

العضوية الفلزية

المرحلة الثالثة / الفصل الاول

د. محمد حامد سعيد

٢٠١٩ / ٢٠١٨

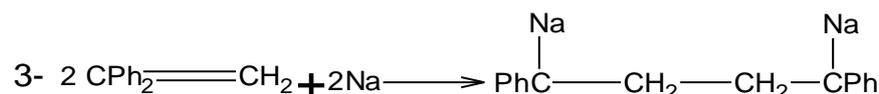
المحاضرة الثامنة

تطبيقات واستعمالات المركبات العضوية الفلزية :-

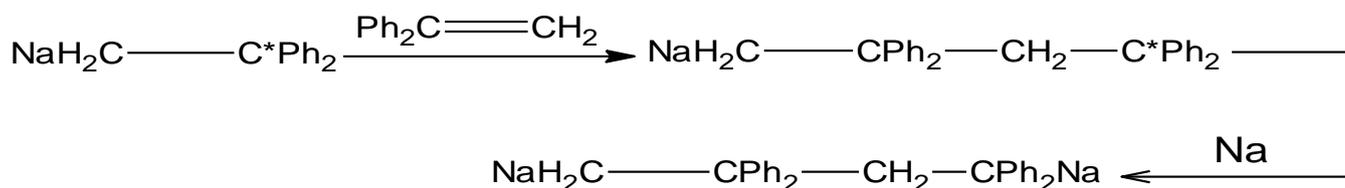
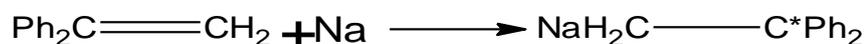
Organometallic compounds uses and applications

مثال :- تحضير المطاط الصناعي

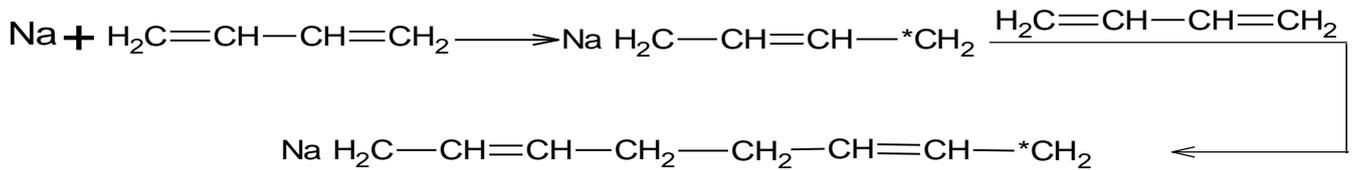
يمكن تلخيص التفاعلات الاساسية في انتاج المطاط الصناعي بما يلي



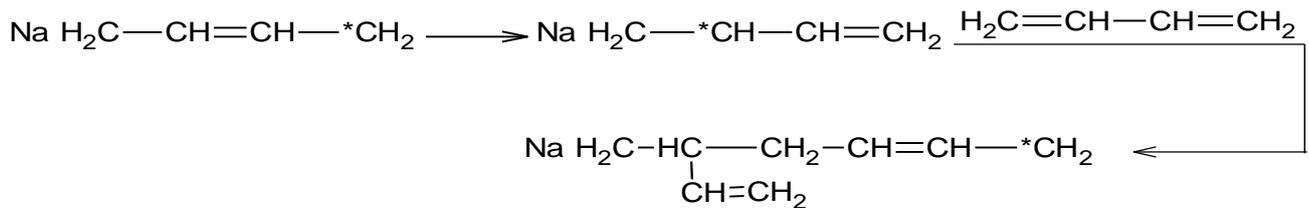
نأخذ الان ميكانيكية احد هذه التفاعلات كمثال وهو التفاعل رقم (٣) هذه الميكانيكية تعتمد على موقع الالكترين في الجذر الحر وكما يلي



نلاحظ ان السلسلة تزداد بالطول ويمكن ان نجعلها متشعبة وذلك حسب مكان الجذر الحر ، وعلى هذا المنوال يمكن ان نضع ميكانيكية لتفاعل انتاج المطاط الصناعي (Synthetic Rubber) كما يلي



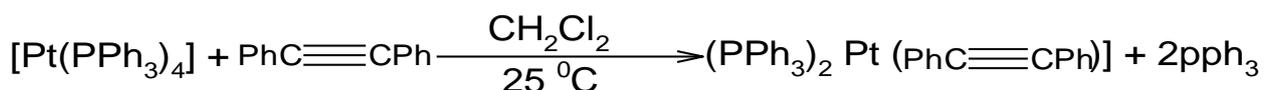
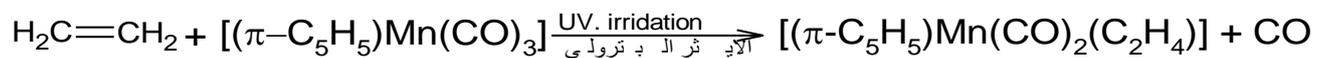
تستمر هذه العملية الى ان ندخل صوديوم اخر او جذر حر اخر لكي يتم ايقاف العملية بعد الحصول على الطول المناسب للسلسلة ، اما التشعب في السلسلة فيتم ذلك من خلال (Delocalization) عدم التموضع للجذر الحر وكما يلي



Alkene and Alkyne Complexes

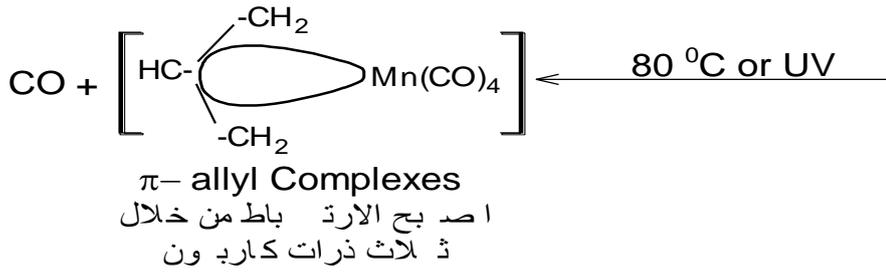
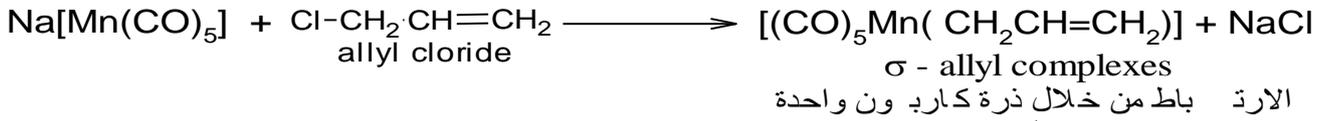
معقدات الالكين والالكاين :-

امثلة على تحضير معقدات من هذا النوع

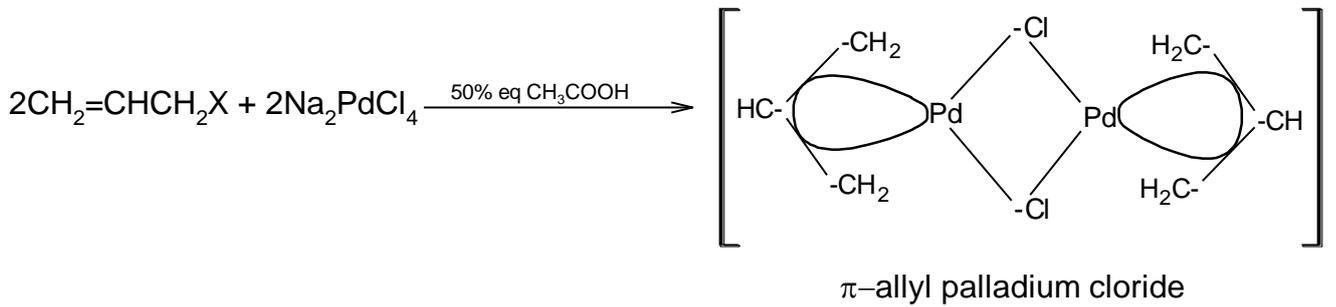


π -allylic Complexes

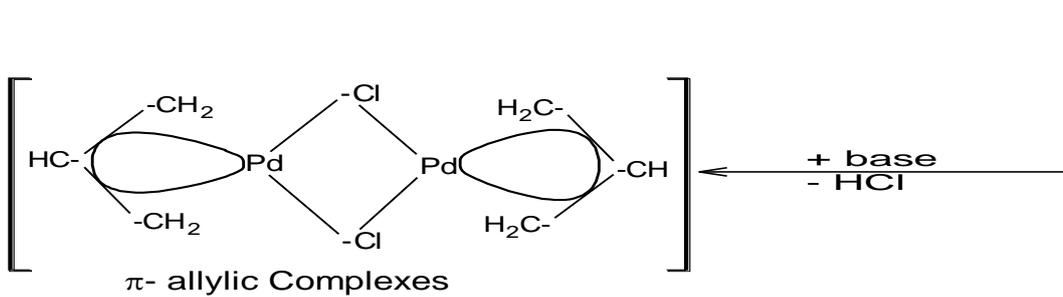
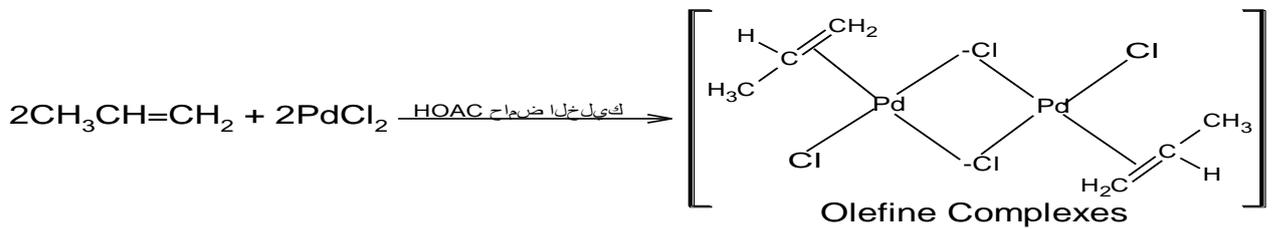
a) from allyl halides or allyl alcoholic



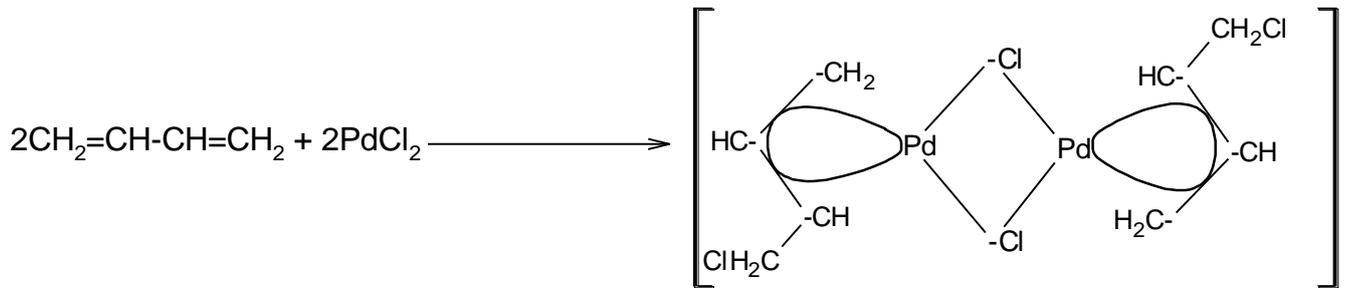
مثال اخر



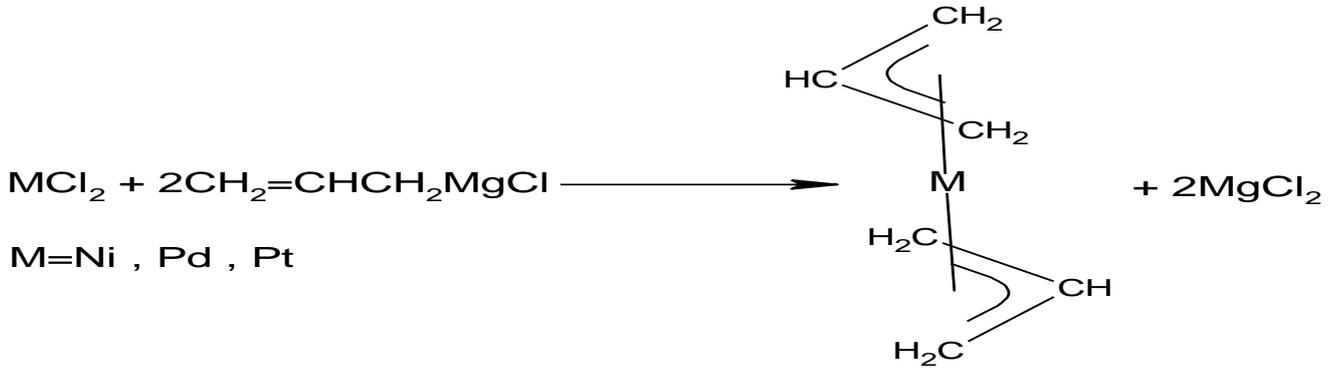
b) From alkenes



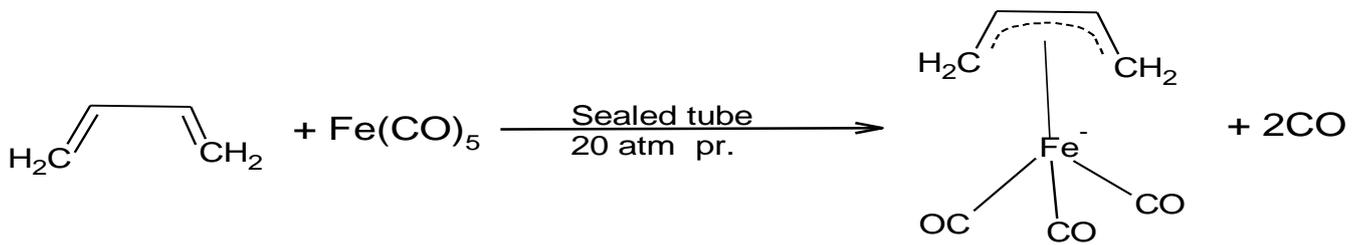
لو فرضنا ان التفاعل يتم مع جزيئة عضوية تحتوي على اربع ذرات كاربون وليس ثلاث ذرات كما في المثال السابق فان التفاعل سوف يكون بالشكل التالي



C) From allyl Grenard reagents



Complex of 4- Carbo- bond Ligand :-



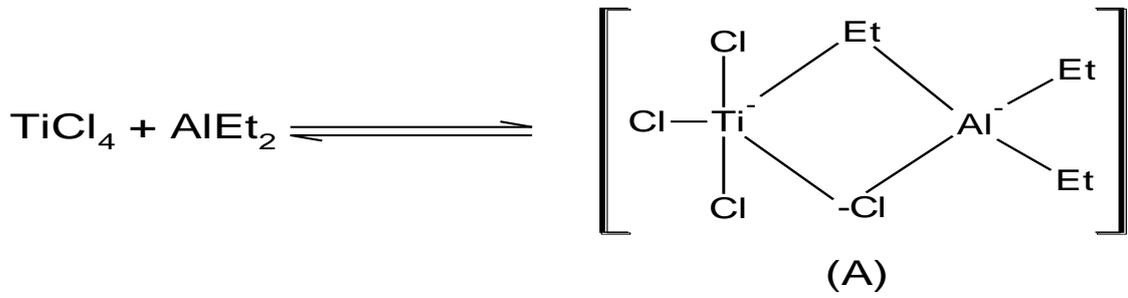
الارتباط مع اربع ذرات كاربون

Polymerization of Ethylene with Ziegler Catalysts

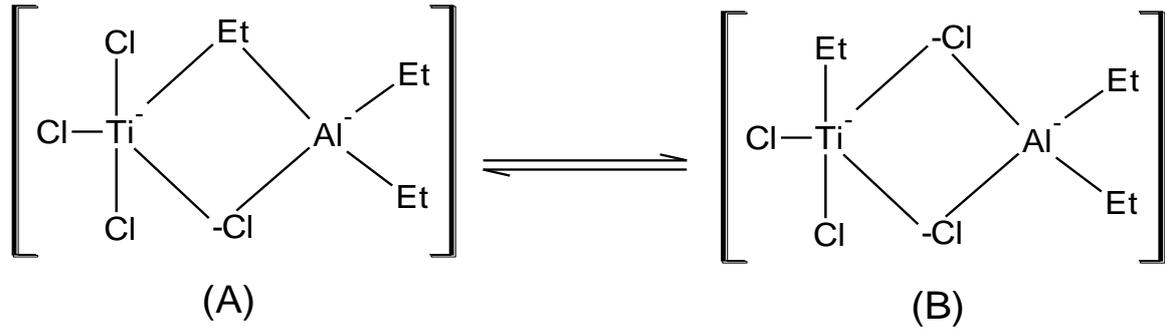
بلمرة الاثلين بوجود محفزات زكلر:-

يمكن للأثلين ان يتبلر بوجود محفزات (عوامل مساعدة) زكلر وهي (TiCl_4) والذي يمكن تحضيره من تفاعل TiCl_3 مع مخلوط مركب عضوي فلزي AlEt_3 والذي ينتج منه اثناء التفاعل AlEt_2Cl حيث سمي خليط هذه المركبات بخليط زكلر وهو يتكون في الاساس من TiCl_4 و AlEt_3 .

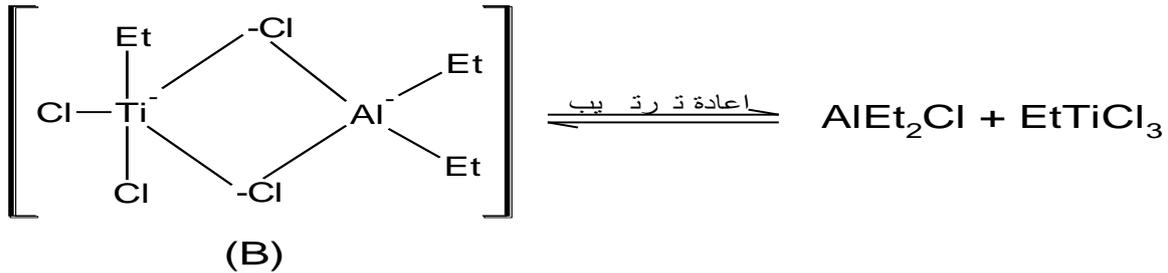
يسمى اي عامل مساعد مشابه بمحفز شبه زكلر حيث تعتمد هذه العوامل المساعدة على وجود ست مواقع فعالة على الفلزات . وقد تم اجراء العديد من الدراسات لمعرفة هذه المواقع الفعالة لهذه الفلزات ووجد ان التفاعل يتم بسبب وجود اوربتالات من نوع (d) في التيتانيوم Ti يشارك في التفاعل بين Ti و AlEt_3 لاعطاء مركب وسطي جسري بين Ti و Al كما يلي



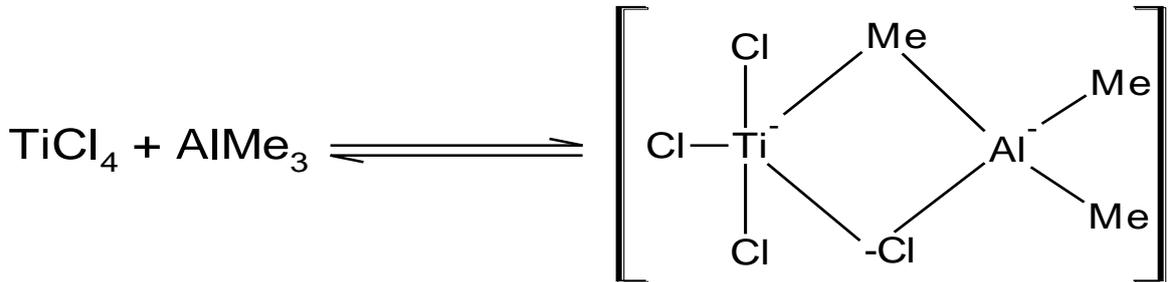
هذا التفاعل في حالة التوازن اي انه بالإمكان اعدته وفي هذه الحالة لا نخسر اي شيء في مثل هذا النوع من التفاعلات ، الان تحدث عملية اعادة ترتيب للمركب الوسطي الجسري (A) كما يلي



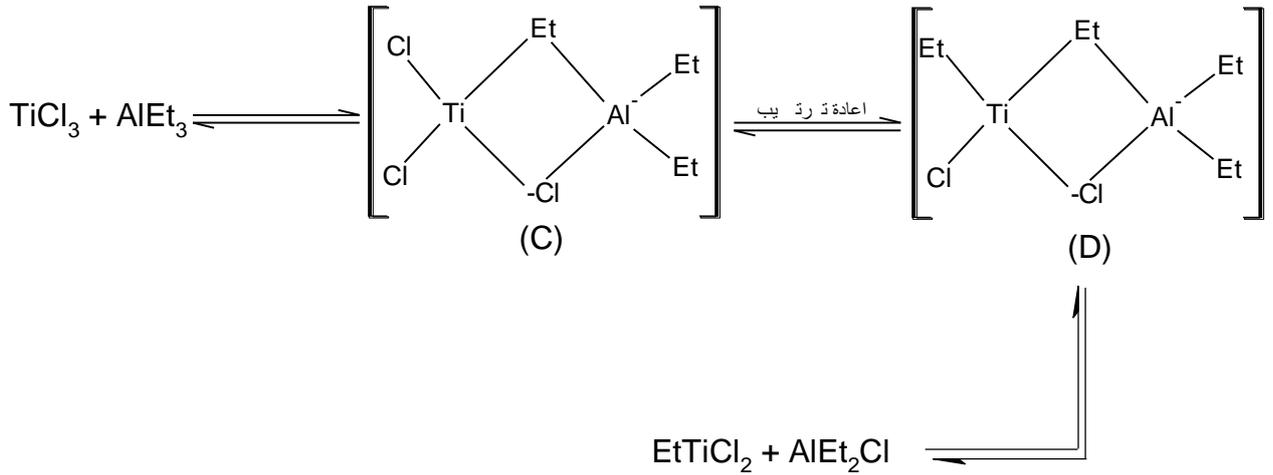
بما ان مجموعة Et دخلت على Ti اذا الموقع الفعال يوجد على Ti وذلك بسبب وجود اوربتال (d) الان تحدث عملية اعادة ترتيب مرة اخرى وهذه المرة للمركب (B)



تم التأكد (الحصول على دليل) من تكون المركب (A) (عزلة من التفاعل) من خلال عزل المركب التالي وهو مركب يشبه المركب (A)



المركب (EtTiCl₃) قليل الاستقرار حراريا يتفكك بسرعة بدرجة حرارة الغرفة لكي يعطي Ti^{III} (TiCl₃) اضافة الى الاثلين والايثان . حيث يكون المركب الناتج (TiCl₃) غير ذائب في المذيبات الهيدروكاربونية والتي تحضر فيها عوامل زكركر عادتاً ، بذلك يصبح النظام غير متجانس (يحتوي على مواد في الطور الصلب ومواد في الطور السائل) . اما اذا تفاعل (TiCl₃) مع زيادة من (AlCl₃) ينتج خليط من المواد كما يلي

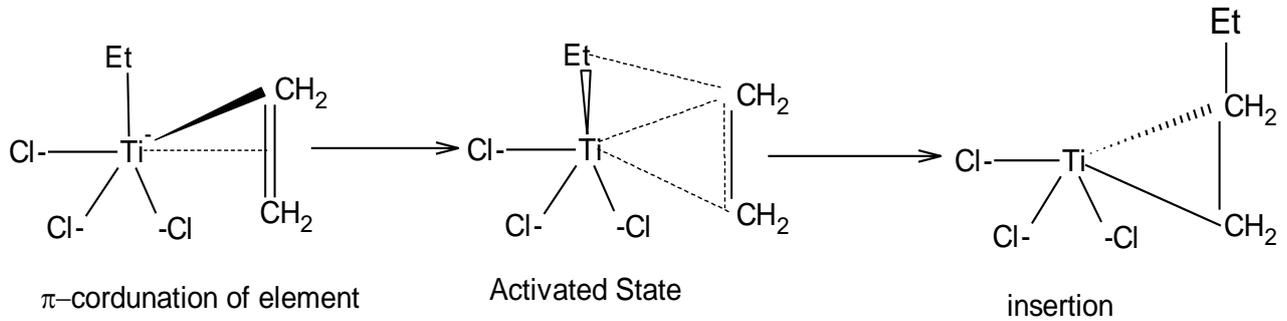


اي تحدث زيادة في ذرات الكلور (Cl) على الاثلين (Et) وتقل على التيتانيوم (Ti) وبالرغم من عدم توفر ادلة كافية على تكون المركبين (D , C) في انظمة محفزات زكزر فقد اعتبرت هذه الخطوة محتملة وذلك بسبب عزل مركب ثنائي النواة في نهاية التفاعل (مركب يحتوي على Ti , Al)

المركب EtTiCl_2 هو ايضا غير مستقر ويتحول الى TiCl_2 وتعاد العملية مرة اخرى ، وهذا يعني ان خليط التفاعل ككل قد يحتوي على (Ti^{II} , Ti^{III} , Ti^{IV}) (TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4) على التوالي .

الهدف من وجود كل هذه الانواع من التيتانيوم هو عزل المركب المطلوب من خلال السيطرة على درجة الحرارة علما ان نسب هذه المركبات تختلف وهذا الاختلاف يعتمد على الفترة الزمنية التي تسمح للمركب البقاء فيها قبل اضافة المونمر .

هذه الميكانيكية اقترحت من قبل زكزر وهناك ميكانيكية اخرى لهذا التفاعل تم اقتراحها من قبل خوزيه الذي اقترح ميكانيكية لهذا النوع من التفاعلات التي تحتوي على محفزات زكزر .



العملية ككل تسمى عملية البدء **Initiation** ، ادخال مجموعة (Et) على $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ المتناسقة تولد مركز فعال على الفلز (Ti) (مكان فارغ) نتيجة لرحيل مجموعة (Et) .

بعد خطوة البدء تأتي عملية التكاثر **Propagation** والتي يتفاعل فيها التيتانيوم من خلال مركزة الفعال كما يلي

