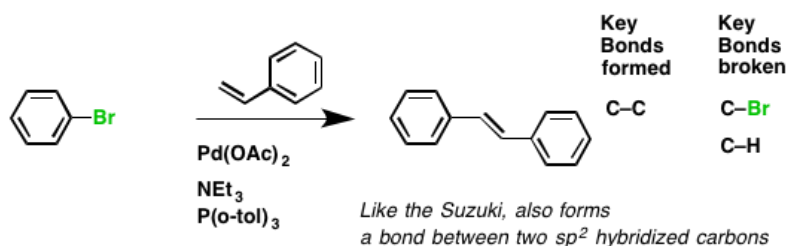


- 1965 Discovery of [cyclobutadieneiron tricarbonyl](#)

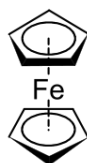
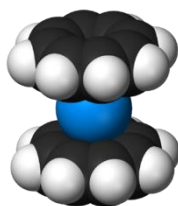


- 1968 [Heck reaction](#)

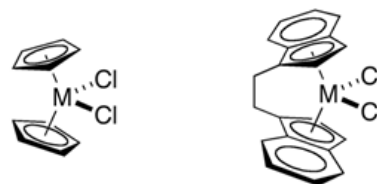
Heck Reaction - another Pd-catalyzed C-C bond forming reaction



- 1973 [Nobel prize](#) [Geoffrey Wilkinson](#) and [Ernst Otto Fischer](#) on [sandwich compounds](#)



1, M = Zr, Hf

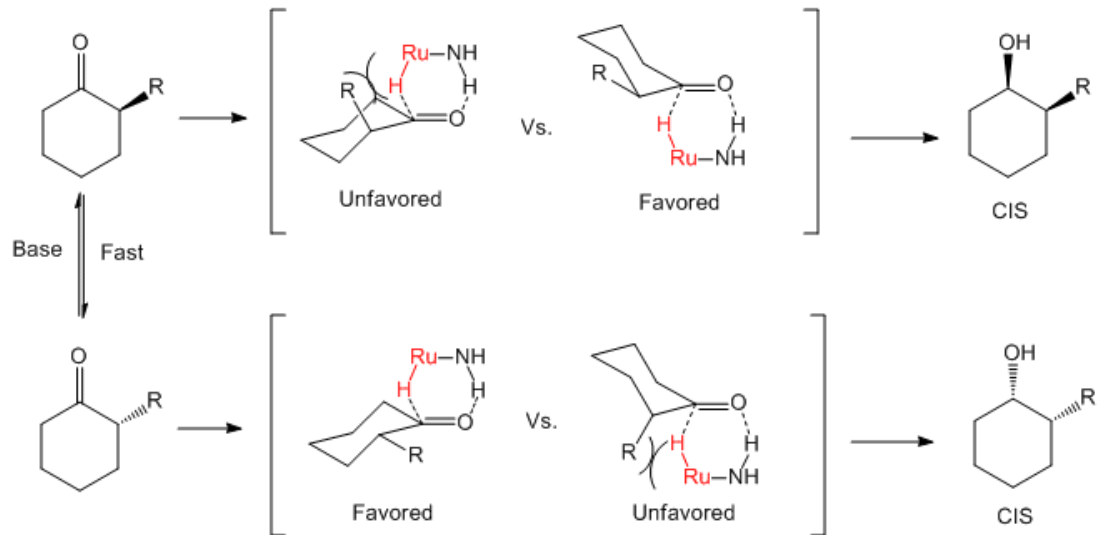


2, M = Zr, Hf

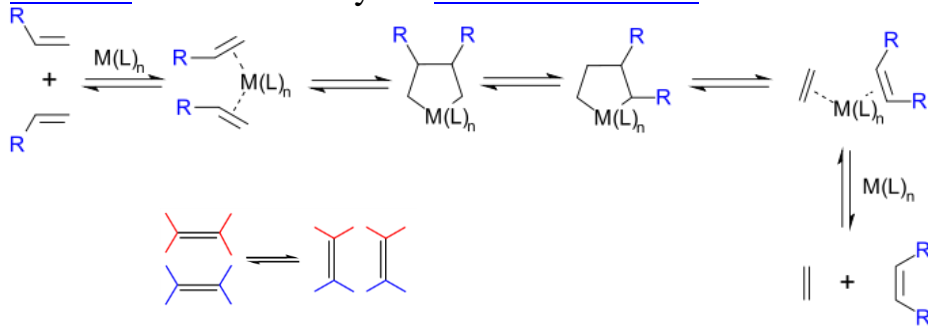


3, M = Zr, Hf

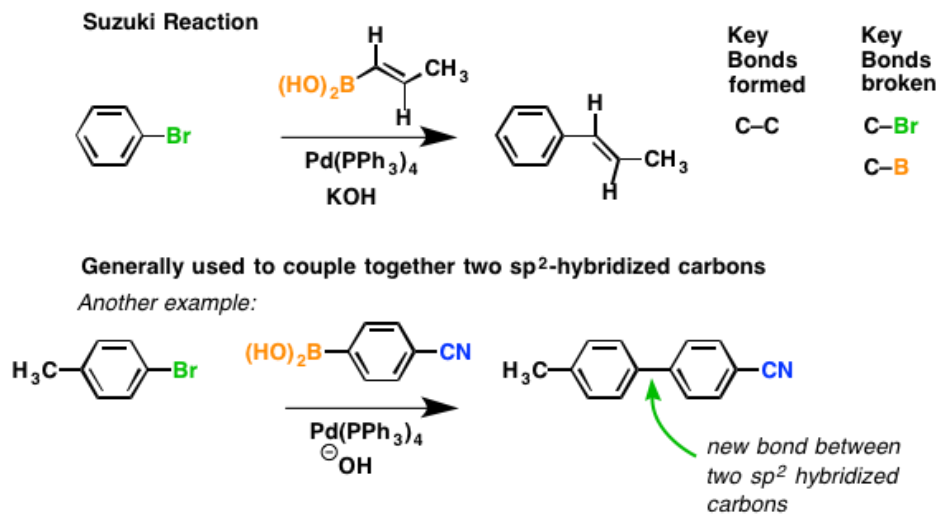
- 2001 [Nobel prize](#) [W. S. Knowles](#), [R. Noyori](#) and [Karl Barry Sharpless](#) for asymmetric hydrogenation



- 2005 [Nobel prize](#) [Yves Chauvin](#), [Robert Grubbs](#), and [Richard Schrock](#) on metal-catalyzed [alkene metathesis](#)

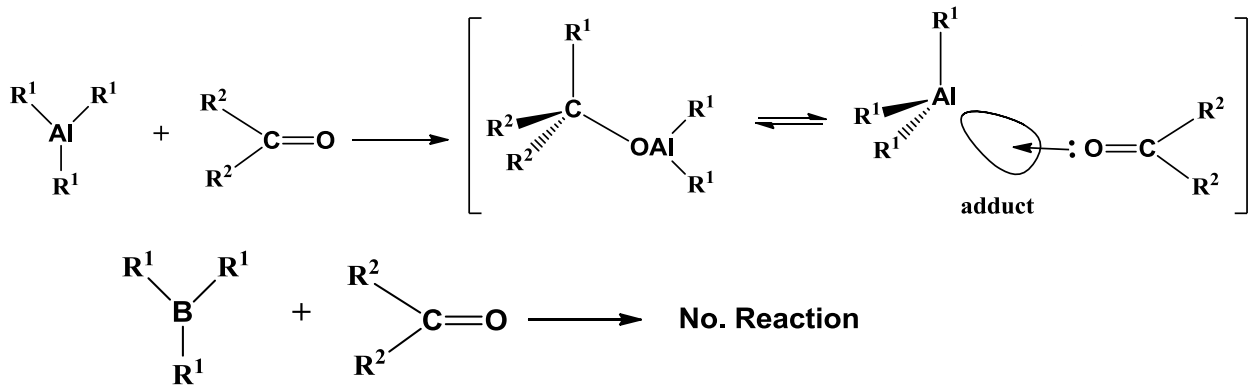


- 2010 [Nobel prize](#) [Richard F. Heck](#), [Ei-ichi Negishi](#), [Akira Suzuki](#) for palladium catalyzed cross coupling reactions



اهم العوامل المؤثرة على الفلز في تناسقه

- أ. **الترتيب الإلكتروني** : تأثير توزيع الإلكترونات حسب قاعدة هوند ومبدأ باولي على التناسق ثم شحنة النواة (تداخل عاملي الوزن الذري والعدد الذري)
- ب. **الأوربتالات الذرية** : ونقصد بذلك أثر كون الأوربتالات الذرية مهيئة تناظرياً لتكوين أوامر مع الكربون ام لا .
- ت. **السالبية الكهربائية وطاقة التأيين واللفة الإلكترونية والحجم الذري**
- على الرغم من ان العناصر في المجموعة تتصرف بنفس التصرف الا انها تختلف بعض الأحيان. فعلى سبيل المثال يتفاعل المركب العضوي الفلزي للالمنيوم مع الالديهايد والكيون ليكون adduct بينما لا تتفاعل المركبات العضوية الفلزية المقابلة للبورون تحت الظروف الاعتيادية.



□ يمكن التعبير عن السالبية الكهربائية بالعلاقة التالية :

$$EN = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744 \quad \text{حيث } Z^* = \text{الشحنة المؤثرة للنواة} = r = \text{نصف قطر التكافؤ}$$

ولما كان الحجم الذري يزداد نزولاً في الطائفة ويقل باتجاهنا نحو اليسار لذا من المتوقع ان تترتب السالبية وفقاً لهذه المتغيرات.

التآصر مع الفلز : بصورة عامة التآصر التساهمي والأيوني هو الأساس في التآصر الكيميائي ، فالتآصر التساهمي هو ذلك الذي يتكون عند اقتراب ذرتين متشابهتين (H – H) يعني مشاركة الكترونية . من ناحية أخرى فلا يوجد شيء أو مصطلح ان هناك تآصر أيوني 100% أي ان التآصر يكون بين التساهمي والأيوني.

$$\text{Ionicity (\%)} = (EN_A - EN_B) e^{\frac{1}{4}} \quad \text{اقترح باولنك هذه المعادلة}$$

حيث EN_B, EN_A تعبر عن السالبية الكهربائية للذرتين A, B على التوالي.

EN _A -EN _B	Ionicity (%)	EN _A -EN _B	Ionicity (%)	EN _A -EN _B	Ionicity (%)	EN _A -EN _B	Ionicity (%)
0.2	1	1.0	22	1.8	55	2.6	82
0.4	4	1.2	30	2.0	63	2.8	86
0.6	9	1.4	39	2.2	70	3.0	89
0.8	15	1.6	47	2.4	76	3.2	92

س/ استنتج صفات الأصرة (B – C) و (Al – C) وفق الجدول

$$EN_C - EN_{Al} = 2.5 - 1.6 = 0.9$$

$$EN_C - EN_B = 2.5 - 2.1 = 0.4$$

الإستقطابية

ان الاعتقاد السائد أو سوء الفهم misconception بأن التآصر التساهمي القوي شديد الرفض reluctant للاشتراك Participate بالتفاعلات الأيونية ، فإن المعروف جداً ان جزيئة الأيودين I₂ التساهمية تشترك بسهولة بعدد كبير من التفاعلات الأيونية . يفسر هذا السلوك بالاستقطابية العلية في الأصرة (I – I)

وتعود الإستقطابية الى المزدوج القطبي dipole moment المحتث داخل الأصرة ، وتعد الإستقطابية مهمة جداً عند دراسة الذرات الثقيلة في الكيمياء العضوية الفلزية مثل Pd , Tl , Hg .

قوة الأصرة وطول الأصرة :

تعرف طاقة الأصرة بأنها الطاقة اللازمة لشطر Cleave الأصرة الى جذرين حرين Bond dissociation- energy (DE) حسابات هذه الطاقة في الجزيئات معقدة جداً ، رغم ان المصطلح واضح لكننا سنعني هنا بالتآصر التساهمي (M-C)

Me ₂ M	BE (b.P)	Me ₃ M	BE (b.P)	Me ₄ M	BE (b.P)	Me ₃ M	BE (b.P)
Me ₂ Be	-- (217)	Me ₃ B	87 (-22)	Me ₄ C	83 (10)	Me ₃ N	75 (3)
Me ₂ Mg	--	Me ₃ Al	60 (126)	Me ₄ Si	70 (27)	Me ₃ P	66 (40)
Me ₂ Zn	42 (44)	Me ₃ Ga	59 (56)	Me ₄ Ge	59 (43)	Me ₃ As	55 (52)
Me ₂ Cd	33 (106)	Me ₃ In	41 (136)	Me ₄ Sn	52 (57)	Me ₃ Sb	52 (79)
Me ₂ Hg	29 (93)	Me ₃ Tl	- (147)	Me ₄ Pb	37 (110)	Me ₃ Bi	34 (110)

$$BE(D) = \Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_f (M (g)) + n \Delta H^{\circ}_f (Me(g)) - \Delta H^{\circ}_f (Me_n M(g))$$

طاقة تكوين المركب النهائي طاقة تكوين جذر مثيل غازي طاقة تكوين فلز غازي صافي الطاقة

- ◆ ضمن الطائفة الواحدة طاقات الأواصر تنخفض مع زيادة العدد الذري (زيادة الحجم تعني بعد شحنة النواة ووبالتالي ضعف الأصرة).
- ◆ تداخل الأوربتالات الهجينة للكربون (2S 2P) المندمجة (SP, SP², SP³) يكون أكبر عن الدورة الأولى القصيرة (ذات العدد الكمي (2) من تلك التي يكون عددها الكمي الرئيسي أكبر).

الطاقة الشبكية ونصف القطر الأيوني :

من المتوقع ان تتكون مركبات مستقرة بواسطة عناصر ذات موجبية عالية عندما يكون الأنيون الكربوني مستقر وعلى سبيل المثال فإن ظاهرة الرنين في الهيدروكربونات غير المشبعة (التي تخضع لقاعدة هوكل) تعطي أيوناً سالباً مستقراً وهكذا فالجذر الحر $C_5H_5^-$ يكتسب الكاترون ليتحول الى $C_5H_5^-$ بحيث تكون أيونات π الستة نظاماً غير متمركزاً أي انه اروماتياً مستقراً وهكذا يكون $Mg^{2+} [(C_5H_5)_2]^{2-}$ مركباً أيونياً مستقراً. وكذلك بسبب السالبية العالية للتهجين SP فإن الاستيلين يكون مركبات ايونية مستقرة الى حد كبير مع الليثيوم والصوديوم. ومن جهة أخرى يؤدي التداخل الاوربتالي للعناصر الفلزية في الدورة الطويلة الأولى مع اوربتالات الكربون (بسبب تقارب الحجم) الى تكوين مركبات أكثر استقراراً.

المجموعة الكربونية

بالإمكان التوصل الى السالبية الكهربائية والقاعدية للمجموعة الكربونية أو الحامضية للحوامض الكربونية من العوامل التالية:

- ◆ **التأثير الحثي للذرات غير المتجانسة Heteroatoms** مثلاً :

Methane PKa = 48

Chloroform PKa = 24

□ يتضح هنا تأثير السالبية الكهربائية (السحب) لذرة الكلور ذات السالبية العالية قياساً بالكربون.

وكذلك يحدث في الفينول إذ ان السحب الألكتروني من قبل حلقة البنزين لألكترونات الاوكسجين يساعد على □ فقدان البروتون وزيادة الحامضية.

◆ **Inhibition** التأثير الرنيني وكبتة

اذن حامضية التلوين العالية قياساً بالميثان

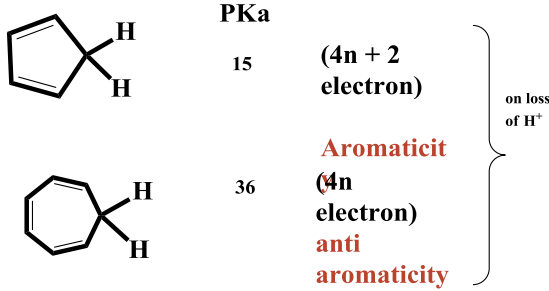
Methane PKa = 48

ناتجة من الرنين للبنزيل كاربانيون وزيادة الحلقات الأروماتية
تزيد الرنين على الرغم من ان الحلقات الثلاثة تسبب إعاقة فراغية
قتريد الحامضية ولكن بشكل قليل.

	PKa
	41
	34
	31.32

Aromaticity الأروماتية

عند فقدان بروتون السايكلوبنتادايين يصبح حامل لكتروني الـ π الـ $4n + 2$ التي تتبادل المواقع مع الأواصر المزدوجة في التركيب الخماسي لذا يعد أروماتياً ولما كان الفقدان سهل بسبب الإستقرارية الأروماتية اذن الحمضية كبيرة.



Hybridization effect التهجين

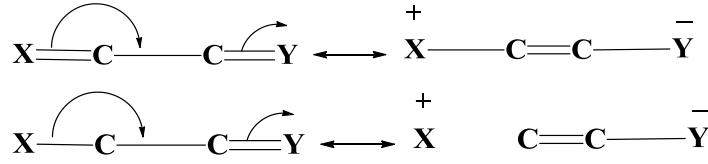
	PKa	
Ethane	49	P واضح ان اوربتال S أوطأ طاقة من أوربتال P
Ethylene	44	يعني أوربتال S اكبر سالبية من أوربتال P
Acetylene	25	وهكذا فإن أوربتال SP اكبر سالبية من أوربتال SP ² أي ان الاستيلين هو الأكبر حامضية.
		S > SP > SP² > SP³ > P

طاقة الأصرة وطول الأصرة لـ كاربون - كاربون و كاربون - هيترو

Bond type	Bond length(°A) BE (Kcal/mole)	Bond type	Bond length(°A) BE (Kcal/mole)	Bond type	Bond length(°A) BE (Kcal/mole)
C—C	83-85	C—H	96-99	C—S	66
SP ³ —SP ³	1.54	SP ³ —SP ²	1.10-/(0.02)	C—Cl	79
SP ³ —SP ²	1.50	C—N	69-75	C—Br	60
SP ³ —SP	1.46	SP ³ —N	1.47	C—I	52
SP ² —SP ²	1.48	SP ² —N	1.36		
SP ² —SP	1.43	C≡N	143		
SP—SP	1.38	SP ² —N	1.28		
C=C	146-151	C≡N	204		
SP ² —SP ²	1.34	SP—N	1.16		
SP ² —SP	1.31	C—O	85-91		
SP—SP	1.28	SP ³ —O	1.41		
C≡C	199-200	SP ² —O	1.34		
SP—SP	1.21	C=O	173-181		
		SP ² —O	1.20		
		SP—O	1.16		

ملاحظات حول الجدول

♦ التأثير الرنيني يقلل من طول الأصرة



♦ الأواصر كاربون – كاربون المفردة أطول من المزدوجة لذا فهي أقل طاقة كسر وهكذا تكون الثلاثية هي الأكبر طاقة كسر.

♦ الأوكسجين اصغر حجماً من الكاربون واكبر سالبية والأصرة كاربون- أوكسجين أكبر طاقة كسر وهكذا عند مقارنة

I, Br, Cl