أهداف المادة :-

- تعريف الطالب بالمركبات العضوية الفلزية لعناصر الجدول الدوري الممثلة والانتقالية وصفاتها الفيزيائية وكيفية تحضيرها.
- دراسة خواص مركبات حاوية على أواصر فلز- كاربون من ناحية التسمية والخواص والاستخدامات.

التفاصيل الاساسية للمادة :

- تسمية المركبات العضوية الفلزية.
- تصنيف المركبات العضوية الفلزية.
- تحضير المركبات العضوية الفلزية.
- تطبيقات المركبات العضوية الفلزية.

المراجع:

- مبادئ في الكيمياء العضوية الفلزية ترجمة الدكتور طلال احمد خليل العلاف.
- الكيمياء العضومعدنية في التحضيرات العضوية د. محمد ابراهيم الحسن

المركبات العضوية الفلزية :- The Organometallic Compounds

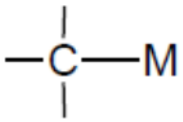
يمكن اعطاء اكثر من تعريف بسيط للمركبات العضوية الفلزية منها :

- هي المركبات التي تكون فيها اصرة فلز كاربون (M-C-) آصرة مباشرة بدون وجود وسيط بينهم (ذرة هجينة مثلاS , H .....الخ).

- المركبات العضوية التي تحتوي على ذرة فلز (او لافلز) والتي ترتبط فيها ذرة هذا العنصر ارتباط مباشر مع ذرة الكاربون (يقصد بذرة الفلز هنا كل العناصر التي لها سالبية كهربائية اقل من الكاربون).

- المركبات العضوية الفلزية هي فئة من المركبات الكيميائية بها على الأقل اصرة بين ذرة فلز وذرة كربون . قد تكون هذه الاصرة من النوع سيجما أو من النوع باي

نلاحظ ان كل هذه التعاريف تشترك في مفهوم واحد اساسي وهو التآصر المباشر بين ذرة الفلز وذرة الكاربون في المركب العضوي .



ونظرا لقدرت المركبات العضوية الفلزية غير العادية على التفاعل فقد اكتسبت أهمية كبيرة وتم فصلها في مجموعة خاصة سميت بالمركبات العضوية الفلزية ، وبتطور الكيمياء العضوية المستمر تم الحصول على مركبات عضوية تحتوي على لافلز من الامثلة عنها: $(CH_3)_4Si$ $(CH_3CH_2)_2Mg$ وغيرها.

وبهذا لايمكن ضم أملاح الأحماض الكربوكسيلية و الكوكسيدات الفلزات (مثل ميثوكسيد الصوديوم CH_3-ONa) واسترات حامض الفوسفوريك وسيانيد الصوديوم وغيرها الى هذه المجموعة من المركبات حيث لاترتبط ذرات الفلز فيها مع ذرة كاربون الموجودة في الجزء الهيدروكاربوني بشكل مباشر.

يمكن للفلزات ثنائية او متعددة التكافؤ ان تعطي نوعين من المركبات العضوية الفلزية احدهما نقي حيث ترتبط ذرة الفلز بالشق الهيدروكاربوني وحدها مثل $(CH_3)_2Hg$.

والاخر مختلط حيث ترتبط ذرة الفلز بشق هيدروكاربوني عضوي وشق غير عضوي مثل CH_3HgCl ، تكون المركبات العضوية الفلزية النقية في اغلب الاحوال سوائل تتقطر بدون ان تتحلل باستثناء مركبات الصوديوم والمغنيسيوم العضوية فهي تتحلل عند التسخين.

تمتاز المركبات العضوية الفلزية بأهمية استثنائية بسبب قدرتها العالية على التطاير لذلك تستخدم في تعين الكتلة الذرية والتكافؤ للفلزات المختلفة مثل الالمنيوم والقصدير والرصاص ،كما إنه وبسبب ضعف الاصرة بين الفلزوالكاربون في الجزء العضوي فان الفلز يتخلى بسهولة عن مكانة لذرات او مجاميع اخرى مما اعطى هذه المركبات فاعلية شديدة استخدمت في الحصول على سلسلة من المواد . ولمركبات المغنيسيوم والخارصين أهمية كبيرة في تصنيع المركبات العضوية.

أقدم المركبات العضوية الفلزية :-

كان اول مركب عضوي فلزي قد اكتشف بالصدفة من قبل العالم وليام زايس هو $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ في عام 1827 م والذي يسمى حاليا بملح زايس (Zeise salt) وهذا المركب يتضمن جزيئة اثيلين ترتبط بواسطة ذرة الكاربون مع ذرة البلاتين Pt في المركز والتي ترتبط بثلاث ذرات كلور ويقوم ايون البوتاسيوم احادي الشحنة الموجبة بمعادلة الشحنة السالبة للمركب.

بعد ذلك كان اكتشاف الكيميائي البريطاني ادوارد فرانكلين لمركب ثنائي اثيل الزنك $(C_2H_5)_2Zn$ والذي كانت له اهمية كبيرة في تصنيع المركبات العضوية. غير ان التقدم الشامل في مجال المركبات العضوية المعدنية لم يتم الابعد اكتشاف مركب الفيروسين **Ferrocene** $(C_5H_5)_2Fe$ عام 1951 ومنذ ذلك الحين أصبح مجال الكيمياء العضوية المعدنية من المجالات النشطة جدا حيث توالت عمليات إكتشاف مركبات جديدة من هذا النوع مع معرفة مفصلة لخصائصها الكيميائية والتركيبية وتطبيقاتها كمركبات وسطية وعوامل محفزة في الصناعة.

بشكل طبيعي تم اكتشاف مركبين موجودين في الطبيعة وهما فيتامين B12 مرافق الانزيم Vitamin B12 Coenzyme (والذي يحتوي على اصرة مباشرة بين الكربون والكوبلت)

تركيب فيتامين B12 المرافق للانزيم يحتوي على 5 خمس اواصر بين النتروجين والكوبلت واصرة واحدة بين الكوبلت والكربون .

اما المركب الثاني هومثيل الزئبق $(CH_3)_2Hg$ الذي تنتجه البكتريا للتخلص من الزئبق .
وبصورة عامة لاتساهم المركبات العضوية المعدنية بصورة واضحة في العمليات الحيوية.

أهمية المركبات العضوية الفلزية :-

تتميز المركبات العضوية الفلزية بعدة صفات فهي أعلى في النشاط الكيميائي والانتقائية من غيرها من المركبات العضوية وغير العضوية؛ وذلك لوجود اصرة 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 المغنسيوم العضوية المعروفة بكواشف 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 محفزة مهمة في عملية بلمرة الهيدروكربونات غير المُشبَعة كالألكينات والألكاينات .

وتعتبر المركبات العضوية الفلزية التي تحتوي على الرصاص، والقصدير، والزئبق ذات أهمية تجارية، على سبيل المثال الكثير من مركبات القصدير العضوية تُستخدَم كأدوية ومبيدات ومثبتات (stabilizers) لكلوريد البولي فينيل (polyvinyl chloride) ومثبطات للحرائق.
ومن المركبات العضوية الفلزية المهمة هي كربونيلات الفلزات والتي تحضر من تفاعل اول اوكسيد الكربون مع الفلزات الانتقالية لنحصل على كربونيل الفلز و التي تُستخدَم كعوامل محفزة في الكثير من التفاعلات في الصناعات البتروكيميائية.

الاستقرارية في المركبات العضوية الفلزية :-

عند مناقشة إستقرارية مركب معين يجب ان نحدد اي نوع من الاستقرارية نحن مهتمون به ان الوصف غير المحدد لمركب بكونه مستقرا قد يقصد به الاستقرارية الحرارية او مقاومته للمهاجمة من قبل مادة كيميائية خاصة الاكسدة او التحلل المائي.

الاستقرارية الحرارية :- thermal stability

تعد حرارة تكوين المركبات قياساً لثباتها الترموديناميكي، وانخفاض طاقة تكوين المركبات التي تحوي مجموعة المثيل لعناصر الدورة الثانية مثل $(CH_3)_3N$ و $(CH_3)_4C$ دليل على قوة الارتباط بين الليكاندات والعنصر . تكون المركبات العضوية الفلزية مثل $(CH_3)_3B$ و $(CH3)_4Si$ صعبة التفكك إلى عناصرها المكونة في حين تكون مركبات عناصر الدورة السادسة $(CH_3)_2Hg$ و $(CH_3)_3Tl$ و $(CH_3)_4Pb$ غير ثابتة وتتفكك إلى مكوناتها وتوصف بأنها ماصة للحرارة وغير ثابتة ثرموديناميكياً.

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 المثيلية المعدنية بسهولة لكن مركب ثنائي مثيل الزئبق $(CH_3)_2Hg$ ومشتقات عناصر المجموعة IV b في الجدول الدوري تكون خاملة .

هنالك مركبات أخرى مثل $(CH_3)_2Zn$ و $(CH_3)_3In$ و $(CH_3)_3Sb$ تحترق تلقائياً في الهواء .

إن عدم الاستقرارية الحركية تجاه الأكسدة قد يكون مصحوبا بوجود اوربيتالات واطئة الموقع فارغة مثلا أوربيتال 5P في $(CH_3)_3In$ أو بوجود زوج إلكتروني غير رابط كما في حالة $(CH_3)_3Sb$.

الاستقرارية تجاه التحلل المائي :- Stability to hydrolysis

ان التحلل المائي لمركب عضوي فلزي ما كثيرا مايشتمل على مهاجمة نيوكليوفيلية من قبل الماء ومن ثم تسهل العملية اكثر عند وجود الاوربيتالات واطئة الموقع الفارغة في ذرة الفلزواتفاقا مع ذلك فأن المشتقات لعضوية لعناصر المجموعتين الاولى والثانية (IA , IIA) والمشتقات العضوية لعناصر **Zn , Cd , Al , Ga , In** تتحلل مائيا بسهولة.

ان سرعة التحلل المائي تعتمد على استقطاب الاصرة M-C (فلز- كاربون) فعندما يكون الاستقطاب عاليا كما في المركب **ثلاثي مثيل الالمنيوم** فأن التفاعل مع الماء يحدث بسرعة كبيرة في حين يكون المركب **ثلاثي مثيل البورون** غير متأثر بالماء في درجة حرارة المحيط على الرغم من وجود اوربيتال 2P الفارغ في ذرة البورون .

تعتبر ألكيلات وأريلات عناصر المجموعتين (IVB , VB) مستقرة(خاملة) تجاه التحلل المائي في هذه المركبات تكون ذرة الفلز محاطة بغلاف مملوء ب (8) الكترونات لذلك فأن المهاجمة النيوكليوفيلية تكون غير مناسبة دائما.

أما بالنسبة للمشتقات العضوية للفلزات الانتقالية فأن الغالبية العظمى منها تكون خاملة تجاه التحلل المائي.

تصنيف المركبات العضوية الفلزية:-

تصنف المركبات العضوية الفلزية على اساس التركيب الى مركبات بسيطة ومركبات مختلطة

1- المركبات العضوية الفلزية البسيطة: - Simple Organometallic Compounds

وهي تلك المركبات التي تحتوي على مجاميع او جذور هيدروكاربونية فقط مثل [(C5H5)4Pb)] او يحتوي على هيدروجين متآصر مع الفلز مثل [$(CH_3)_3SnH$]

والمركبات العضوية المعدنية البسيطة ايضا تصنف تصنيفا ثانويا الى مركبات متناظرة مثل [$(C_2H_5)_2Hg$)] ومركبات غير متناظرة مثل [$C_2H_5HgC_4H_9$] .

2- المركبات العضوية الفلزية المختلطة :- Mixed Organometallic Compounds

حيث ترتبط ذرة الفلز بجزء عضوي عن طريق ذرة كاربون وبنفس الوقت ترتبط مع جزء غير عضوي مثل C_6H_5MgBr و $(C_4H_9)_2SnCl_2$.

هناك تصنيف اخر للمركبات العضوية الفلزية وهو اكثر اهمية من التصنيف الاول لأنه عند التعامل مع المركبات العضوية الفلزية من حيث البنية التركيبية والفعالية يفضل ان تصنف تبعا **لخاصية الاصرة فلز- كاربون** حيث انه في هذه االمركبات يمكن تمييز ثلاثة انواع من اواصر فلز – كاربون وهي :

أ- آصرة ايونية .

ب – آصرة تساهمية من النوع سيكما δ .

ج - آصرة تساهمية من النوع π .

وتبعا لأنواع الاواصر الثلاثة يمكن تمييز ثلاثة انواع من المركبات العضوية الفلزية وهي :

1- المركبات العضوية الفلزية الايونية.

2- المركبات العضوية الفلزية ذات التآصر التساهمي سيكما δ .

3- المركبات العضوية الفلزية ذات التآصر التساهمي π .