



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية / كلية العلوم

قسم الكيمياء

المركبات العضوية الفلزية

(تعريفها- اهميتها -استخداماتها)

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم وهو جزء من متطلبات نيل
شهادة البكالوريوس في قسم الكيمياء

اعداد الطالب

1- علي كاظم علي

بإشراف

الدكتور / حسن شمran محمد

2018م

1439هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

{إِنَّ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَاخْتِلَافِ اللَّيْلِ وَالنَّهَارِ لآيَاتٍ لِّأُولِي الْأَلْبَابِ الَّذِينَ يَذْكُرُونَ اللَّهَ
قِيَاماً وَقَعُوداً وَعَلَىٰ جُنُوبِهِمْ وَيَتَفَكَّرُونَ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ رَبَّنَا مَا خَلَقْتَ هَذَا بَاطِلاً
سُبْحَانَكَ فَقِنَا عَذَابَ النَّارِ

صدق الله العظيم

(آل عمران 191)

الشكر

أتقدم بالشكر الجزيل عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء لما قدموه من دعم طيلة اربع سنوات

كما اتوجه بالشكر الجزيل لأساتذتي في القسم لما بذلوه من جهود تربوية وعلمية

كما اتقدم بالشكر الى زملائي في القسم

الاهداء

الهي لا يطيب الليل إلا بشرك و لا يطيب النهار إلا بطاعتك و لا تطيب اللحظات الا بذكرك و لا
تطيب الآخرة إلا بعفوك

"الله جل جلاله "

الى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة الى نبي الرحمة ونور العالمين

" سيدنا محمد صلى الله عليه وآله وسلم "

كما اهدي جهدي هذا الى من كانا سبباً في وجودي في هذه الحياة ابي وامي اطل الله عمرهما

6	المركبات العضوية الفلزية (تعريفها- اهميتها -استخداماتها).....
6	التطور التاريخي
8	مركبات تحتوي على فلز من الفئة s, p.....
10	ثبات مركباتها.....
10	الثبات الحراري thermal stability:
10	الثبات تجاه الأوكسدة
10	الثبات تجاه الحلمة (التحلل بالماء) hydrolysis.....
11	الخواص الكيميائية والفيزيائية لمركباتها.....
11	طرق تصنيف مركباتها.....
14	تحضير حامض الخليك بمحفز organometallic compound
15	مركبات الصوديوم والبوتاسيوم العضوية.....
19	تفاعلات مركباتها
19	التحلل المائي (الحلمة) Hydrolysis:
23	استعمالات وتطبيقات المركبات العضوية المعدنية.....
26	المصادر

المركبات العضوية الفلزية (تعريفها- أهميتها -استخداماتها)

المركبات العضوية الفلزية (Organometallic compounds)-هي فئة من المركبات الكيميائية بها على الأقل رابطة بين ذرة فلز وذرة كربون على حسب أغلب التعريفات. قد تكون هذه الرابطة رابطة من النوع سيجما أو من النوع باي. تشمل هذه الفئة أحياناً بعض المركبات التي تحتوي فلز مُرتبط بهيدروجين، بالإضافة إلى بعض المركبات التي تحتوي على عناصر لافلزية مُرتبطة مع الكربون. تشتهر تلك المركبات ببعض الخصائص مثل درجة الإنصهار المنخفضة نسبياً، وعدم الذوبان في الماء، وقابلية الذوبان في المُذيبات العضوية مثل الإيثر، والسُمية، والقابلية للأكسدة، بالإضافة إلى أنها عالية النشاط في التفاعلات. وتختلف خصائص تلك المركبات عن غيرها من الأنواع ويتم التفريق بينهم حسب الفلز الموجود وحالة تأكسده والمجموعات العضوية المُرتبطة بالفلز.

من أهم الأمثلة على هذه المركبات خلال السنين السابقة هو مركب رباعي إيثيل الرصاص (Et_4Pb) والذي تم استخدامه كمقاوم للقرقعة (antiknock agent) لبنازين السيارات قبل أن يتم منع استخدامه حتى الآن في الولايات المتحدة.

التطور التاريخي

كان أول مركب عضوي فلزي صُنع هو $[\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ على يد الصيدلاني الدنماركي (ويليام زياز-William C. Zeise) في عام 1827م، والذي كان غالباً يُشار إليه بملح زياز، في ذلك الوقت لم يكن لدى زياز طريقة يحدد بها تركيب هذا المركب الجديد، لكن الآن معروف أن المركب يضمن جزيء إيثيلين ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) يرتبط بواسطة ذرة الكربون بذرة بلاتين Pt في المركز والتي ترتبط بثلاث ذرات كلور أما بالنسبة لأيون البوتاسيوم الموجب الشحنة K^+ موجود لكي يعادل شحنة المركب.

ارتباط ذرة الكربون للإيثيلين بذرة بلاتين مركزية هو ما نعت ملح زيار كمركب عضوي فلزي. ونما مجال المركبات العضوية الفلزية وأثره في الكيمياء باكتشاف الكيميائي البريطاني المتعلم في ألمانيا إدوارد فرانكلاند (Edward C. Frankland) لثنائي إيثيل الزنك $H_5C_2-Zn-C_2H_5$ والذي أظهر أهمية في التصنيع العضوي ومنذ ذلك الحين تزايد استخدام تلك المركبات في التصنيع العضوي في كلا المجالين المعملية والصناعية.

حدث رئيسي آخر في تطوير هذا المجال كان اكتشاف مركب رباعي كربونيل النيكل (tetracarbonylnickel) بواسطة الكيميائي البريطاني الذي تلقى تعليمه في ألمانيا لودفيج موند (Ludwig Mond) ومساعديه في عام 1890.

وفي عام 1950 اكتشف كل من الكيميائي الألماني غرنست فيشر (Ernst Otto fisher) والكيميائي البريطاني السير جوفري ويلكنسن (Sir Geoffrey Wilkinson) بشكل مستقل بنية شطيرة (sandwich structure) من مركب الفيروسين (ferrocene)

وأدى اكتشافهم المتوازي إلى كشف الغطاء عن مركبات أخرى ذات بنية شطائرية، وفي عام 1973 نال كل من فيشر وويلكنسون جائزة نوبل في الكيمياء معاً لإسهاماتهم في دراسة تلك المركبات.

منذ الخمسينات أصبح مجال الكيمياء العضوية الفلزية مجالاً نشطاً باكتشاف مركبات جديدة من هذا النوع، مع معرفة مفصلة لخصائصها الكيميائية والتركيبية وتطبيقاتها كمركبات وسطية وعوامل حفازة اصطناعية في العمليات الصناعية.

وُجد اثنان من تلك المركبات في الطبيعة وهما فيتامين ب12 مرافق الإنزيم (vitamin B12 coenzyme) والتي تحتوي على رابطة بين الكربون والكوبلت (Co) والثاني هو ثنائي ميثيل الزئبق ($H_3C-Hg-CH_3$) والذي تنتجه البكتريا للتخلص من فلز الزئبق (Hg) وعامةً لا توجد المركبات العضوية الفلزية بشكل مُعتاد في العمليات الحيوية.

تركيب فيتامين ب12 مرافق الإنزيم والذي يحتوي على 5 روابط بين النيتروجين والكوبلت ورابطة واحدة بين الكربون والكوبلت .

أنواع المركبات العضوية الفلزية

يتم تصنيف تلك المركبات حسب نوع الفلز إلى مركبات تحتوي على فلز ممثل من الفئة s, p ومركبات تحتوي فلز إنتقالي من الفئة d, f

مركبات تحتوي على فلز من الفئة s, p

يعتبر ذلك النوع الفئة الرئيسية من المركبات الفلزية العضوية وهي تضمن فلزات المجموعات 1 و2 و13 و14 و15 فلزات العناصر الممثلة وتدخل في هذه الفئة المركبات التي تحتوي على الفلزات الموجودة في المجموعة الفاصلة بين الفئتين d و p مثل الزنك (Zn) والكاديوم (Cd) والزنبيق (Hg) وذلك لتشابهه كيميائياً تلك المركبات. ويُعتبر عامل جرينارد (Grignard reagent) وهو هاليد ألكيل الماغنسيوم (RMg-X) أشهر مثال على ذلك النوع حيث يُستخدم هذا المركب في تحضير الكحولات.

مركبات تحتوي على فلز من الفئة d, f

تحتوي تلك المركبات على الفلزات الإنتقالية الموجودة في الفئتين d, f ، وأشهر مثال على تلك المركبات هي كربونيل الفلز مثل رباعي كربونيل النيكل وهو من أول المركبات العضوية الفلزية التي تم إكتشافها.

أهمية المركبات العضوية الفلزية

تتميز المركبات العضوية الفلزية بعدة صفات، فهي أعلى في النشاط الكيميائي والإنتقائية من غيرها من المركبات العضوية وغير العضوية؛ وذلك لوجود رابطة قطبية كما أن الكثير من تلك المركبات مستقرة وتُستخدَم كمبيدات ومستحضرات طبية، بالإضافة إلى استخدامها في الحصول على عينة نقية من الفلزات حيث يمكن عزلها من عينة نقية من مركب يحتوي على الفلز المطلوب.

لذلك الكثير من المركبات العضوية الفلزية مهمة جدًا في التصنيع الكيميائي، كهاليدات مركبات الماغنسيوم العضوية المعروفة بعوامل جرينارد (Grignard reagents) التي تُستخدَم بشكل واسع في تحضيرات الكيمياء العضوية وأيضًا مركبات الليثيوم والبورون العضوية.

ومركبات ألكيل الألومنيوم تُستخدَم أيضًا في التحضيرات العضوية، وتُستخدَم مع أملاح التيتانيوم كعوامل حفازة مهمة في عملية بلورة الهيدروكربونات غير المُشَبَّعة كالألكينات والألكاينات، حيث تتفاعل ذرات التيتانيوم مع الروابط باي (الثنائية أو الثلاثية).

وتعتبر المركبات العضوية الفلزية التي تحتوي على الرصاص، والقصدير، والزنك ذات أهمية تجارية، على سبيل المثال الكثير من مركبات القصدير العضوية تُستخدَم كأدوية ومبيدات ومثبتات (stabilizers) لكوريد البولي فينيل (polyvinyl chloride) ومثبطات للحرائق.

ومن المركبات العضوية الفلزية ما يتكون من تفاعل أول أكسيد الكربون مع الفلزات الإنتقالية ليكون كربونيل الفلز (metal carbonyls) مثل رباعي كربونيل النيكل وهو من اول المركبات العضوية الفلزية التي تم اكتشافها و أضحت كربونيلات الفلز تُستخدَم كعوامل حفازة في الكثير من التفاعلات في الصناعات البتروكيميائية.

ثبات مركباتها

عند مناقشة ثبات مركب ما فإنه يجب تحديد نوعية الثبات، فكلمة ثبات يمكن أن ترمز إلى الثبات الحراري أو إلى المقاومة للتفاعلات الكيميائية وخاصة الأكسدة أو الإماهة .

الثبات الحراري thermal stability :

تعد حرارة تشكل المركبات قياساً لثباتها الترموديناميكي، وانخفاض طاقة تشكل المركبات التي تحوي زمر المتيل لعناصر الدور الثاني مثل Me_3N و Me_4C دليل على قوة الارتباط بين المرتبطات والعنصر. تكون المركبات العضوية المعدنية مثل Me_4S و Me_3B صعبة التفكك إلى عناصرها المكونة في حين تكون مركبات عناصر الدور السادس Me_4Pb و Me_3Tl و Me_2Hg غير ثابتة وتتفكك إلى مكوناتها وتوصف بأنها ماصة للحرارة وغير ثابتة ترموديناميكياً .

الثبات تجاه الأكسدة

تعد المركبات العضوية المعدنية غير ثابتة تجاه تفاعلات الأكسدة بسبب الربح الكبير في الطاقة الحرة الناتج من تشكل أكسيد المعدن وثنائي أكسيد الكربون والماء. تتأكسد جميع المركبات المتيلية المعدنية

بسهولة لكن Me_2Hg ومشتقات عناصر الفصيلة IV B في الجدول الدوري تكون خاملة. هنالك مركبات أخرى مثل Me_2Zn و Me_3In و Me_3Sb تحترق تلقائياً في الهواء. ويترافق عدم الثبات الحركي بالنسبة لتفاعلات الأكسدة بوجود مدارات تحت سطحية فارغة مثلاً $P 5$ في Me_3In أو بوجود زوج إلكترونات غير رابط كما في حالة Me_3Sb .

الثبات تجاه الحلمهة (التحلل بالماء) hydrolysis

يحصل تفاعل الحلمهة عند توفر مدار تحت سطحي فارغ في ذرة المعدن M ، وتعتمد سرعته على قطبية الرابطة M-C ؛ وعندما تكون هذه القطبية شديدة كما في Me₃Al تهاجم بسرعة من قبل الماء في حين Me₃B لا يتأثر بالماء عند الدرجة العادية من الحرارة، علماً بأن ذرة البور تحوي مدارات P و 2P فارغة، كذلك فإن المركبات المعدنية العضوية التي تحوي مرتبطات معتدلة تكون خاملة تجاه تفاعلات الحلمهة

الخواص الكيميائية والفيزيائية لمركباتها

معظم المركبات العضوية المعدنية درجات انصهارها وغليانها أخفض بالمقارنة مع بلورات الفلز ذاته، حيث توجد في الدرجة العادية من الحرارة على شكل سائل أو غاز (Me₃B). وعموماً تتحلل المركبات العضوية المعدنية في المحلات العضوية المنخفضة القطبية مثل التولوين والإيترات والأغوال. وإن الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات العضوية الفلزية تتغير ضمن مجال واسع فهي تتغير تبعاً لتغير الخواص الأيونية للروابط كربون_معدن (C_M) وتتراوح بين رابطة أيونية كلية كما في أستيليد الصوديوم (HC≡C—Na⁺) ورابطة تساهمية كما في حالة رباعي إيتيل الرصاص (C₂H₅)₄Pb. وكلما قلت كهرسلبية للفلز إزدادت أيونية الرابطة (C_M).

طرق تصنيف مركباتها

يمكن تقسيم المركبات العضوية المعدنية على أساس التركيب أو وضع الفلز في الجدول الدوري.

أولاً: التقسيم على أساس التركيب:

يمكن تقسيم هذه المركبات بناءً على التركيب إلى نوعين من المركبات:

(1) المركبات العضوية الفلزية البسيطة (Simple organometallic compounds) :

وهي المركبات التي تحتوي على شقوق الهيدروكربونات أو ذرة الهيدروجين فقط ومرتبطة ارتباط

مائل:

بالفلز

مباشر

$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	رباعي ميثيل الرصاص	Tetramethyllead
$(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$	ثلاثي ميثيل القصدير	Trimethylstannane

والمركبات العضوية الفلزية البسيطة يمكن تقسيمها أيضاً إلى نوعين:

1- متماثلة: ثنائي ميثيل الكاديوم $\text{CH}_3 - \text{Cd} - \text{CH}_3$.

2- غير متماثلة: ميثيل إيثيل الزنك $\text{CH}_3 - \text{Zn} - \text{CH}_2\text{CH}_3$.

(2) المركبات العضوية الفلزية المختلطة (Mixed organometallic compounds) :

حيث ترتبط ذرة الفلز بالشق العضوي وشق غير عضوي أيضاً ومثال ذلك:

CH_3MgBr	بروميد ميثيل الماغنيسيوم	Methyl magnesium bromide
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	ثنائي كلورو ثنائي ميثيل القصدير	Dichloro(dimethyl)stannane

حيث يمكن تقسيمها إلى نوعين هما:

1) عناصر المجموعة الرئيسية (Main group organometallic compounds):

وهي المركبات العضوية الفلزية المتكونة من عناصر المجموعة الرئيسية (S- and P-)

(blocks elements) مثل :

CH_3Li (Methyl lithium)

CH_3MgBr (Methyl magnesium bromide)

$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ (Tetramethyllead)

2) عناصر المجموعة الانتقالية (d- and f- blocks elements):

وهي المركبات العضوية الفلزية المتكونة من عناصر المجموعات الانتقالية مثل:

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ Ferrocene

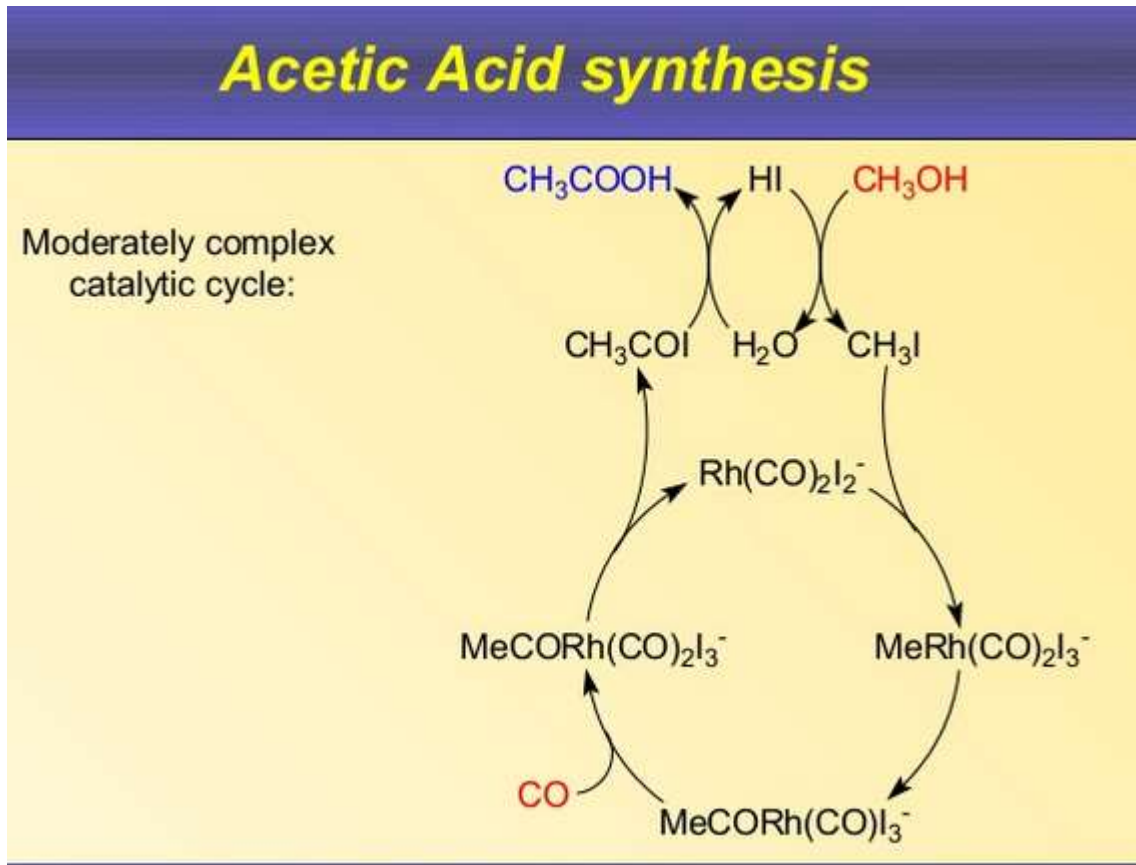
$\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)$ Uranocene

ومن المعروف أن المركبات العضوية الفلزية في أغلب الأحوال تتقطر بدون أن تتحلل
أما مركبات الصوديوم والماغنيسيوم العضوية فهي تتحلل عند التسخين.

تحضير حامض الخليك بمحفز organometallic compound

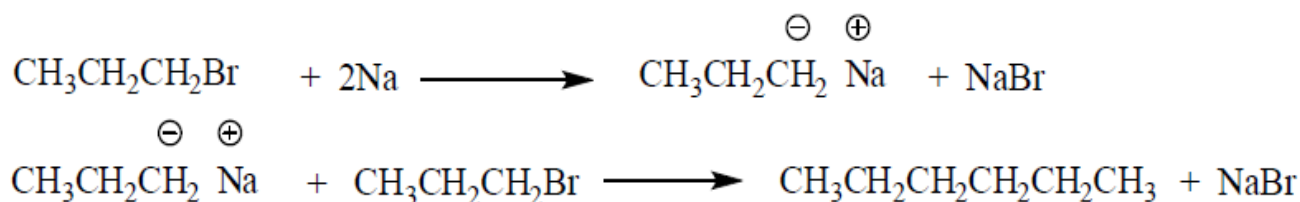
ن استخدام طريقة مباشرة وفعالة للتحويل الحفزي للميثان إلى ميثانول سائل ومؤكسجات أخرى سيكون أمراً ذا قيمة عملية كبيرة، إلا أنها ما تزال مشكلة عصبية على الحل في الحفز، حيث إنها تنطوي - عادةً - على استخدام مؤكسيدات باهظة الثمن، أو أوساط تفاعل غير قابلة للتداول التجاري. وعلى الرغم من أنه يمكن تحويل الميثان مباشرة إلى ميثانول باستخدام الأكسجين الجزيئي في الحالة الغازية في ظروف معتدلة، فإن العملية تكون إما تكافؤية (وبالتالي تستلزم خطوة لاستخراج الماء)، أو أبطأ وأقل إنتاجية من أن تكون ذات نفع عملي. ويمكن نظرياً أيضاً تحويل الميثان - من خلال الإضافة التأكسدية المباشرة لمجموعة كربونيل- إلى حمض الخليك، الذي يمكن الحصول عليه تجارياً من خلال إعادة تشكيل بخار الميثان، وتخليق الميثانول، وإضافة مجموعة كربونيل للميثانول لاحقاً، على حوافز متجانسة، إلا أنه حتى الآن لم يتم التوصل إلى حفاز فعال يساعد على الإضافة المباشرة لمجموعة الكربونيل إلى الميثان، لتحويله إلى حمض أسيتيك، وهو الأمر الذي، إذا نجح، قد يتيح - على نطاق ضيق - استخداماً اقتصادياً للغاز الطبيعي، الذي يتخلص منه المصنعون في الوقت الحالي بالإحراق، أو الطرح. يكشف الباحثون قدرة النوع أحادي النواة من الروديوم، المرتكز على دعامة من الزيولايت، أو ثاني أكسيد التيتانيوم، معلقة في محلول مائي، على تحفيز التحويل المباشر للميثان إلى ميثانول وحمض خليك، باستخدام الأكسجين، وأول أكسيد الكربون، في ظروف معتدلة. وجد الباحثون أن الناتجين يتشكّلان خلال مساراتٍ مستقلة، وهو ما أتاح للباحثين الضبط الدقيق للتحويل، حيث إن اختبارات مفاعل الدفعات التي تستغرق ثلاث ساعات في درجة حرارة 150 سليزيوس، باستخدام الحافز المدعوم بالزيولايت، أو بثاني أكسيد التيتانيوم، أنتجت حوالي 22 ألف ميكرومول من حمض الخليك لكل جرام من الحافز، أو حوالي 230 ميكرومول من الميثانول لكل جرام من الحافز، على التوالي، بدرجة انتقائية تفاعلية تتراوح ما بين 60 إلى 100%. ويتوقع الباحثون أن هذه النشاطات المرتفعة بشكلٍ غير معتاد - رغم كونها ما تزال أقل من المناسب

للاستخدام التجاري- قد توجّه عملية تطوير حوافز محسّنة وعمليات للتحويل المباشر للميثان إلى الميثانول وحمض الخليك، ومواد كيميائية أخرى مفيدة.

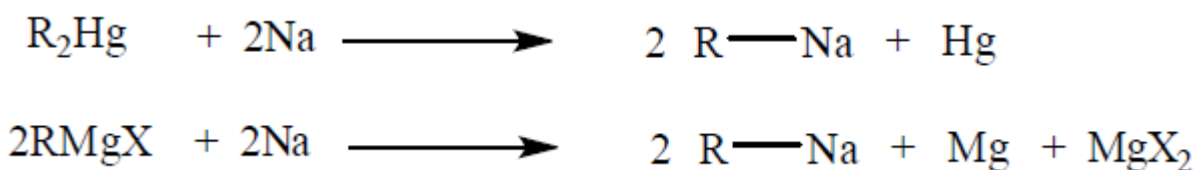


مركبات الصوديوم والبوتاسيوم العضويه

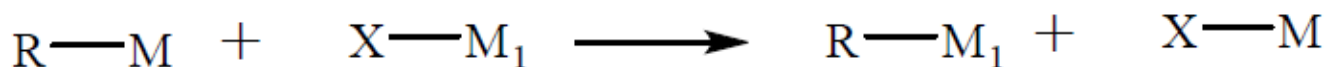
لا يمكن تحضيرها بهذه الطريقة لأنه عند تفاعل هاليدات العضوية مع البوتاسيوم أو الصوديوم يتكون ألكيل البوتاسيوم أو الصوديوم كنواتج وسطي (مرحلي) فعال جداً وفي حال تكونه فإنه يتفاعل مع جزيء آخر من هاليد الألكيل لينتج ألكان وهو ما يعرف بتفاعل فوارتز.



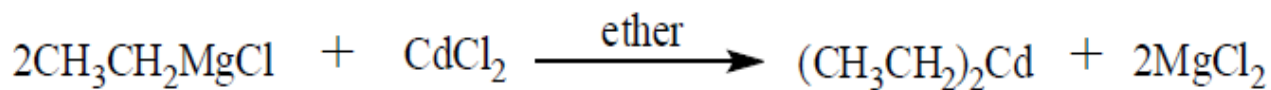
وهناك طرق أخرى يمكن فيها تحضير ألكيل الصوديوم، وهي تفاعل فلز الصوديوم مع ألكيل الزئبق أو كاشف جرينيارد.



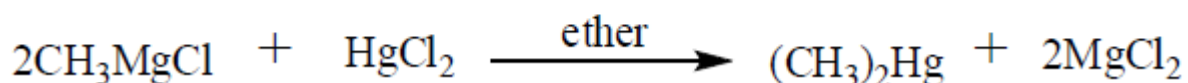
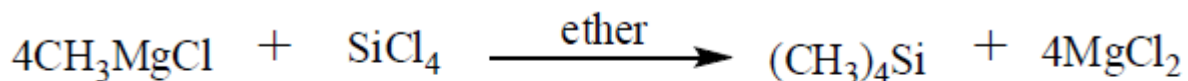
1) تفاعل المركب العضوي الفلزي مع ملح الفلز الأعلى في جهد الإختزال:



ومثال على ذلك كواشف جرينيارد (هاليد ألكيل الماغنيسيوم) مع كلوريد الكادميوم:



وبنفس الطريقة يمكن استخدام كواشف جرينيارد لتحضير رباعي ألكيل السيليكون وثنائي ألكيل الزئبق:

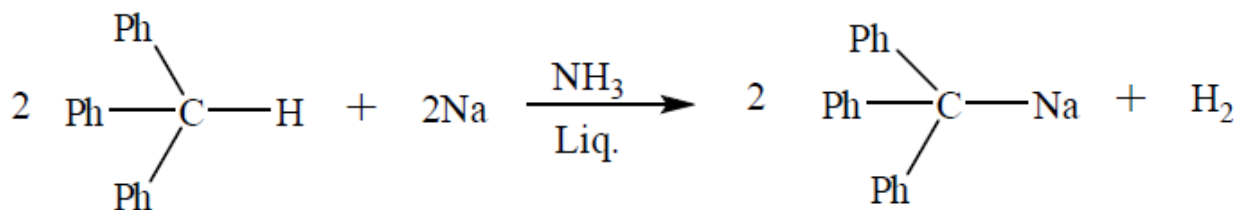
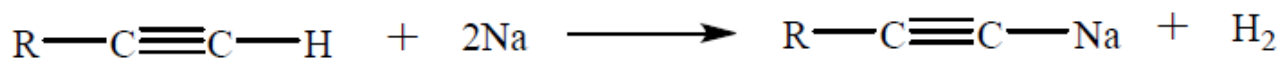


وللتذكير بأن جهود الاختزال القطبية القياسية (E°) لبعض الفلزات :

Mg^{2+}	Si^{4+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
-2.370	-0.840	-0.402	+0.854

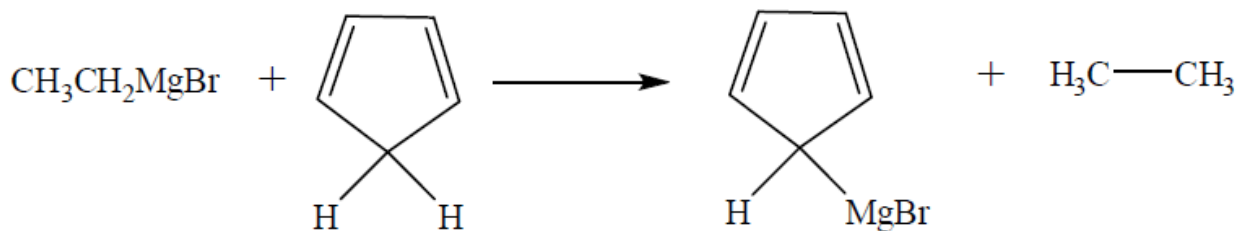
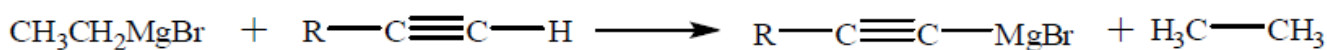
(2) تفاعل الهيدروكربون مع الفلزات ومشتقاتها:

بعض المركبات الهيدروكربونية والتي تحتوي على هيدروجين حمضي والتي يمكن أن تفقده مثل اللاسيتيليات (التي تحتوي على رابطة ثلاثية) وثلاثي فينيل ميثان الفلورين يمكن أن تتحول إلى مشتقاتها الفلزية بتفاعلها مع الصوديوم أو البوتاسيوم وقد يستخدم محلول الصوديوم في الأمونيوم كوسط ملائم في التفاعل لتحضير مشتقات الصوديوم العضوية.



triphenylmethane

وبنفس الطريقة يمكن استخدام كواشف جرينيارد مع المركبات التي تحتوي على هيدروجين حمضي مثل الأسيتيليات وبنثاديين الحلقي.



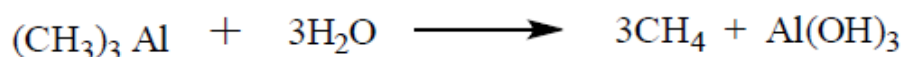
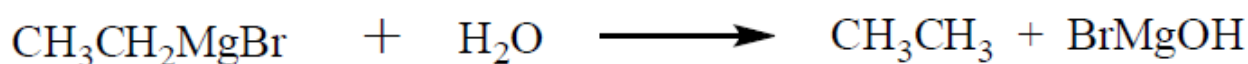
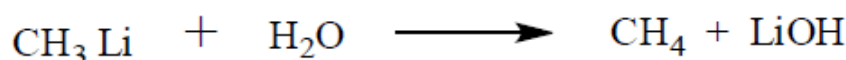
cyclopenta-1,3-diene

cyclopenta-2,4-dienylmagnesium bromide

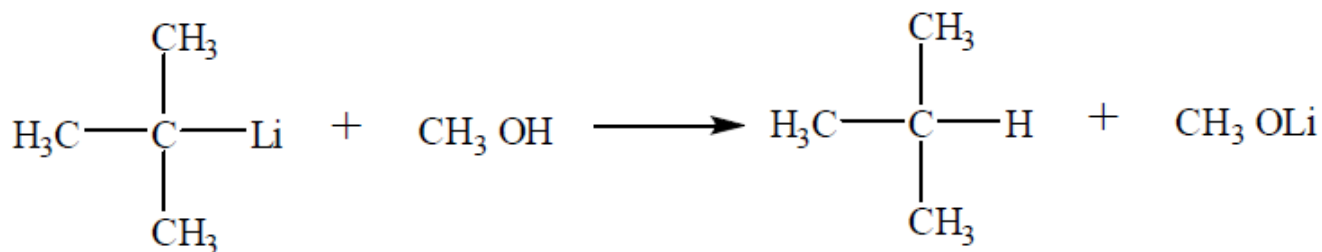
تفاعلات مركباتها

التحلل المائي (الحمهة) Hydrolysis :

تتفاعل المركبات العضوية الفلزية مع الماء لتكوين المركب الهيدروكربوني المقابل وهيدوكسيد الفلز. وكما ذكرنا يزداد نشاط تفاعل هذه المركبات مع الماء كلما قلت كهرسلبية الفلز. ولذلك فإن مركبات الليثيوم والمغنزيوم والألمنيوم الألكيلية تتفاعل بشدة مع الماء.



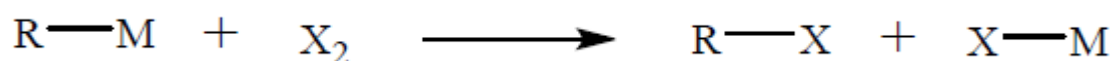
كما تتفاعل هذه المركبات مع الحموض الكربوكسيلية والأغوال. التفاعل التالي بين t-Butyl lithium و methanol.



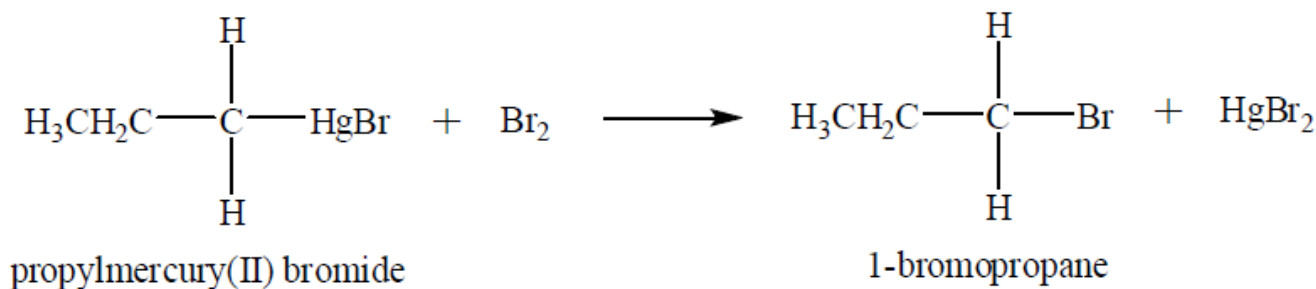
ويكون تحلل مركبات الزنك والكاديوم العضوية بطيئاً، أما مركبات السيليكون والقصدير والزنبق والرصاص العضوية فهي لا تتأثر بالماء ولكنها تتحلل في المحاليل الحمضية.

(1) التفاعل مع الهالوجينات : Reaction with Halogens

معظم المركبات العضوية المعدنية تتفاعل بشدة مع الكلور أو البروم مكونة هاليدات الألكيل والملح، ولا تعتبر هذه التفاعلات ذات الأهمية في التحضيرات العضوية لأن هاليدات الألكيل الناتجة عبارة عن مواد أولية أستخدمت في تحضير هذه المركبات.



وفي هذه التفاعلات يتفاعل الهالوجين كمادة إلكتروفييلية (مادة محبة للإلكترونات). وأن آلية التفاعل تبدو وكأنها تحدث بطريقتين أحدهما SE_1 (الاستبدال الإلكتروني الأحادي الجزيئية والذي يتم على مرحلتين) ومثل هذه التفاعلات تتم في المركبات العضوية الفلزية التي تكون فيها الرابطة C-M عالية التآين، والطريقة الثانية هي SE_2 (الاستبدال الإلكتروني الثنائي الجزيئية والذي تم على مرحلة واحدة).

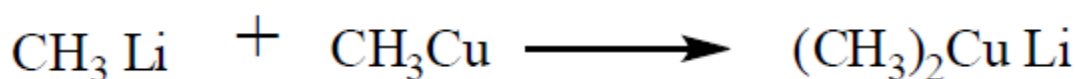


(2) التفاعل مع الأوكسجين Reaction with Oxygen :

تتفاعل معظم المركبات العضوية الفلزية بسرعة مع الأوكسجين وقسم منها نشط جداً ويشتعل في الهواء مثل ألكيل البورون ولذلك يجب الحذر بالتعامل مع هذه المركبات وأن تجري جميع التفاعلات الخاصة بهذه المركبات في وجود غاز خامل مثل الأرجون أو في وجود النيتروجين.

(3) التفاعل مع بعض المركبات العضوية الفلزية الأخرى:

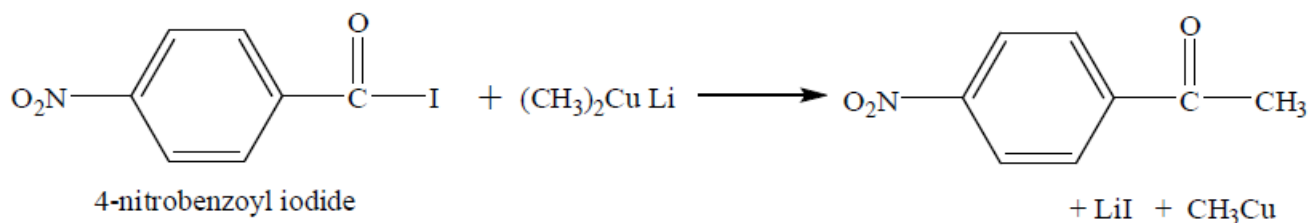
هناك العديد من التفاعلات التي تحدث بين المركبات العضوية بعضها مع بعض وأهم هذه التفاعلات هو تفاعل ألكيل النحاس مع ألكيل الليثيوم لتكوين مركبات تسمى بمركبات ليثيوم ثنائي ألكيل النحاس (كاشف جلمان) كمل يلي:



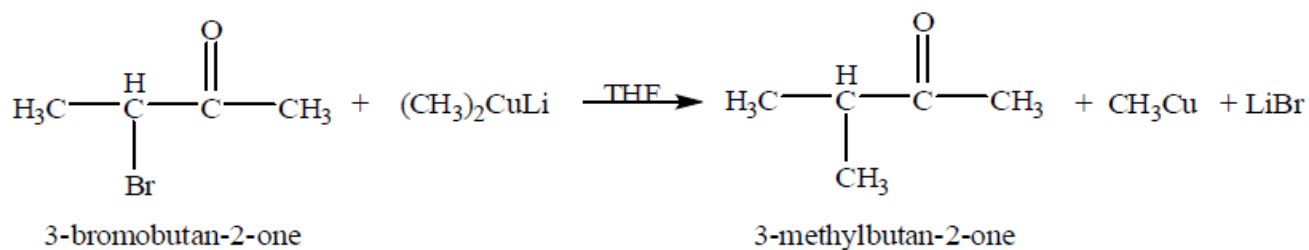
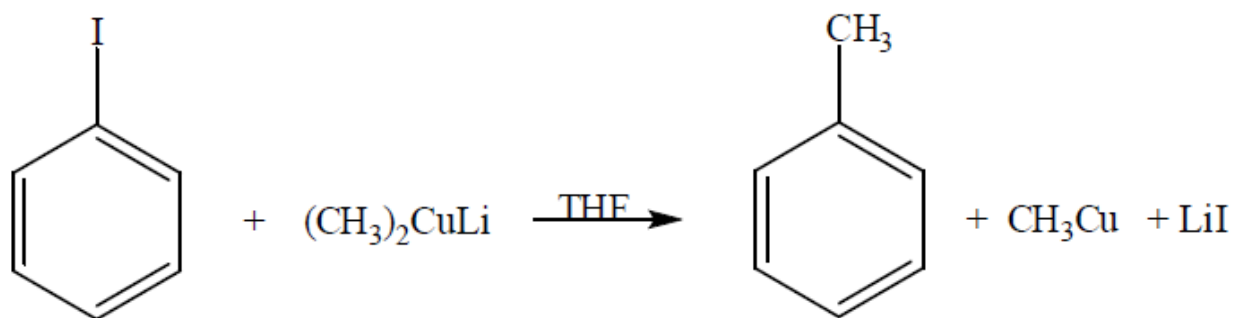
كما يمكن تحضير كاشف جلمان عن طريق التفاعل:



وبالمقارنة مع الكواشف الأخرى فهذا الكاشف أكثر فاعلية وأكثر انتقائية، كما وجد أن هذه المركبات لها القدرة على تكوين روابط C-C بسهولة وذلك عندما تتفاعل مع هاليدات الألكيل وذلك لتكوين ألكانات ومع هاليدات الأحماض الكربوكسيلية تعطي الكيتونات.



ولكن بالرغم من الفاعلية العالية لمركبات الليثيوم ثنائي ألكيل النحاس فهي لا تتفاعل مع المجموعات الوظيفية الجانبية مثل (-COOR, -CO₂, -CN, -NO₂).



استعمالات وتطبيقات المركبات العضوية المعدنية

إن ارتباط الفلزات بالمركبات العضوية يؤثر بشكل كبير على فاعليتها وبصورة عامة يزداد نشاط المجموعات الوظيفية بروابط سيكما تجاه التفاعلات النيوكليوفيلية (الغنية بالالكترونات).

Organometallic compounds	M—C bond energy (kJ mole ⁻¹)	ثبات Stability	فاعلية Reactivity
Si(CH ₃) ₄	290	↓ decreases	↓ increases
Ge(CH ₃) ₄	240		
Sn(CH ₃) ₄	220		
Pb(CH ₃) ₄	160		

Figure 29

ونلاحظ من هذا الجدول أن ثبات الرابطة سيكما يقل عندما نتحرك لأسفل في الجدول الدوري وذلك نتيجة لضعف طاقة الرابطة C—M. ولذلك فإن الفاعلية تزيد في نفس الاتجاه. وتعتبر المركبات العضوية الفلزية مركبات مهمة لتحضير المركبات العضوية الأخرى والتي يصعب الحصول عليها بالطرق التقليدية.

ويمكن تصنيف استخدامات وتطبيقات المركبات العضوية الفلزية حسب نوع الفلز كما يلي:

الفصل الأول: استعمالات مركبات المغنيزيوم والليثيوم العضوية

إن مشتقات الليثيوم تستخدم ككواشف في المختبرات وهي شائعة الاستعمال وذلك لسهولة تحضيرها وتوافرها بشكل تجاري بالإضافة إلى فاعليتها العالية حيث تعتبر مشتقات الليثيوم أحد أهم مصادر الكربانيوم (ذرة كربون تحتوي على زوج من الالكترونات غير مشترك في تكوين الرابطة) وهذه المركبات أكثر فاعلية من كواشف جرينيارد ونواتجها الثانوية أقل.

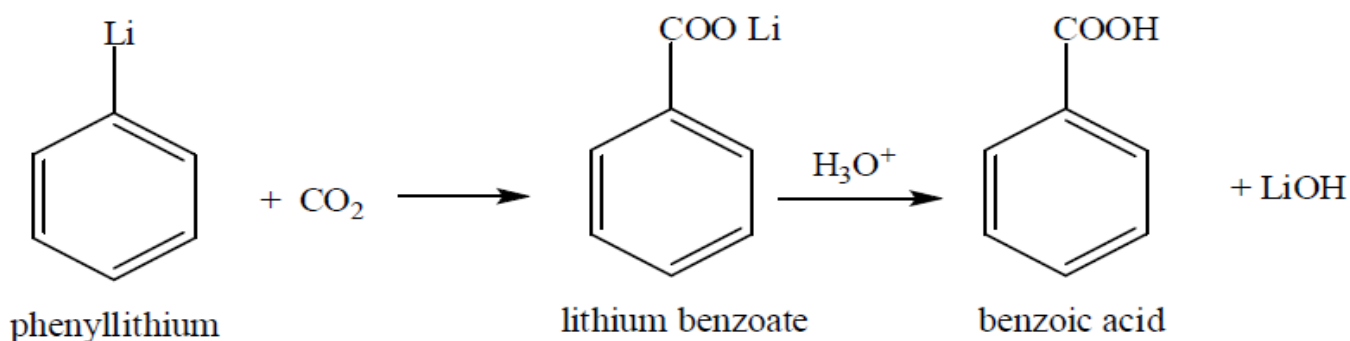


Figure 30

تتفاعل كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية بسرعة مع مركبات الكربونيل لتنتج الكحولات. ومثال ذلك التفاعل مع الألدهيدات لينتج كحول ثانوي أما مع الكيتون يعطي كحول ثالثي وللحصول على الكحولات الأولية فيكون ذلك بالتفاعل مع الفورم ألدهيد.

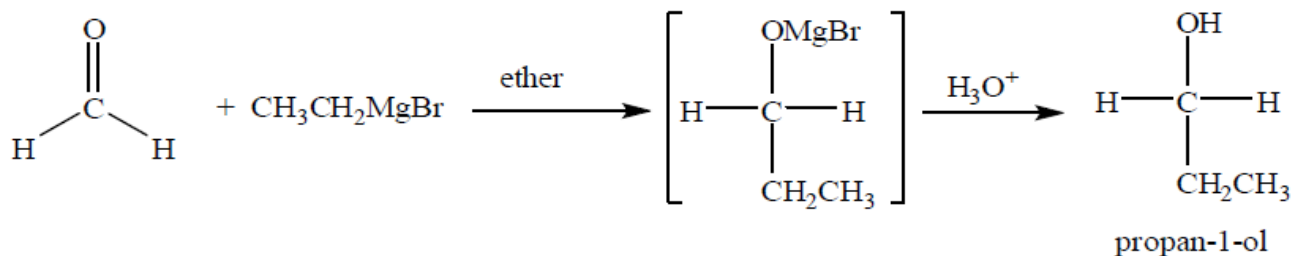


Figure 31

كما تتفاعل كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية مع الاسترات لتكوين الكحولات الثالثة ولا يمكن فصل الناتج الوسيط الكيتون وذلك لشدة فاعليته مع الكواشف ولذلك تعتبر من الطرق المهمة في تحضير الكحولات الثالثة.

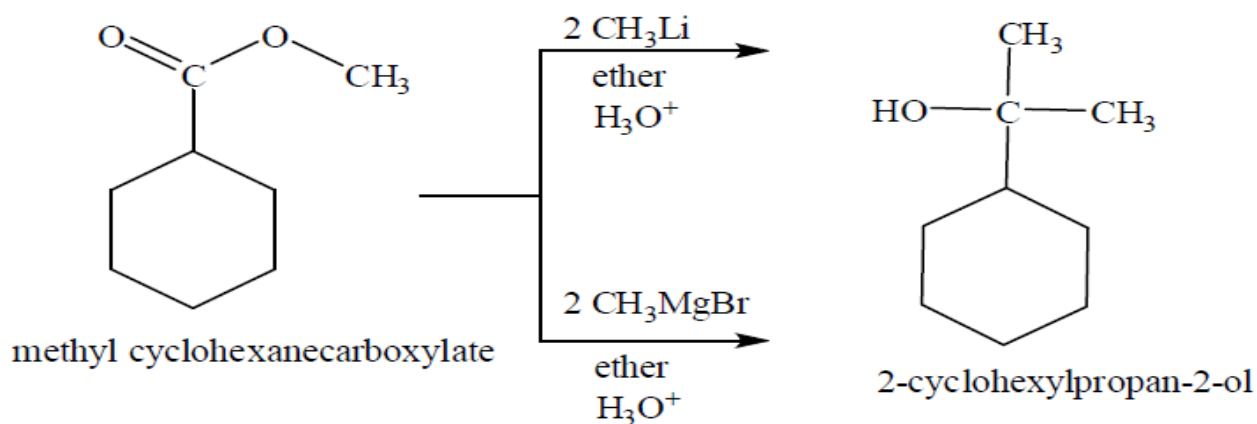
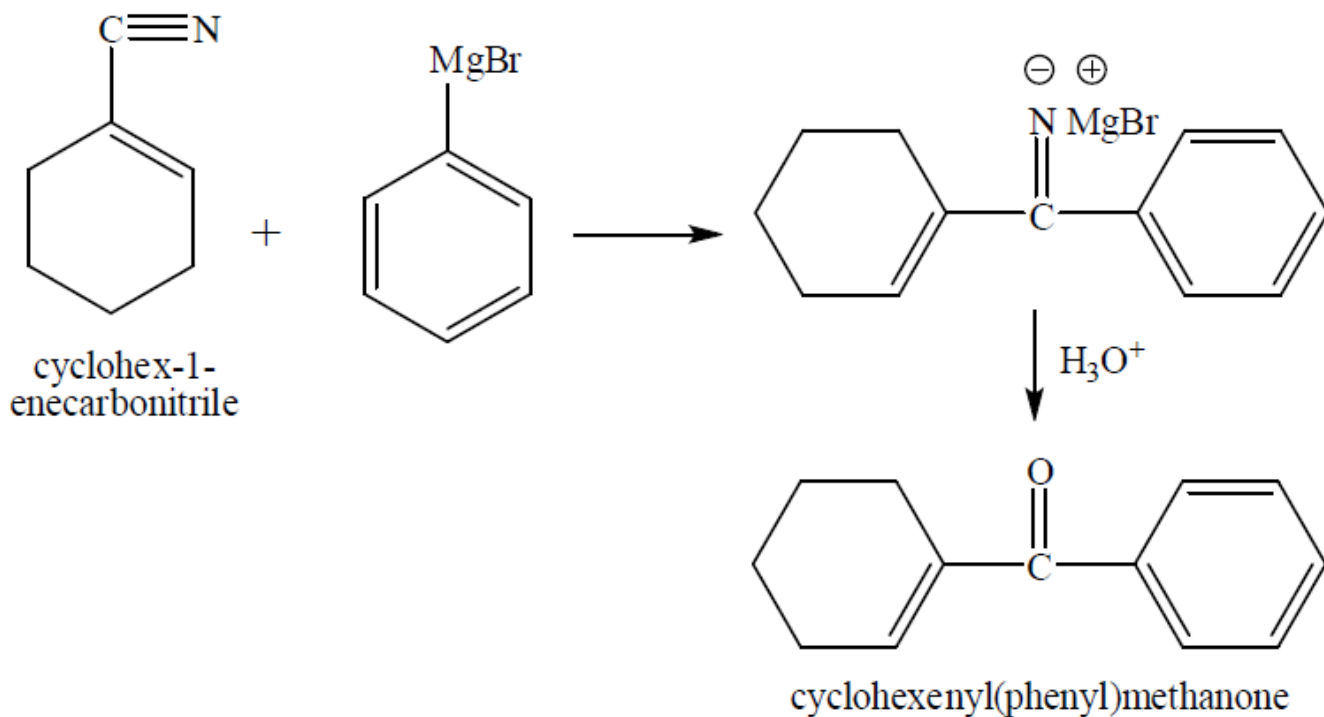


Figure 32

ويمكن لكواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم أن تتفاعل مع مركبات النتريل لتعطي ملح الأمين المقابل والذي لا يتفاعل بسهولة مع هذه الكواشف مرة أخرى بسبب كون الناتج النهائي يتطلب وجود شحنتين سالبتين على ذرة النيتروجين، ولكن عند إضافة الحمض سوف يتحول ملح الأمين إلى الأمين أولاً ثم إلى الكيتون المقابل:



إن عدم استقرار كواشف جرينيارد نحو معظم المجموعات الغير المشبعة والمجموعات الحمضية التي تحتوي على هيدروجين حمضي هو العائق الرئيسي في استخدام هذه الكواشف مع مركبات معقدة تحتوي على العديد من المجموعات الوظيفية الفعالة. ولتفادي هذه التفاعلات الغير مرغوبة يمكن استبدال كواشف جرينيارد بكواشف أكثر فاعلية مثل مركبات النحاس والبورون العضوية. وهذا لا يعني أن تكون كواشف جرينيارد خاملة تجاه بعض المجموعات الفعالة فهي لا تتفاعل مع الروابط الثنائية إلا في وجود بعض العوامل المساعدة مثل رابع كلوريد التيتانيوم بينما تضاف مركبات الليثيوم العضوية بسهولة إلى روابط C-C الثنائية.

المصادر

1. [Robert H. Crabtree](#) (2005). *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. Wiley. p. 560. ISBN 978-0-471-66256-3.
2. Toreki, R. (2003-11-20). "[Organometallics Defined](#)". Interactive Learning Paradigms Incorporated.
3. أسامة ضبيط

وفائي حقي، صلاح يحيياوي، نذير لداوي، يحيى القدسي، الكيمياء العضوية العامة والوظائف البسيطة (المطبعة الجديدة، دمشق 1981-1982).

- 4 G.E.COATES, M.L.H. GREEN, P. POWELL and K. WADE , Principles of Organometallic Chemistry (Chapman and Hall 1977).

5-Carey FA, Giuliano RM. Organic chemistry. Tenth edition. New York, NY: McGraw-Hill Education; 2016

6-<http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch14/ch14-0.html>

7-<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/orgmetal.htm>

8-<http://www.britannica.com/science/organometallic-compound>

9-

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/en/ch/12/oc/vlu_organik/substitutio

[n/alkylhalogenide/metallorg_verbindungen.vlu/Page/vsc/en/ch/12/oc/substitution/
alkylhalogenide/organometall3/organometall3.vscml.html](https://www.vsc.vu.nl/Page/vsc/en/ch/12/oc/substitution/alkylhalogenide/organometall3/organometall3.vscml.html)