

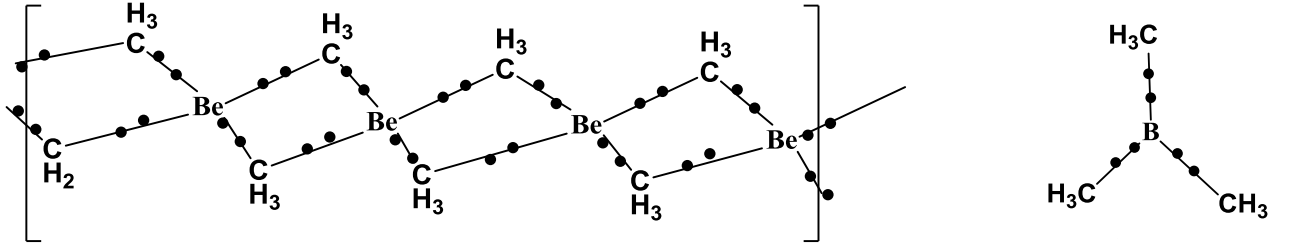
Molecular structure التركيب الجزيئي (تركيب المركبات العضوية الفلزية)

القاعدة الثمانية:

رغم التطور الحاصل في النظريات الكيميائية لكن لاتزال القاعدة الي ابرمها لويس (القاعدة الثمانية لويس) التي تستند على ان عناصر الدورة الأولى لها ميل شديد لملء غلاف التكافؤ بثمانية إلكترونات للوصول الى ترتيب الغاز الخامل ونحن نعلم جيداً أن القاعدة طورت الى القاعدة الثمانية بالنسبة لهيدروجين والهيليوم . أما مايتعلق بالعناصر الانتقالية أو مايسمى بعناصر بلوك d فتسمى هذه القاعدة بقاعدة الثمانية عشر الكترون.

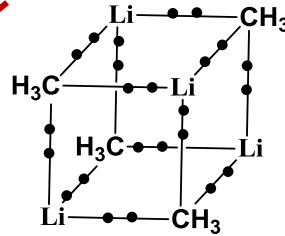
نرى مايلي: Me_3B (sextet) Me_2Be (quartet) $MeLi$ (duet)

اذن الجميع هنا لاينطبق على القاعدة الثمانية بينما الحالة الأيونية لهذه المركبات تتوافق مع قاعدة الالك ترونين والثمانية



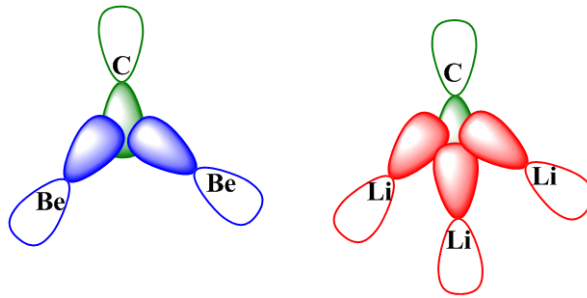
$[BeMe_2]_n$ Octet (فقط ينطبق) ✓

BMe_3 sextet



$(LiMe)_3$ sextet ✗

نستنتج من ذلك ان المركبات العضوية الفلزية على الغالب لاتنطبق على قاعدة لويس الثمانية وهي تصل الى القاعدة الثمانية بتكوين جزيئات لها ميل كبير لإكتساب الكترونات مثل BMe_3 (حوامض لويس) أو بالتجمع الذاتي أو بتكوين معقدات مع مادة مانحة للإلكترونات (قاعدة لويس) ومن الممكن تفسير التناسق متعدد المركز للبريليوم كالاتي:



العوامل المتحكمة بالشكل الجزيئي هي

زاوية الأصرة ، التهجين ، تنافر الكاترون – الكاترون.

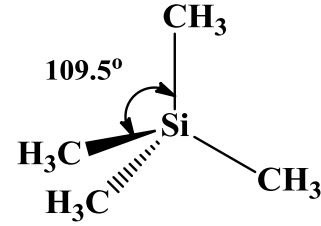
حسب قاعدة لويس الثمانية لا يمكن الإستدلال على شكل جزيئة SiMe_4 فيما اذا كانت مربع مستوي او رباعي السطوح.

اذن لو عرفنا زاوية الأصرة Si-C-H , H-C-H , C-Si-C والدوران الحر للأصرة Si-C وآلية الترابط بين الذرات (التهجين) يمكننا التوصل الى شكل الجزيئة.

اشعة اكس X-ray وطيف الرنين النووي المغناطيسي NMR يمكن ان تدلنا على شكل الجزيئة الفراغي.

ولما كان تهجين Si-CH_3 من نوع SP^3 اذن الشكل رباعي السطوح

Hybridization	Bond angle
SP	180°
SP ²	120°
SP ³	109.5°
dSP ²	90°
dSP ³	90° & 120°
d ² SP ³	90°



وكما معروف بان التنافر الألكتروني بين المزدوجات المتأصرة وغير المتأصرة يترتب كما يلي

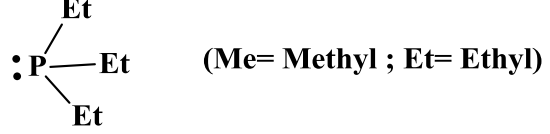
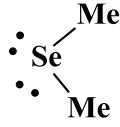
lonepair- lonepair > lonepair- bondingpair > bondingpair- bondingpair

وعلى الرغم من ان الطاقات لاتعطي الزوايا بالتحديد لكنها تحدد الشكل العام للجزيئة والرقم التقريبي لزوايا التاصر مثال على ذلك يمكن من معرفة التنافرات الاستدلال على كون $(\text{BeMe}_2)_n$ ذو شكل رباعي السطوح كاذب (pseudo tetrahedral) .

نستخلص من هذه المقدمة ان المركبات العضوية الفلزية ممكن ان تكون أيونية أو تساهمية اعتماداً على كهروسالبية العنصر الفلزي.

وتختلف الكيمياء العضوية الفلزية عن تلك العضوية الصرفة بما يلي:

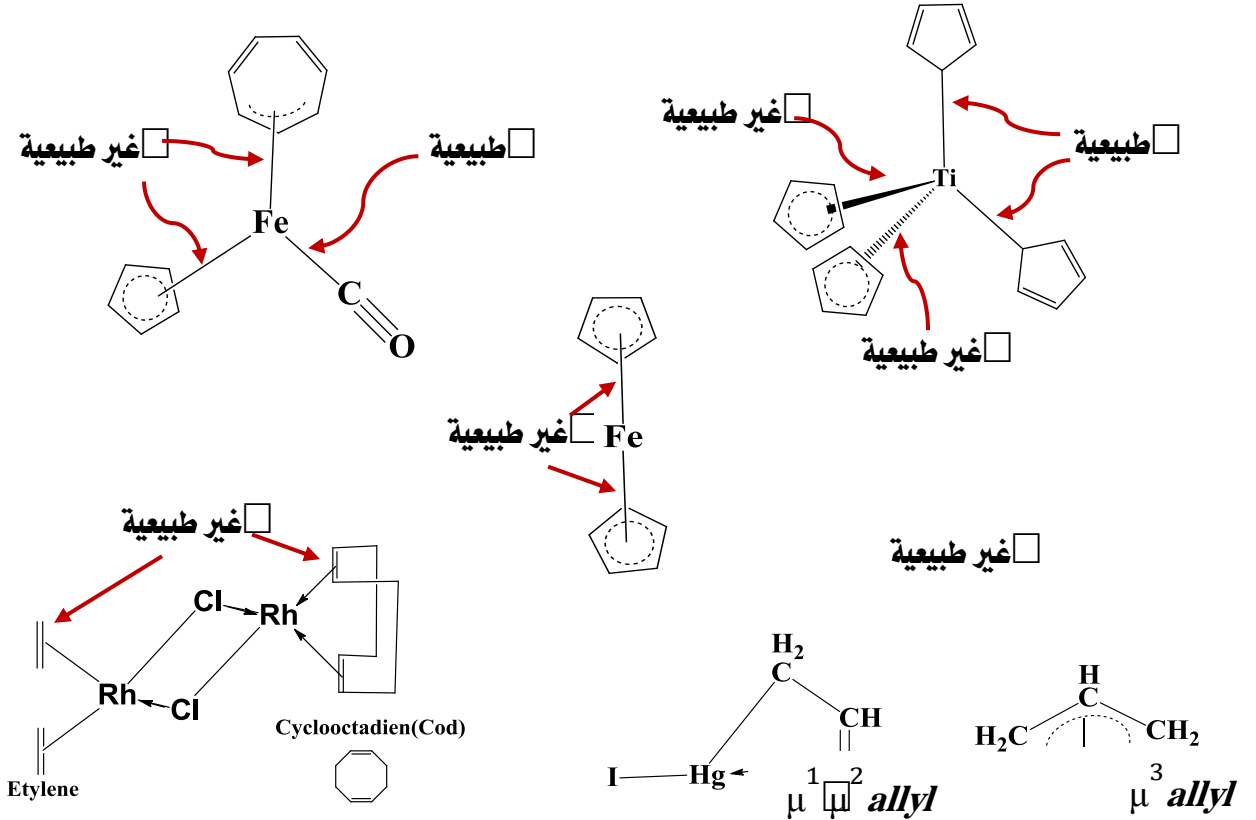
- ♦ احتمالية وجود أوربیتال d في العناصر الفلزية مثل SiR_4 بينما لا يوجد في CR_4 .
- ♦ توسيع قابلية المنح الألكتروني لجميع الألكيل والأريل مع المزدوجات غير المتأصرة على العنصر

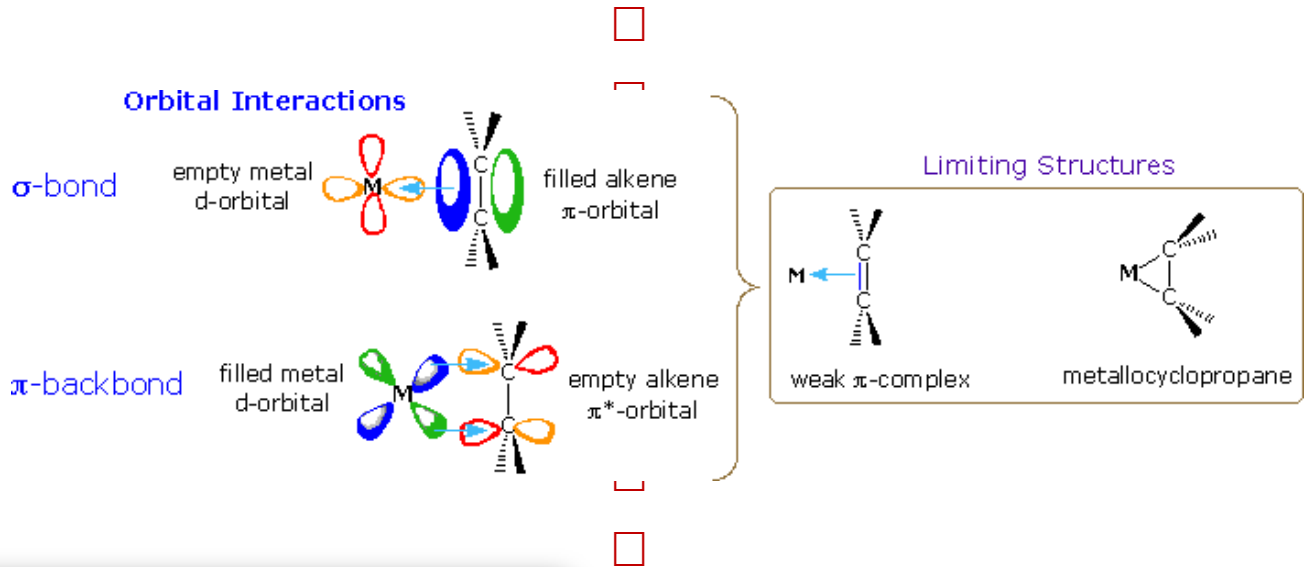


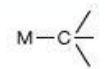
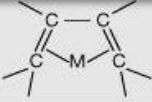
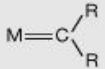
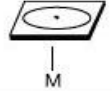
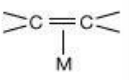
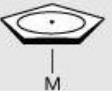
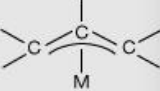
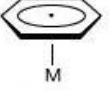
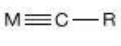
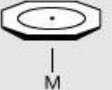
- ♦ يمكن ان تكون هناك مركبات ذات عوز الكتروني كما تقدم في BR_3 أو ما يسمى بجامض لويس ويمكن ان يوسع تناسقه مع مركب ثاني كقاعدة لويس.
- ♦ قطبية المركبات العضوية الفلزية اكبر من تلك للعضوية الصرفة لاختلاف الكهروسالبية بين العنصر الفلزي والكربون.

أواصر كاربون – فلز غير طبيعية

نعني بذلك التآصر مع الفلز عن طريق الغيمة الألكترونية للمزدوجات في أواصر π





Common organic groups (ligands) in organometallic chemistry				Common organic groups (ligands) in organometallic chemistry			
available electrons*	hapticity†	ligand	metal-ligand‡, § structure	available electrons*	hapticity†	ligand	metal-ligand‡, § structure
1	η^1	methyl, alkyl CH_3 , CH_2R		4	η^4	1,3-butadiene C_4H_6	
2	η^1	alkylidene (carbene)		4	η^4	cyclobutadiene C_4H_4	
2	η^2	alkene $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		5 (3) (1)	η^5 η^3 η^1	cyclopentadienyl C_5H_5 (Cp)	
3	η^3	π -allyl C_3H_5		6	η^6	benzene C_6H_6	
3	η^1	alkylidyne (carbyne) $\text{C}\equiv\text{R}$		8 (6) (4)	η^8 η^6 η^4	cyclooctatetraene C_8H_8 (cot)	

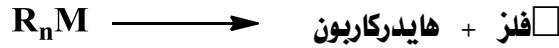
الإستقرارية في المركبات العضوية الفلزية

أ-الإستقرارية الحرارية :

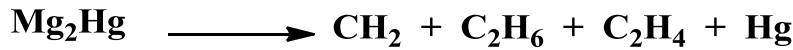
ان حرارة التكوين (أو على نطاق ضيق الطاقة الحرة باعتبار ان القيم المتوفرة للإنتروبي قليلة لذا يستخدم ΔH_f° بدلاً من قيم ΔG_f°) لمركب معين هي مقياس لإستقراريته الترموداينميكية وهناك مركبات ذات حرارة تكوين واطنة لجميع المثيل مثل Me_3N & Me_4C وهذا نتيجة للترابط العالي في الظروف القياسية (1 atm. 298°f) وهذا يؤكد ان بعض المركبات العضوية الفلزية مستقرة بدرجة حرارة المحيط فيما يتعلق بتجزئها الى العناصر المكونة لها ومن الأمثلة على ذلك أيضاً Me_3B & Me_4Si . من جهة أخرى فإن بعض عناصر مركبات ب للمجموعة الطويلة الثالثة نعني بذلك Me_4Pb , Me_3Tl & Me_2Hg تكون غير مستقرة لهذا التجزؤ أي انها مركبات اندوثيرميه (ماصة للحرارة).

Compound	ΔH_f° (Kcal/mole)	Compound	ΔH_f° (Kcal/mole)
EtLi _(g)	13.9 +/- 1.4	Me ₄ Si _(g)	-57
MeMgI _(ether)	-68.3 +/- 0.6	Me ₄ Sn _(g)	-4.6 +/- 0.6
Me ₂ Zn _(g)	13.1 +/- 2	Me ₄ Pb _(g)	32.6 +/- 0.3
Me ₂ Cd _(g)	26.2 +/- 0.3	Me ₃ P _(g)	-23.0 +/- 1.5
Me ₂ Hg _(g)	22.3 +/- 1	Me ₃ As _(g)	3.7 +/- 1.2
Me ₃ B _(g)	-29.3 +/- 0.3	Me ₃ Sb _(g)	7.4 +/- 3.2
Me ₃ Al _(g)	-21.0 +/- 2	Me ₃ Bi _(g)	46.1 +/- 2
Me ₄ Al ₂ _(g)	-62 +/- 4	Ph ₃ Al _(c)	53.8 +/- 2.5
Me ₃ Ga _(g)	-9.2 +/- 4	Ph ₃ Bi _(c)	112.3 +/- 2

ان جميع هذه المركبات اندوثيرمية واعداداً كثيرة غيرها تعد غير مستقرة ثرموداينميكياً لتفاعلات كالاتية:



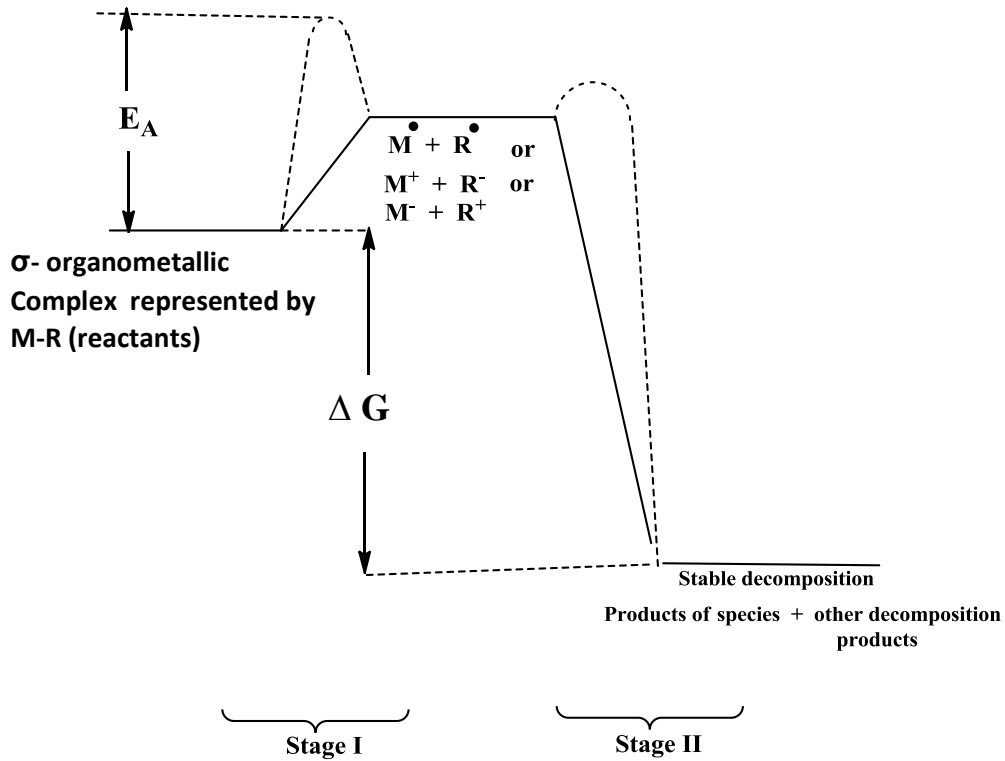
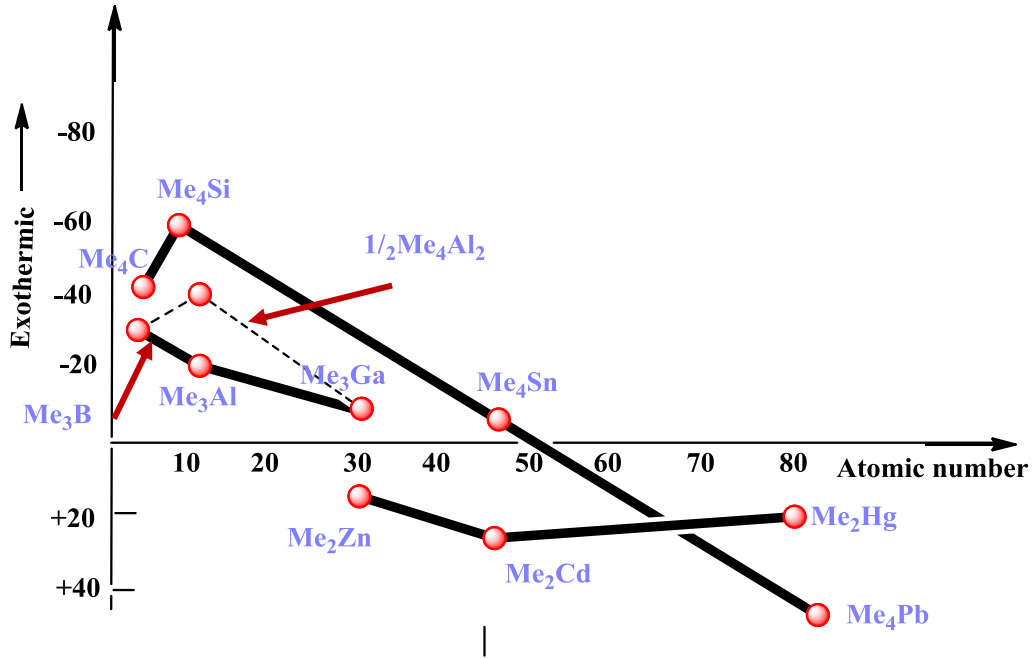
وكمثال على ذلك هو



ان كثيراً من هذه المركبات غير قابلة للفصل بعد تحضيرها أي انها مركبات مقاومة للتجزؤ الحراري .

من اجل ان يشرع المركب بالتجزؤ فإن طاقة التنشيط يجب ان تكون واطنة وان مثل هذه الخطوة ممكن ان تستخدم في الشطر التجانس وتكوين الجذور الحرة ا وان يكون الشطر غير متجانس أي ان احدى الذرتين تأخذ زوج الالكترونات المكون للأصرة لتصبح سالبة الشحنة تاركة الذرة الأخرى موجبة الشحنة من المرجح ان يكون تفكك الأصرة اسهل عند وجود اوربتالات فارغة واطنة في ذرة الفلز. ان طاقة التنشيط في بعض المركبات تعتمد بصورة نوعية على قوة الأصرة فلز- كاربون الى حد يعزى الى درجة تكسر الأصرة في الحالة الانتقالية وهكذا نجد ان مثيلات مجموعة الطائفة الرابعة وعند الهبوط الى اسفل الطائفة تنخفض طاقة الأصرة وهكذا يمكن مقارنة التجزؤ الحراري لرابع مثيلات الرصاص مقارنة برابع مثيلات الكاربون على الأساس الحركي والثرموداينميكى.

أما من جهة التجزؤ بكتنا حالتيه المتماثل وغير المتماثل فلان العامل المتحكم هنا هو استقرارية الفصيل المتكون سواء اكان جذر حر او أيون . إن تكون فواصل مستقرة ممكن ان يجهز الحالة الوسطية بطاقة التنشيط مما يساعد على التجزؤ .



مخطط التجزؤ الحراري لمعقد سكما فلز- عضوي

الإستقرارية تجاه الأكسدة Stability of oxidation

لما كانت الطاقة الحرة لتكوين أكسيد الفلز وثاني أكسيد الكربون والماء سالبة كبيرة فإن المركبات العضوية الفلزية تكون غير مستقرة تجاه الأكسدة وكثيراً منها غير مستقرة حركياً تجاه الأكسدة حتى في درجة حرارة الغرفة كما في Me_3Sb , Me_3In , Me_2Zn التي تحترق بشدة في الهواء وربما يعزى ذلك الى وجود اوربتالات الفارغة والواطنة الطاقة مثل SP في Me_3In أو زوج منفرد من الألكترونات مثل Me_3Sb وحيث ان المجموعة الرابعة ب لا تمتلك أي من هاتين الصفتين فهي تسلك سلوك مركبات مشبعة وتقاوم الأكسدة كما في Me_2Hg .

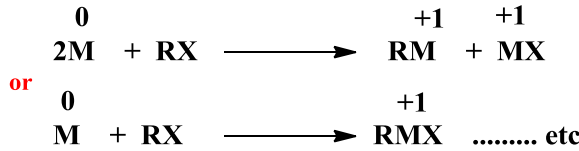
الإستقرارية تجاه التحلل المائي Stability of hydrolysis

ان التحلل المائي يعني مهاجمة نيوكليوفيلية من قبل الماء أي ان العملية تكون سهلة عند وجود اوربتالات واطنة فارغة في ذرة الفلز ومن جهة أخرى فإن المشتقات العضوية الأيونية (المستقطبة) كما في المجموعة الأولى والثانية والعناصر In , Ga , Al , Cd , Zn تتحلل بسرعة من قبل الماء بينما لا يتأثر Me_3B بالماء في درجة حرارة المحيط على الرغم من ان اوربتال 2p يكون فارغ وقريب في البورون . وهكذا تكون المركبات العضوية للمجموعتين الرابعة ب والخامسة ب مستقرة تجاه التحلل المائي حيث تكون ذرة الفلز محاطة بغلاف مملوء بالالكترونات (8 الكترونات) مما يصعب من المهاجمة النيوكليوفيلية ، كذلك فإن الغالبية العظمى للمركبات الإنتقالية والتي تكون متعادلة تعتبر خاملة تجاه التحلل المائي.

طرق تحضير المركبات العضوية الفلزية

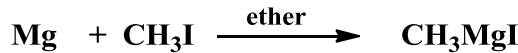
Methods For preparation of organometallic compounds

1- التفاعل المباشر للعناصر

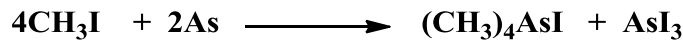


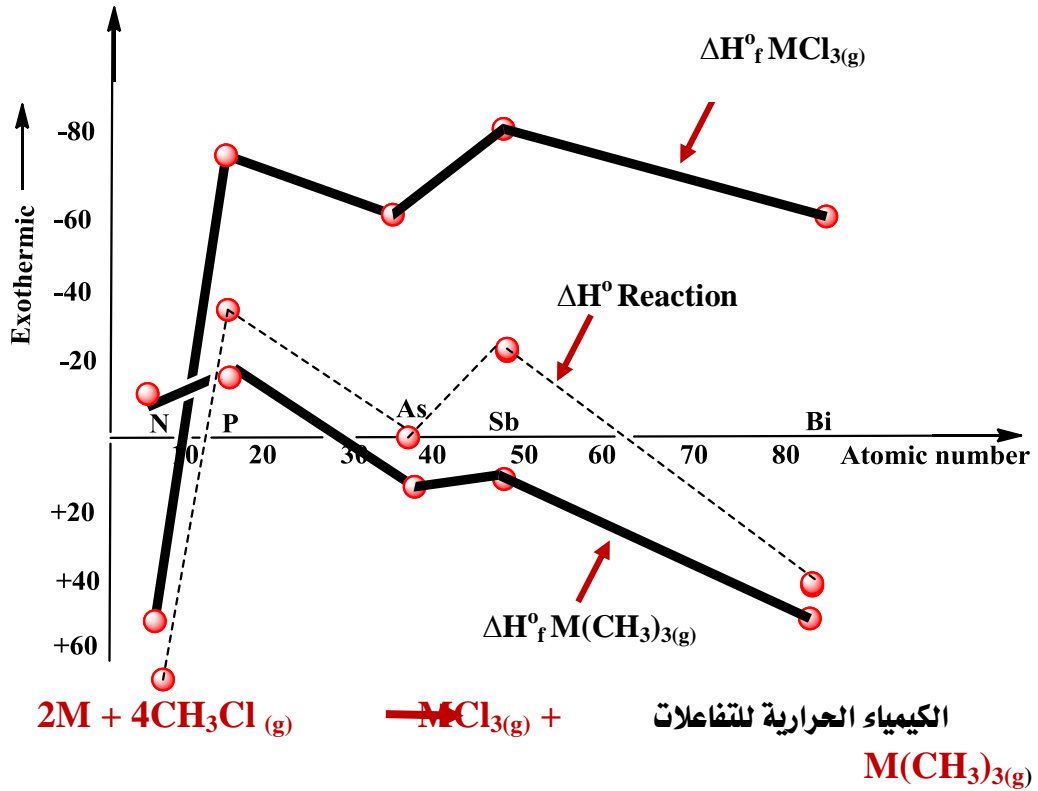
تعد هذه أهم طرق تحضير المركبات العضوية الفلزية وهي تستخدم في تحضير المركبات العضوية الفلزية للعناصر الرئيسية القابلة للاكسدة أو الممكن تأينها والعناصر الإنتقالية ومن أبرز الأمثلة والذي يعد عاملاً في تطوير الفكرة الحديثة للأصرة الكيميائية هو تفاعل الزنك مع هاليد الالكيل من قبل العالم الإنكليزي فرانكلاند عام 1845

والأكثر أهمية هو اكتشاف الكيميائي الفرنسي كرينيارد لما يسمى بكاشف كرينيارد

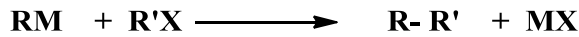


وفي الماضي البعيد ايضاً أي في عام 1870 لاحظ كاهورس ان الزرنيخ يتفاعل مع ايوديد الميثيل في انبوية مسدودة



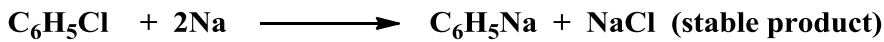


ومن العناصر الأخرى الليثيوم والذي تشكل مركباته إحدى المشاكل وهو ما يسمى بظاهرة ازدواج وارتز أي تفاعل المادة المحضرة مع المادة المتفاعلة



ولعل أسباب هذه الظاهرة هي: أ. عدم استقرارية المركب الناتج العضوي الفلزي. ب. الفعالية الشديدة للمادة المتفاعلة

وأهم مركبات الليثيوم التي تعاني مثل هذا النوع من الازدواج هي الليلات الليثيوم وبنزلياته كذلك ممكن وبهذه الطريقة تحضير مركبات عناصر الأخرى مثل K, Na, Ba, Sr, Ca

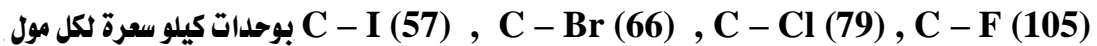


وهذا التفاعل الازدواجي أقل أهمية في سلاسل الأريل حيث أن البروميديات والايوديديات غالباً ما تستخدم بنجاح.

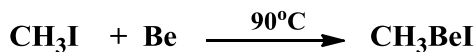


وتترتب فعالية الهاليدات العضوية كالتالي:

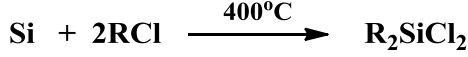
حيث أن طاقات الأصرة كربون - هالوجين تنعدر



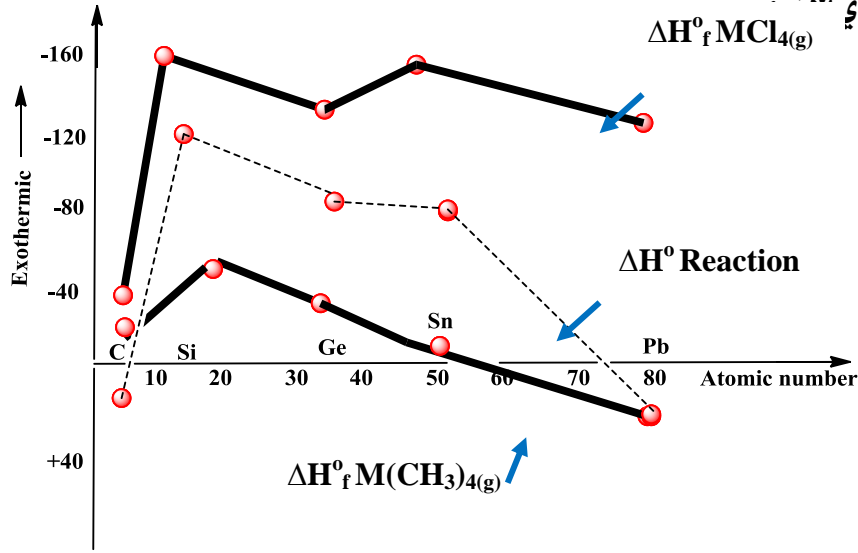
وتختلف فعالية العناصر بهذه الطريقة فمنها ما يحتاج إلى حرارة قليلة نسبياً مثل



أما عناصر p , As , Sb , Sn , Si فتحتاج حرارة عالية فمثلاً يحضر مركب السيليكون بإمرار بخار الهاليد العضوي على السيليكون ممزوجاً بالنحاس ويسخن إلى $250 - 400$ درجة مئوية.



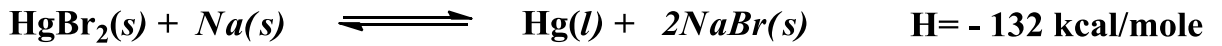
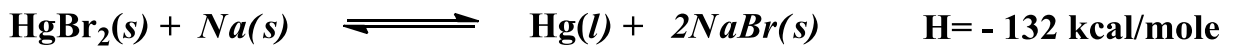
إن هاليدات السيليكون العضوية تعد نواتج وسطية مهمة في صناعة السيليكون وغالباً ما يدعى هذا بالتفاعل المباشر فكثير من مركبات السيليكون تحضر اعتماداً على ثنائي الكيل ثنائي هاليد السيليكون أو المركبات



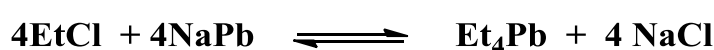
إن قوة الأصرة $M - C$ في العناصر B تنحدر بعدة عند الانتقال من عناصر الدورة الطويلة الثانية (مثل Bi, Pb, Tl) إلى عناصر الدورة الطويلة الثالثة (مثل Si, Sn)، إن الكيالات كل من الثانية (Bi, Pb, Tl) إن الكيالات كل من الثانية (Bi, Pb, Tl)، تعد جميعاً مركبات قوية الإندوثيرمية وإن حرارة تكوينها غير المحبذة لاتعادل بتكوينها الهاليدات الإكسوثيرمية عندما تعامل الفلزات مع الهاليدات الألكيلية.

طرق السبيكة Alloy Methods

في حالة المركبات ذات التفاعلات الإندوثيرمية تلعب طاقة التنشيط دور مهم في إعطاء الناتج ولما كانت اندوثيرمية ففي هذه الحالات يمكن استخدام التفاعل، العناصر الأثقل Bi, Pb, Tl, Hg المباشر وذلك باستخدام سبيكة من الفلز مع أحد العناصر القلوية كالصوديوم بدلاً من الفلز وحده وهنا تكوين هاليد الصوديوم الإكسوثيرمي (الباعث للحرارة) بقوة يجهر دافعة وهذا يمكن تحضير الكيالات وأريالات هذه



استخدمت طريقة السبيكة في تحضير عدد من المركبات المهمة مثل رباعي مثيل ورباعي أثيل الرصاص وهي مادة

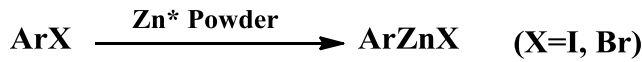
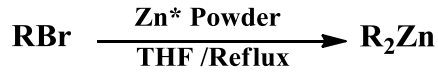
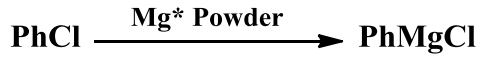


مضافة إلى البترول لمنع القرقعة

وبطريقة مشابهة استطاع العالم مايكلز تحضير ثلاثي اريلات البرموت

وعلى العكس من طريقة السبيكة ونتيجة للفعالية العالية لبعض العناصر مثل الزنك والمغنيسيوم تستخدم

مساحيق هذه العناصر كما في الأمثلة التالية

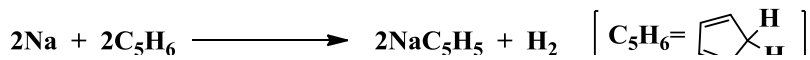
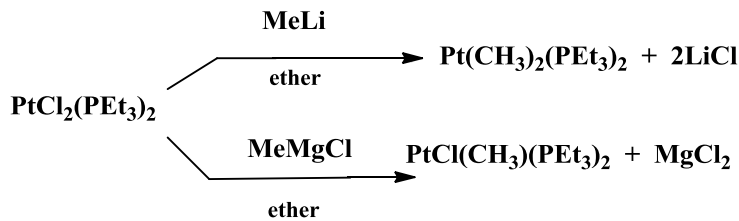
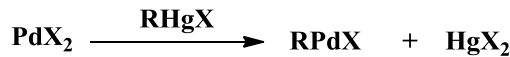
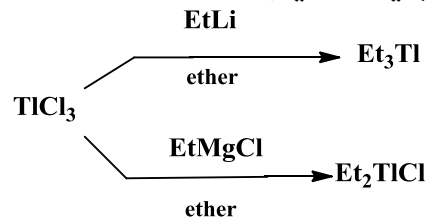


إستخدام كواشف الألكلة:

ماهي كواشف الالكلة؟

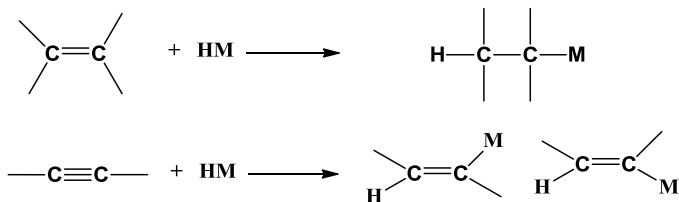
باختصار هي المركبات التي تعطي عند تفاعلها مجموعة الكيل بسهولة ومن أمثلتها:

- ١- كواشف كرينيارد
- ٢- مركبات الليثيوم العضوية
- ٣- الكيالات الانميوم
- ٤- الكيالات الزنبق
- ٥- سايكلوبنتاايبيناييل الصوديوم.



٣-تفاعل الفلزات أو الهيدريدات الفلزية مع الألكينات والألكاينات

التفاعل العام لهذا النوع من التفاعلات يمكن تمثيله بالآتي:

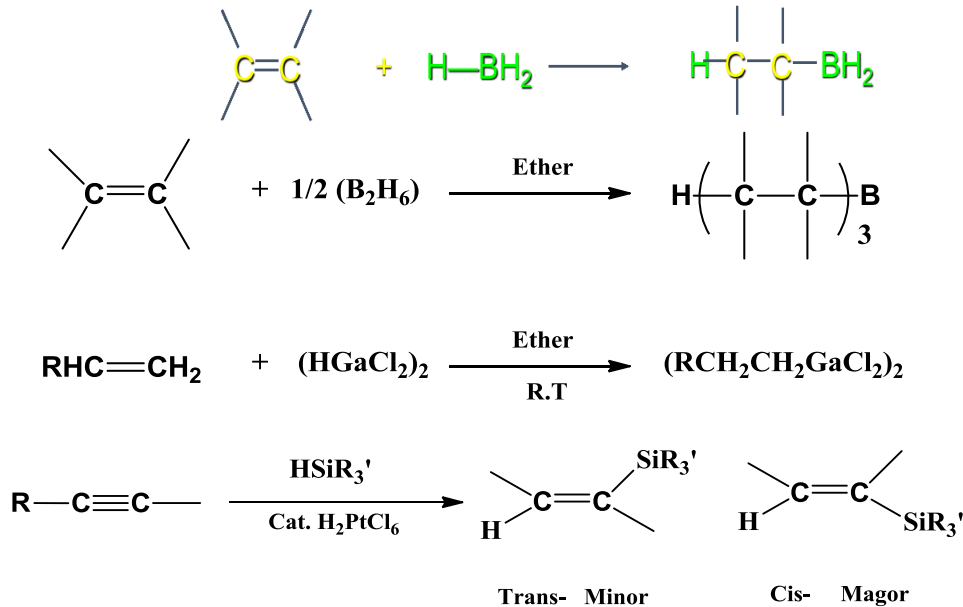


Hydoration and Hydroboration and Hydroalumination

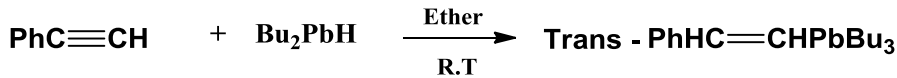


Organoboron Compounds

Synthesis of Organoboranes by Hydroboration

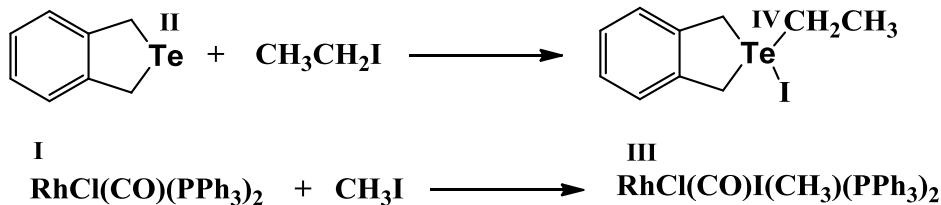


ومن الجدير بالذكر ان هيدريد ثلاثي نورمال بيوتيل الرصاص يعد فعالاً الى درجة بحيث يضاف بسرعة الى الاوليفينات والأستيلينات في محلول ايثري وبدون استعمال محفز وحتى في درجة حرارة الصفر المئوي.



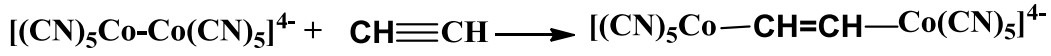
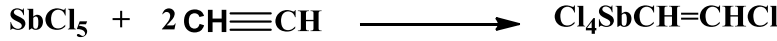
4. تفاعلات الإضافة التأكسدية Addition –Oxidation Reaction

يعرف هذا النوع من التفاعلات بانها تلك التي يعاني فيها المركب المتفاعل إضافة ذرات او جزيئات ويصاحب ذلك تغير في الحالة التأكسدية للذرة المركزية.



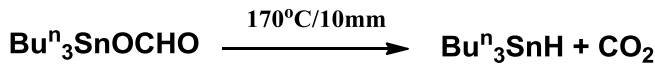
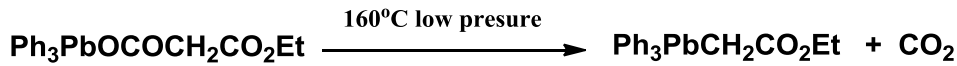
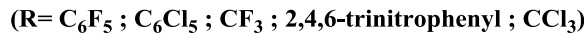
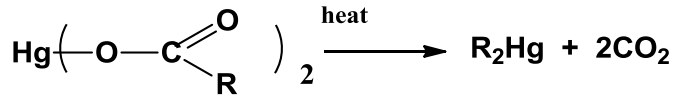
٥- تفاعلات الإقحام Insertion Reaction

هي التفاعلات التي تتضمن ادخال جزيئة بين ذرتين متأصرتين



٦- سحب جزيئة ثاني أوكسيد الكربون Decarboxylation

ان عملية سحب مجموعة الكربوكسيل من املاح معينة للحوامض العضوية للعناصر ب الثقيلة تؤدي الى تكوين اواصر كاربون- فلز وبصورة عامة من الضروري ان تحتوي الحوامض العضوية على مجاميع ساحبة لالالكترونات وان معظم الأمثلة تأتي من كيمياء الفلزات Pb, Sn , Hg . ان ثلاثي كلورواسيئات الزئبق يفقد مجموعة الكربوكسيل من السرعة بحيث لم يتم استخلاصه كمركب بينما تم الحصول على بس (كلورو مثيل) الزئبق تم الحصول عليه من تفاعل ثلاثي كلورو اسيئات الصوديوم مع هاليدات الزئبق باستعمال مزيج من الأثيلين كلايكول والاثير المثيلي كمذيب.

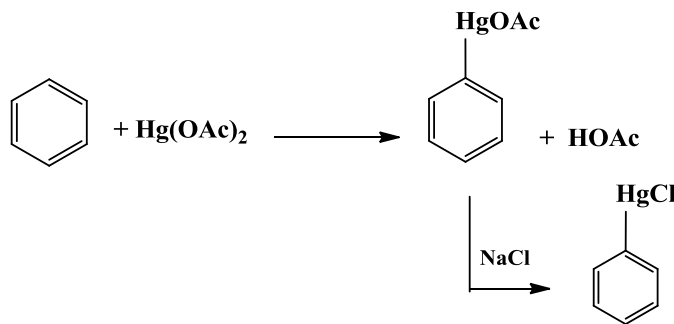


t-butyltinmate

60%

٧- زئبقة وتثلة المركبات الأروماتية Mercuration & thallation of aromatic compounds

تستند هذه الطريقة على ان المركبات الأروماتية تخضع لتفتعلات التعويض الألكتروليفية بواسطة الكاتايونات الحاوية على الزئبق أي HgX^+ ويستخدم عادة خلاص الزئبق في الكحول الاثيلي لأن البنزين والتولين يتزئبقان بسهولة



ان المركبات الاروماتية والتي تكون حساسة تجاه التعويض الالكتروفيلي اكثر من البنزين تكون اسهل عرضة للمهاجمة و وهكذا يكون الثايوفين والفيوران يتربقان عند تفاعلها مع خلات الزئبق في الكحول الاثيلي وان افضلية زئبقة الثايوفين تتضمن طريقة جيدة لازاحته من البنزين التجاري.

