

العضوية الفلزية

المرحلة الثالثة / الفصل الاول

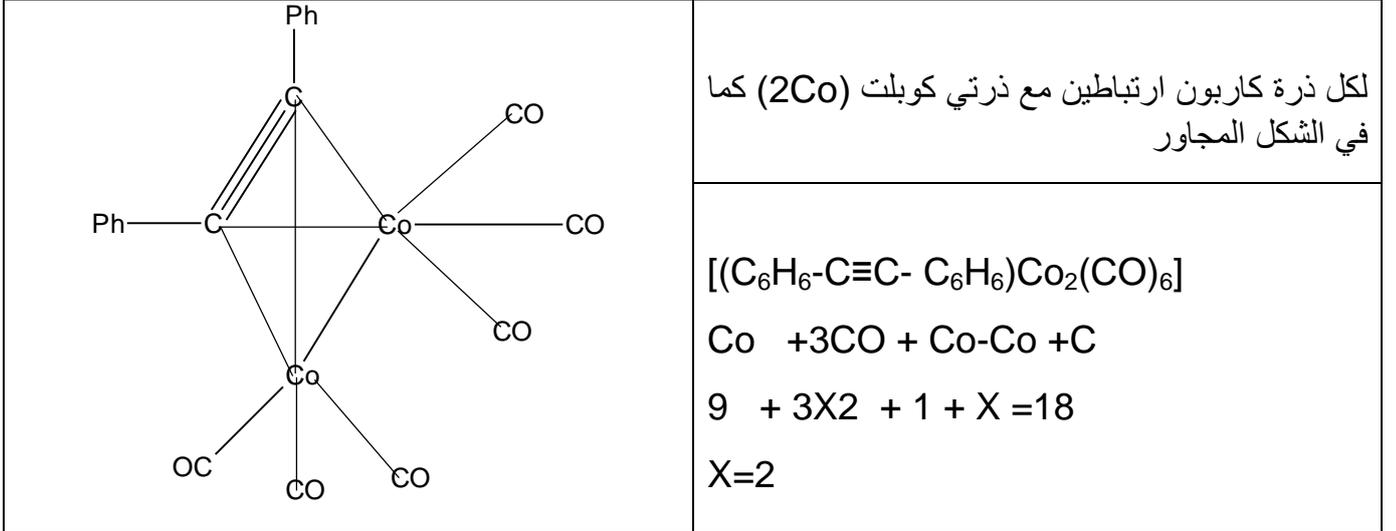
د. محمد حامد سعيد

٢٠١٩ / ٢٠١٨

المحاضرة السابعة

التاصر مع الاستلينات (π) :- π-Bonding With Acetylin

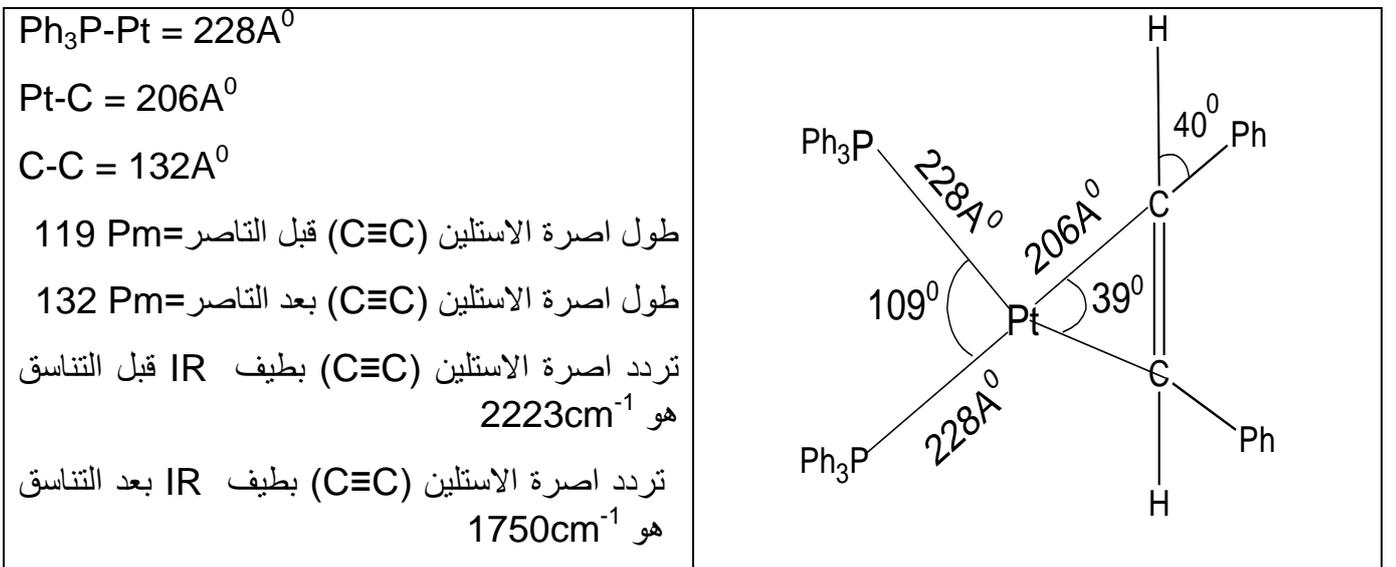
تمتلك هذه المركبات العضوية (الاستلينات) اصرة ثلاثية ، اي انها تستطيع ان ترتبط مع فلزين في ان واحد او مع فلز واحد مثال



- في هذه الجزيئة يكون لذرتي الكاربون في الاستلين ترتيب رباعي السطوح مشوه كما ان (ph) تبتعد عن الكوبلت

- قد لا تحتاج جزيئة الاستلين الارتباط مع ذرتي الفلز (2M) اذا تستطيع الارتباط مع واحدة (M) مستخدمة بذلك زوج واحد من الالكترونات العائدة للاصرة (π) وبنفس اسلوب الاولوفين السابق مع الفلز

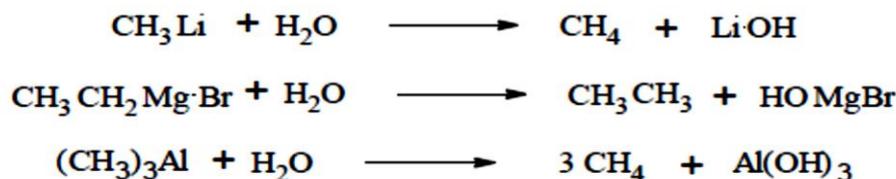
مثال:-



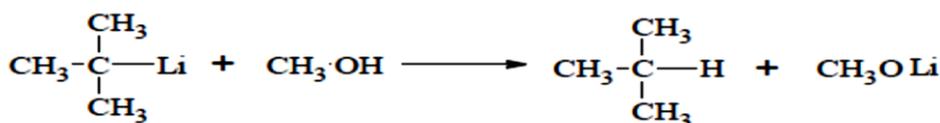
تفاعلات المركبات العضوية الفلزية :- Reactions of Organometallic Compounds

١- التحلل المائي (التميؤ) (Hydrolysis)

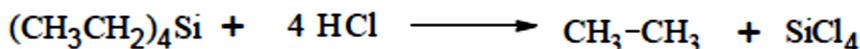
تتفاعل المركبات العضوية الفلزية مع الماء لتكون المركب الهيدروكربوني المقابل وهيدروكسيد الفلز. ويزداد نشاط تفاعله هذه المركبات مع الماء كلما قمت السالبية الكهربائية للفلز ، لذلك فإن مركبات الليثيوم والمغنيسيوم والألومينيوم الألكيلية تتفاعل بشدة مع الماء



وتتفاعل هذه المركبات مع الكحولات والأحماض الكربوكسيلية

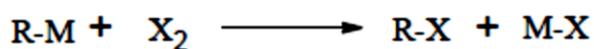


ويكون تحلل مركبات الخارصين والكاديوم العضوية أبطئ أما مركبات السيليكون والقصدير والزنابق والرصاص العضوية فهي لا تتأثر بالماء ولكنها تتحمل في المحاليل الحمضية.

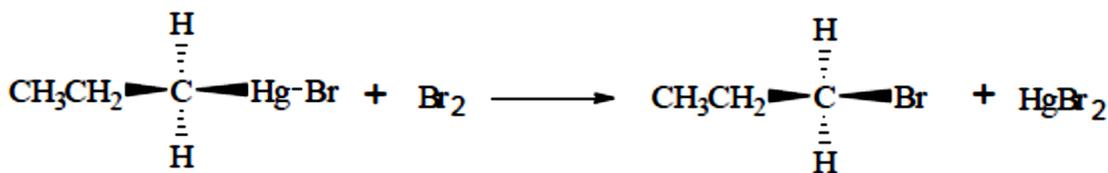


٢- التفاعل مع الهالوجينات Reaction with Halogens

معظم المركبات العضوية الفلزية تتفاعل بشدة مع الكلور أو البروم مكونة هاليدات الأكيل والملح. ولا تعتبر هذه التفاعلات ذات أهمية في التحضير العضوي لأن هاليدات الإكيل الناتجة عبارة عن مواد أولية استخدمت في تحضير هذه المركبات.



وفي هذه التفاعلات يتفاعل الهالوجين كمادة الكتروليفيلية **electrophilic** وان الية التفاعل تبدو كأنها تحدث بطريقتين احدهما SE_1 (الاستبدال الألكتروفيلي الأحادي الجزيئة والذي يتم على مرحلتين) وتكون في المركبات العضوية الفلزية التي تكون فيها الاصرة (C-M) عالية التآين والطريقة الثانية SE_2 (الاستبدال الألكتروفيلي الثنائي الجزيئة والذي يتم على مرحلة واحدة)



Reaction with Oxygen

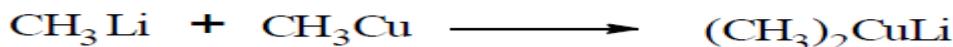
٣- التفاعل مع الاوكسجين

تتفاعل معظم المركبات العضوية بسرعة مع الأوكسجين ، وقسم منها نشط جدا ويشتعل في الهواء مثلا الكيل البورون ، ولذلك يجب الحذر بالتعامل مع هذه المركبات وأن تجري جميع تفاعلات المركبات العضوية الفلزية بوجود غاز خامل مثلا الأرجون أو بوجود النيتروجين.

٤- التفاعل مع بعض المركبات العضوية الفلزية

Reaction with some organometallic compounds

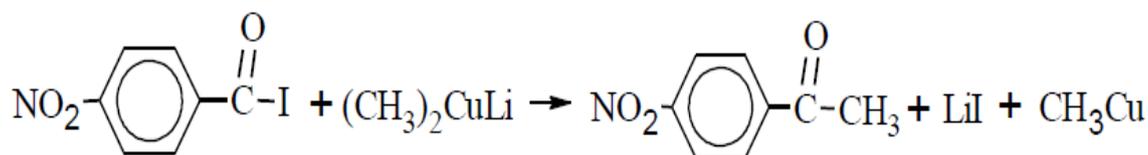
هناك العديد من التفاعلات التي فيما بين المركبات العضوية الفلزية ، واهمها تفاعل ألكيل الليثيوم مع ألكيل النحاس لتكوين مركبات تسمى ليثيوم ثنائي الكيل النحاس مثلا:



إن لمركبات الليثيوم ثنائي - ألكيل النحاس تطبيقات متزايدة في التحضير العضوي واهميتها تبرز من خلال مقارنتها بالكواشف الأخرى.

حيث انها أكثر فعالية وأكثر انتقائية من كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية ، ولها قابلية على تكوين اواصر كربون - كربون بسهولة فهي تتفاعل مع هاليدات الألكيل لتكون الكانات ومع هاليدات الأحماض الكربوكسيلية لتعطي الكيتونات . بينما كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية لا تتفاعل مع جميع الهاليدات العضوية وتفاعلهما مع هاليدات الأحماض الكربوكسيلية يعطي كحول.

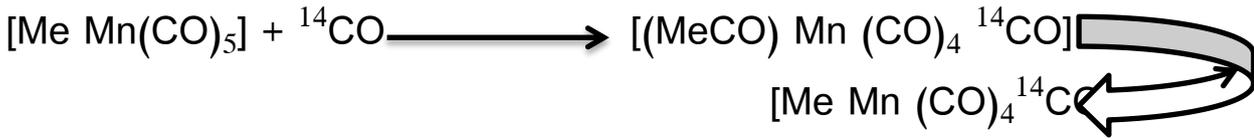
وكذلك بالرغم من الفعالية العالية لمركبات الليثيوم ثنائي الكيل النحاس فهي لا تتفاعل مع المجموعات الوظيفية الجانبية مثلا (COOR , -CO2 , -CN , -NO)



المركبات التي تحتوي على معقدات عضوية فلزية

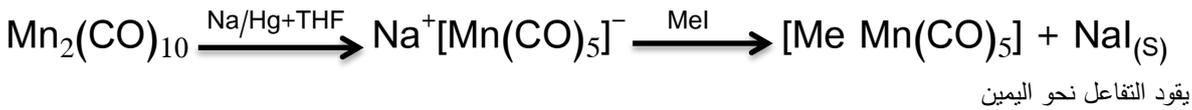
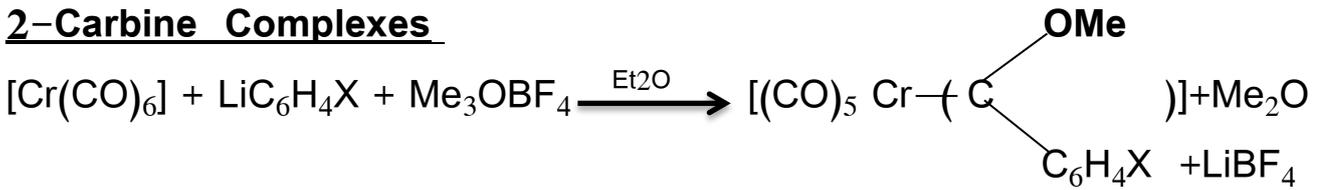
Compounds Containing Organometallic Complexes

1- Acyl Complexes



وجد ان ${}^{14}\text{CO}$ توجد في الموقع CIS بالنسبة الى مجموعة الاسيل بالتسخين نفقد مجموعة CO التي دخلت على مجموعة Me وليس مجموعة ${}^{14}\text{CO}$

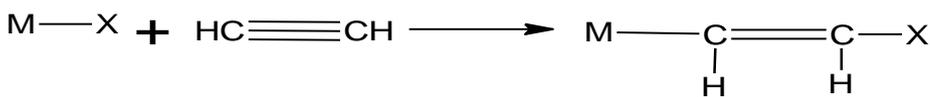
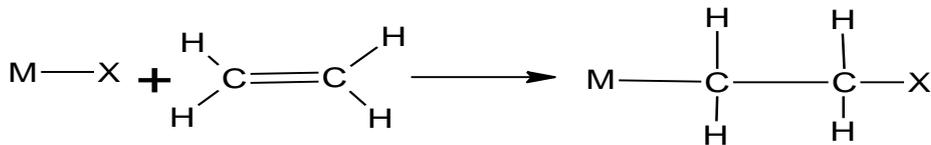
2-Carbene Complexes



يعرف هذا التفاعل ب (metal carbonylate anion + alkyl halide)

ادخال مركبات الالكين أو الالكينات على الاصرة (M-X)

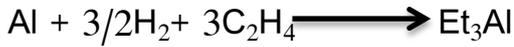
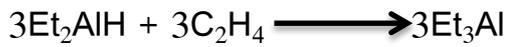
Alkene or Alkynes insertion into M-X bond



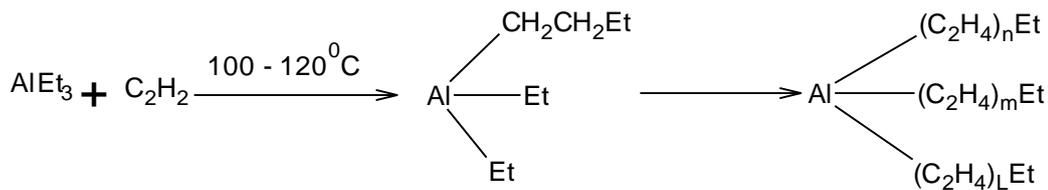
حيث X= H ,alkyl groupe

M= جميع الفلزات وبالاخص (Si , B , Al) . وعندما تكون (M= B) يسمى التفاعل Hydroboration

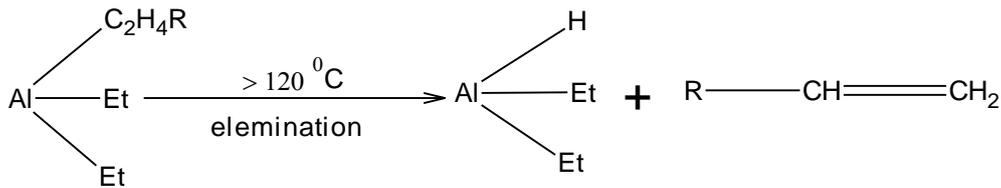
يستفاد من هذا التفاعل في تحضير بعض المواد صناعيا مثلا تحضير الكحولات التي تمتلك ذرات كاربون متعددة (اربع عشر ذرة كاربون) حيث تستخدم هذه الكحولات في المنظفات



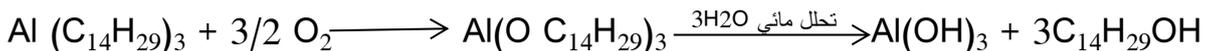
قد تتأثر هذه العملية بدرجات الحرارة بشكل كبير كما يلي (لذا يجب السطرة على درجات الحرارة)



الان لو تم زيادة درجة الحرارة الى اعلى من 120°C تصبح العملية الـ Elimination (حذف) وليس ادخال Insertion كما في التفاعل التالي



فاذا تم ايقاف التفاعل الى حد $\text{Al}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})_3$ وادخلنا هذا المركب في التفاعل التالي



هذا هو الناتج المطلوب (كحول عالي عدد ذرات الكاربون)