المركبات العضوية للعناصر غير الإنتقالية

Organometallic compounds of elements of the main group elements

١ـ مركبات عناصر الطائفة الأولى والثانية

تعد الكيلات الليثيوم فعالة جداً وتكون حساسة للاوكسجين والرطوبة لذا فإن استعمال أجهزة جافة واجراء التفاعلات في جو خامل من النتروجين الخالي من الاوكسجين يعد امراً ضرورياً.

العنصر	الكهروسالبية	العنصر	الكهروسالبية
$_{3}Li$	**1.0**	$_{4}Be$	**1.47**
$_{11}Na$	**0.9**	$_{12}Mg$	**1.23**
$_{19}K$	**0.8**	$_{20}Ca$	**1.04**
$_{37}Rb$	**0.8**	$_{38}Sr$	**0.99**
$_{55}Cs$	**0.7**	$_{50}Ba$	**0.97**

تتصف بالأيونية وهذا مايفسر تفاعلاتها الشديدة مع الكاربونيلات والمركبات المستقطبة الأخرى.

- كما بينا سابقاً فإن مركبات الليثيوم لها تركيب مكعب (Sextet) وهو ذو عوز الكتروني وبذلك يعد حامض لويس لذا نجد ان هذا النوع من المركبات العضوية المعدنية يكون مستقر مع مذيبات مانحة الكترونياً مثل

TMEDA ; THF ; Et_2O ; (1,4-diazabicyclo[2-2-2]octane(DABCO)

وهي بنسبة 1:1 **$[Et_2O;MeLi]$**

طرق تحضير مركبات الليثيوم العضوية:

١ـ تفاعل فلز الليثيوم مع الهاليدات

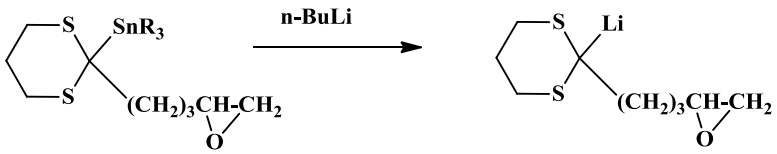
$$RX + 2Li \longrightarrow RLi + LiX$$

ويعد بيوتيل الليثيوم الذي استخدم كمحفز في بلمرة الدايينات وهو من المركبات المكتشفة بهذه الطريقة

٢ـ فلزنة الترانس Metal - Metal Exchange Reactions

$$R^1M^1 + R^2M^2 \longrightarrow R^1M^2 + R^2M^1$$

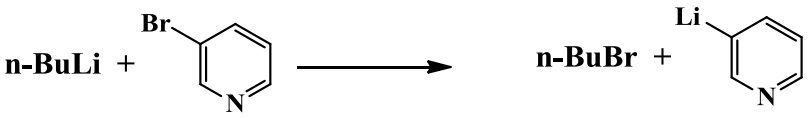
$$4PhLi + (CH_2{=}CH)_4Pb \longrightarrow Ph_4Pb + 4CH_2{=}CHLi$$



$$R_2Hg + 2Li \longrightarrow 2RLi + Hg$$

٣ـ تبادل فلز ـ هالوجين Metal -Halogen Exchange

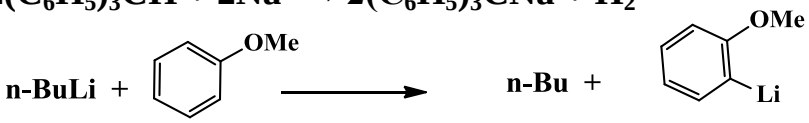
$$R^1Li + R^2X \longrightarrow R^1X + R^2Li$$

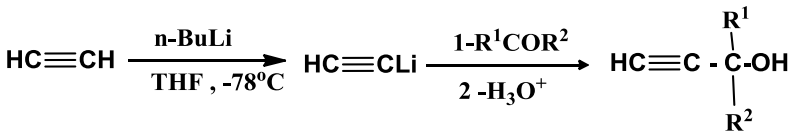


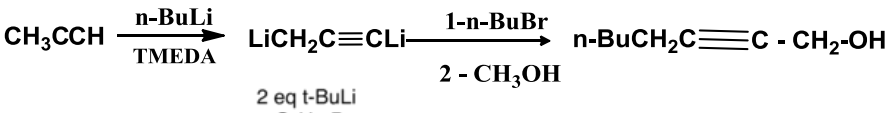
ويستخدم مولين عند مفاعلة بيوتيل الليثيوم مع المركب الهالوجيني التالي لتلافي ازدواج وارتز

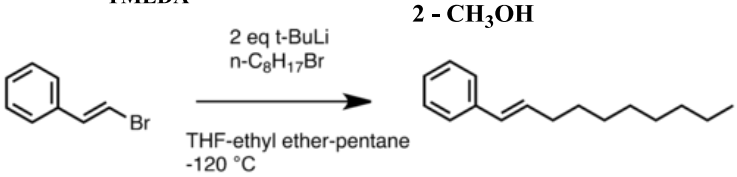
٣ـ تبادل فلز ـ هايدروجين Metal -Hydrogen Exchange

$$2(C_6H_5)_3CH + 2Na \rightarrow 2(C_6H_5)_3CNa + H_2$$









Double bond geomistry is preserved in lithium-halogen exchange

٥ـ التحليل Analysis

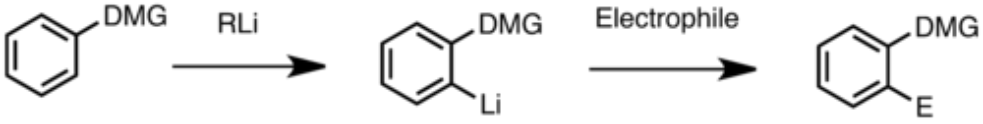
لعلها من الطرق الحجمية للقياسات الكمية وان بيوتيل الليثيوم يحدد بهذه الطريقة ويعد ثلاثي فنيل الميثان الدليل المستخدم والذي يتفاعل مباشرة بعد انتهاء حامض البنزويك

$$RLi + PhCO_2H \longrightarrow RH + PhCO_2Li$$

in DMSO & (dimethxy ethane+ether)

1 : 1

$$RLi + Ph_3CH \longrightarrow RH + Ph_3CLi \text{ (red color)}$$



مركبات الصوديوم والبوتاسيوم العضوية

لعل ازدواج وارتز هو اكبر مشاكل هذه المركبات ولكن مع تطور الكيمياء العضوية الفلزرة تم تحضير عدد من المركبات بطرق أهمها استبدال الفلز واستبدال الهيدروجين كما فيما يلي:

$$n\text{-}Bu_2Hg + Na(excess) \xrightarrow{\text{Petroleum ether}} 2\text{-}n\text{-}BuNa + Na(Hg)$$

وتشكل طريقة استخدام ثالثي بيوتوكسيد الصوديوم الجديدة طريقة جيدة ومفضلة وذلك لإن الناتج ($LiOBu^t$) ذائباً في المذيبات البارافينية في حين يكون RNa غير ذائب

$$t\text{-BuONa} + RLi \xrightarrow{\text{Petroleum ether}} t\text{-BuLi} + RNa\downarrow$$

ومن جهة أخرى فإن عملية الفينلة (إدخال مجموعة الفنيل) تعد مناسبة اكثر عند استخدام التفاعل الاتي:

$$2Na + PhCl \longrightarrow PhNa + NaCl$$

مقارنةً بكاشف كرينيارد (بروميد المغنيسيوم الفنيلي) أو استخدام فنيل الليثيوم وذلك:

١- لأن الكلوروبنزين والصوديوم يعدان رخيصي الثمن نسبة الى البروموبنزين والليثيوم.

٢- لأن كواشف كرينيارد تتطلب مذيبات غالية الثمن.

ويعد ملح الصوديوم للقاعدة القوية (NH_2^-) مناسباً لتحضير المركبات الحاوية على اثنين او ثلاثة مجاميع اريل (ذو حامضية كافية)

$$Ph_3CH + Na^+NH^- \longrightarrow Ph_3C^-Na^+ + NH_3$$

أما المركبات السندويجية فغالباً ماتحضر باستخدام أملاح الصوديوم للسايكلوبنتادايناين

$$3C_5H_6 + 2Na \longrightarrow 2C_5H_5^-Na^+ + C_5H_8$$

وكذلك يحدث في الأستيلين

$$RC\equiv CH + Na \xrightarrow[\text{or DMF}]{\text{THF}} RC\equiv C^-Na^+ + 1/_2\ H_2$$

Sodium acetylide

مركبات المغنيسيوم وعناصر المجموعة الثانية العضوية

المشتقات العضوية للعناصر ذات الكهروموجبية مثل Ba, Sr, Ca درست بصورة قليلة وتبدو المشتقات العضوية للكالسيوم مشابهة نوعاً ما لمشتقات الليثيوم العضوية على سبيل المثال مهاجمتها للايثرات والاوليفينات .

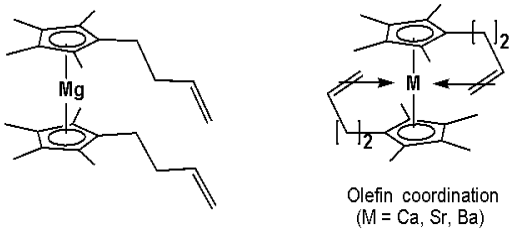
عموماً الآصرة للمغنيسيوم والبريليوم تكون تساهمية مستقطبة بقوة وهي مشابهة لمركبات الليثيوم العضوية في عدة وجوه.

$$2KC_3H_5 + CaI_2 \xrightarrow{THF\ \ /25^oC} (C_3H_5)_2\,Ca + KI$$

المشتقات الوحيدة التي شخصت بشكل بشكل مميز هي السايكلوبنتاداييّنات والاثيلات المعقدة $(C_5H_5)_2M$ والمعقد الأحمر اللون $Ph_3CCaCl(THF)_2$ الناتج من ملغم الكالسيوم و Ph_3CCl في THF . كذلك تم الحصول على بعض هاليدات الكالسيوم الالكيلية في الايثر ومن THF .

مركبات المغنيسيوم

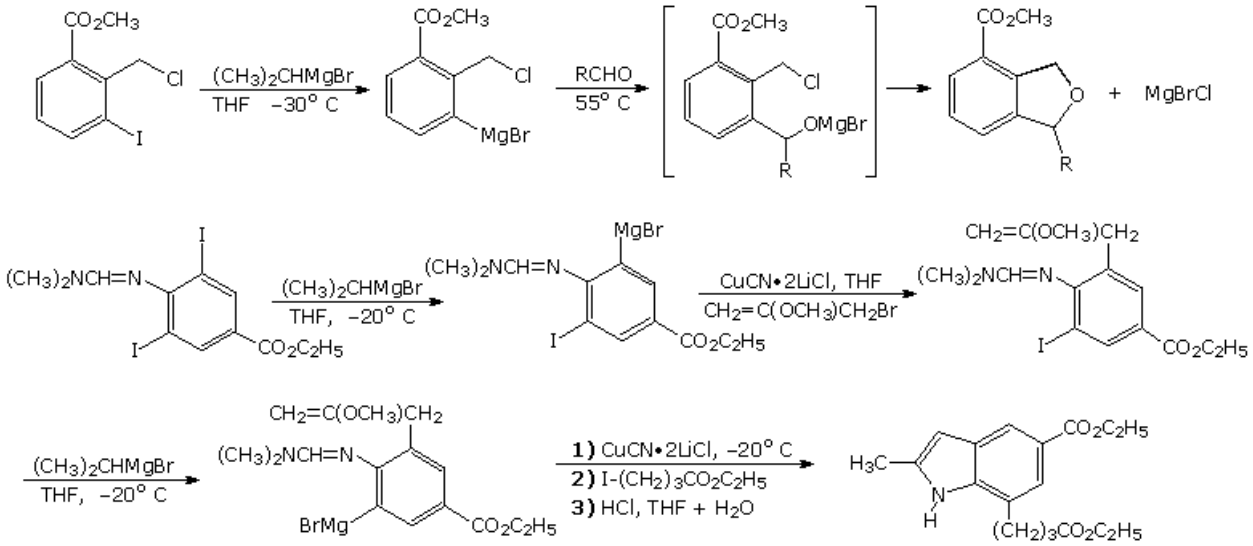
ان هاليدات المغنيسيوم في مذيب قاعدي RMgX المعروفة بكواشف كرينيارد تستعمل في نطاق كبيرجداً وهي اكثر من ثنائي الالكيلات والاريلات R_2Mg واطلق عليها هذا الاسم بعد ان انجز فيكتور كرينيارد كيمياء هذه المركبات عام 1900 ومنح جائزة نوبل عام 1912 .



Olefin coordination
(M = Ca, Sr, Ba)

حضرت ثلاثي الكيلات المغنيسيوم عام 1966 وحضر كاشف كرينيارد من مفاعلة المغنيسيوم مع هاليد الالكيل في مذيب قاعدي مثل ثنائي اثيل ايثر

R-X + Mg ——> R-Mg-X A Grignard Reagent 1900 V. Grignard



اعتماداً على كاشف كرينيارد حضر عدد من المركبات المهمة مثل

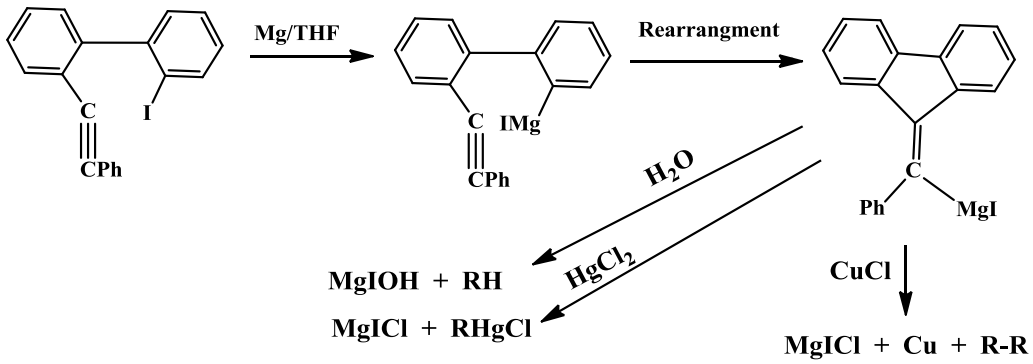
$(CH_3)_3SiC{\equiv}CC(CH_3)_2OH$

2-methyl-4-(trimethylsilyl)but-3-yn-2-ol

ابتداءاً من الهاليد لأستيليد الصوديوم ليحضر كاشف كرينيارد كمادة اساس

$$NaC{\equiv}CMgBr \xrightarrow{Me_3SiCl} NaC{\equiv}CSiMe_3 \xrightarrow[2\text{-}H_2O]{1\text{-}Me_2CO} HOMe_2CC{\equiv}CSiMe_3$$

وهناك تفاعل آخر مهم:



وهناك تفاعل آخر مهم: