

تحضير المركبات العضوية الفلزية :

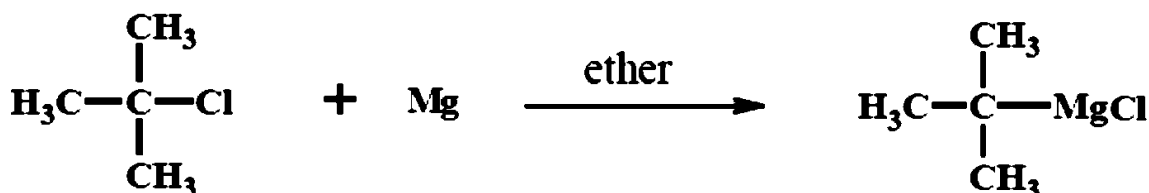
Preparation of organometallic compounds

1- من تفاعل هاليد الألكيل مع الفلز: from Alkyl halides with metals



تستخدم هذه الطريقة لتحضير عدد كبير من المركبات العضوية الفلزية ويسهل حدوث هذا التفاعل مع العناصر ذات السالبية الكهربائية المنخفضة ؛ تعتبر من أفضل الطرق المخبرية لتحضير كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم وتتم بمعاملة الفلز بهاليد الألكيل بوجود الأثير الجاف أو الهيدروكربون .

على الرغم من ان الكلوريد ارخص من البروميد واليوديد الا انه اقل استخداما منهما في التحضير لأن فعاليته اقل أما الفلور فيندر استخدامه لصعوبة تكوين الاصرة (C-F) وتترتب فعالية الهاليدات في هذه التفاعلات كالتالي :

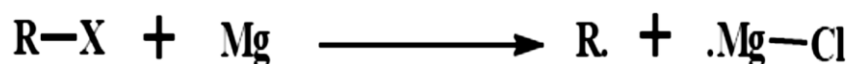


ويلاحظ في هذا التفاعل أنه غير متجانس يحدث بين طورين مختلفين حيث هاليد الألكيل السائل يتفاعل على سطح المغنيسيوم الصلب، ولذلك فإن المساحة السطحية وطبيعة المادة الصلبة لها تأثير كبير في سرعة التفاعل وتختلف سرعة تفاعل الهاليدات العضوية مع المغنيسيوم ، حيث تتفاعل الهاليدات الألكيل (الاليفاتية) بسرعة أكبر من تفاعل الهاليدات الأروماتية . وفي بعض الحالات قد لا تتفاعل الهاليدات المعتدلة النشاط مع المغنيسيوم مباشرة ، وفي مثل هذه الحالات قد يسخن المزيج في بدايته أو يضاف إليه بلورة من اليود كي تساعد في بدء التفاعل .

ومعظم تفاعلات تكوين كواشف جرينيارد طاردة للحرارة وقد تحتاج إلى تبريد خارجي لمنع فقدان كمية من الأثير.

ميكانيكية التفاعل تتم على خطوتين:

الخطوة الأولى: تفاعل هاليد الألكيل مع المغنيسيوم حيث يتم ارتباط الهاليد مع المغنيسيوم وتكوين جذر الألكيل الحر.

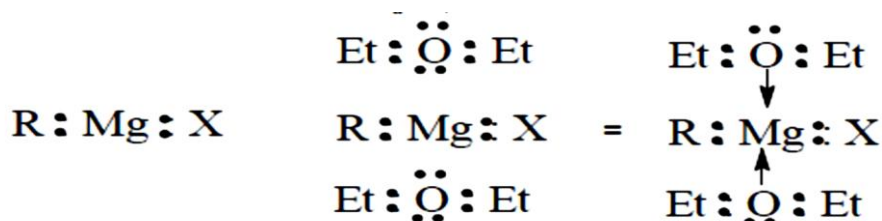


الخطوة الثانية: يتم فيها هجوم جذر الألكيل على جذر هاليد المغنيسيوم لينتج هاليد الألكيل.



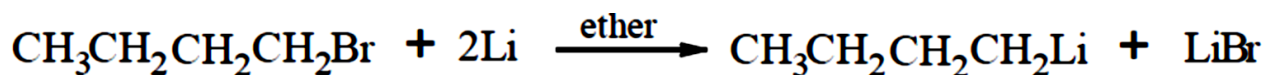
إن كلوريدات الألكيل المستخدمة في تحضير كواشف جرينيارد عادة تكون بطيئة في تفاعلاتها وأما يوديدات الألكيل سريعة لكن تكون عالية التكاليف نوعا ما ، لذلك فإن البروميدات في الغالب تعتبر أفضل الهاليدات المستخدمة مختبريا وأن نسبة الناتج لهذه التفاعلات تقارب 90 % .

أن فلز المغنيسيوم يحتوي على إلكترونين في مستوى الطاقة الخارجي (الغلاف الخارجي) يمكن أن يفقدهما ويتكون أيون المغنيسيوم Mg^{+2} في مركبات جرينيارد ، لكن الاواصر التي يكونها المغنيسيوم لها صفات تساهمية علما بان مستوى الطاقة الخارجي للمغنيسيوم لم يعد مكتملا بعد مما يسبب عدم استقرارية هذه المركبات ويجعلها تسلك كحامض لويس تحاول اشباع المستوى الخارجي بتكوين اواصر تناسقية مع قواعد لويس المتمثلة بالايثر المستخدم كمذيب للتفاعل ومن هنا يظهر ان الايثر يساهم في استقرارية كواشف جرينيارد.

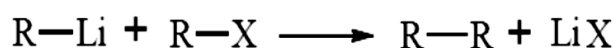
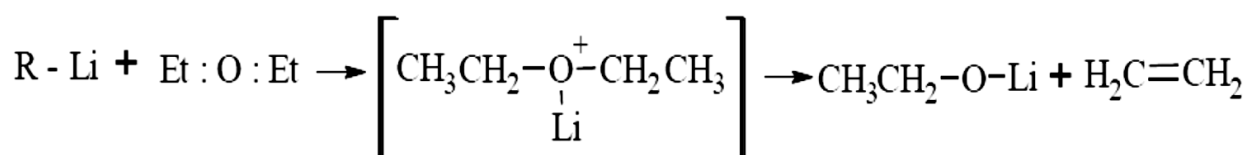


1-1- مركبات الليثيوم العضوية : تحضر مركبات الليثيوم بنفس الطريقة من تفاعل هاليدات الألكيل أو هاليدات الأريل مع الليثيوم في الإيثر

الجاف أو البنزين وأن نسبة ناتج هذه التفاعلات بصورة عامة مرتفع .



إن استخدام الإيثر كوسط لاجراء التفاعلات مع مركبات الليثيوم العضوية ينتج عنه بعض التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها مثل تكوين الألكين أو ازدواج الناتج مع الهاليد العضوي ليعطي هيدروكربون .



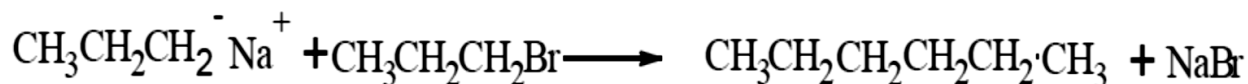
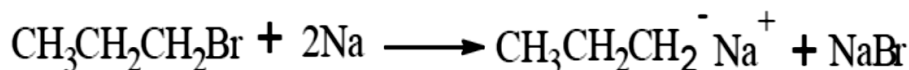
ويمكن تقليل هذه التفاعلات الجانبية بأجراء التفاعل في درجات حرارة منخفضة كالفرد المئوي أو أقل وكذلك استعمال كلوريدات أو بروميدات الألكيل بدلا من يوديدات الألكيل لأنها أقل فعالية اتجاه كواشف الليثيوم مما يقلل من تفاعلات الازدواج.

1-2- مركبات الصوديوم العضوية : مركبات الصوديوم العضوية لا يمكن تحضيرها بهذه الطريقة ، لأنه عند تفاعل الهاليدات العضوية مع الصوديوم يتكون ألكيل الصوديوم كنتاج وسطي فعال جدا وحال تكونه فإنه يتفاعل مع جزيئة أخرى من هاليد الألكيل (تفاعل ازدواج) لينتج ألكان ، ويعرف هذا بتفاعل فورتز Wurtz Reaction .

ويمكن تمثيل تفاعل فلز الصوديوم مع هاليد الألكيل (تفاعل فورتز) بالصيغة العامة :



كما نلاحظ في المثال التالي



آلية التفاعل (تفاعل فورتز)

يتضمن هذا التفاعل وجود الجذور الحرة (R•)

يحدث بالبداية انتقال للإلكترون من الصوديوم إلى الهالوجين ليتشكل هاليد الصوديوم بالإضافة إلى تشكل جذر حر .



بعد ذلك يستقبل الجذر الحر إلكترونات من ذرة صوديوم أخرى، فيتشكل أنيون (أيون سالب) من الألكيل، ويصبح حينها الصوديوم على شكل كاتيون (أيون موجب).



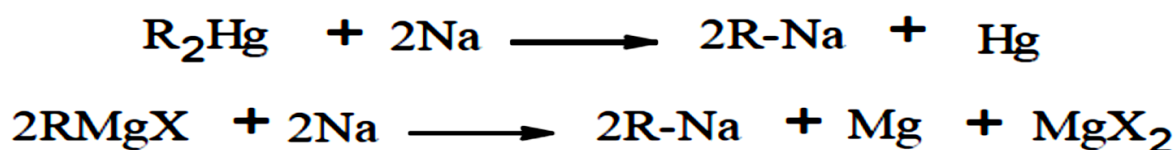
حينها يحل أنيون الألكيل مكان الهاليد بتفاعل يتبع الآلية SN_2 ، مشكلاً بذلك رابطة كربون-كربون جديدة.



فعلى سبيل المثال يتفاعل كل من يوديد الميثان وكلوريد الإيثان مع فلز الصوديوم في وسط من الإيثر المجفف، فيكون ناتج التفاعل الأول الإيثان، في حين ينتج من التفاعل الثاني البيوتان.

يجب أن يكون وسط التفاعل جافاً (خالياً من الماء)، كما في الإيثر في المثال أعلاه، لأن أنيونات الألكيل تتمتع بصفة قلووية عالية، بحيث أنها تنزع البروتون من الماء وتشكل أيونات الهيدروكسيد، مما يقلل بالتالي من مردود الناتج المطلوب.

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



كما في المثالين التاليين :



Diisopropyl mercury

Isopropyl sodium



n-Propyl magnesium bromide

n-Propyl sodium

3-1- تحضير رباعي إيثيل الرصاص : يتم بتفاعل يوديد الأيثيل مع سبيكة الصوديوم – رصاص.

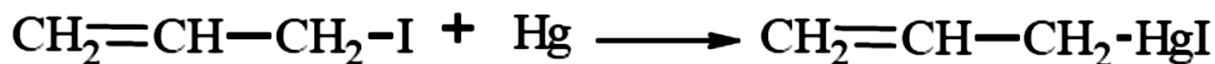
ان عناصر الرصاص والزنابق والبيزموت (Pb, Hg , Bi) تكون روابطها ضعيفة مع الكربون لذلك قد يتعذر تفاعلها مع هاليد الالكيل لذلك فان عنصر الرصاص يتم مفاعله على هيئة سبيكة الصوديوم – رصاص Na-Pb لتنشيط عنصر الرصاص للحصول على الناتج المطلوب.



(سبيكة الصوديوم – رصاص)

الرصاص الناتج في هذا التفاعل يمكن تحويله إلى سبيكة الصوديوم – الرصاص واستعماله مرة ثانية وقد تم استخدام هذا المركب كمادة مضافة الي الجازولين لرفع الرقم الأوكتاني للجازولين ، ولكن كثيرا من الدول حظرت استخدامه نظرا لتأثيره السام وتسببه في تلوث هواء المدن.

4-1- تحضير مركبات الزئبق العضوية : لا يتم بسهولة بسبب عدم فعالية هاليدات الألكيل وهاليدات الأريل تجاه الزئبق ولكن يمكن إجراء التفاعل في يوديد الأليل غير المستقر لينتج يوديد أليل الزئبق بسرعة.

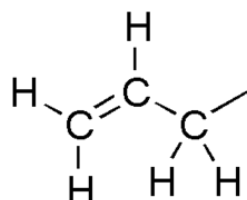


Allyl iodide

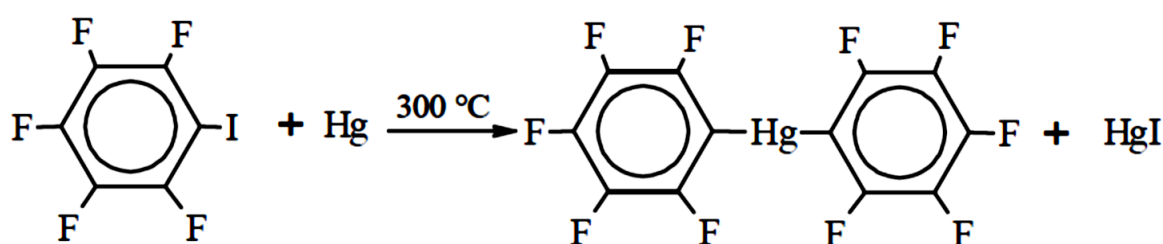
Allyl mercury iodide

✓ **هاليدات الأريل:** وهي عبارة عن مركبات تحتوي على الهالوجين المرتبط مع حلقة البنزين أو مع مجموعة أروماتية أخرى الصيغة العامة لها Ar-X .

✓ **مجموعة الأليل (Allyl group):** هي مجموعة ألكين هيدروكربوني بالصيغة $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$



ويمكن للزئبق أن يتفاعل مع الهاليدات الأروماتية النشطة في درجات الحرارة المرتفعة مثل تفاعل خماسي فلورو-يودو بنزين مع الزئبق في درجة الحرارة 300°C ليعطي (خماسي فلورو فينيل) الزئبق.



1,2,3,4,5- pentafluoro-6-iodobenzene

bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)mercury

اما اذا كان هاليد الألكيل غير نشطا عندها يجب ان يكون الزئبق على هيئة مملغم NaHg كما في التفاعل التالي :

