تحضير المركبات العضوية الفلزية :

5-1- تحضير مركبات الكالسيوم : تحضر مركبات الكالسيوم من تفاعل يوديدات الألكيل مع الكالسيوم ومن الضروري اجراء التفاعل في درجة الحرارة الصفر المئوية مع استخدامات مذيبات مانحة للإلكترونات لتقليل تفاعلات تضاعف الجزيئات (ارتباط كل جزيئين مع بعضهما) ومهاجمة المذيب من قبل الناتج.

$$Ca + CH_3I \longrightarrow CH_3CaI$$

** المذيبات المانحة مثل الايثانول والميثانول والايثر وغيرها.

6-1- تحضير مركبات السيليكون العضوية : يمكن من تفاعل فلز السيليكون مع كلوريدات الألكيل مباشرة بدرجة حرارة عالية وبوجود النحاس كعامل مساعد.

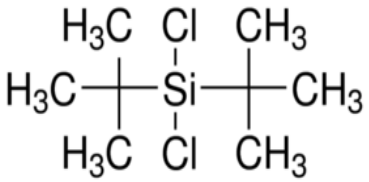
$$2\,CH_3Cl + Si \xrightarrow[Cu]{280-300\ ^\circ C} (CH_3)_2SiCl_2$$

مثال :

$$(CH_3)_3CCl + Si \xrightarrow[Cu]{280\text{-}300\ C^0} [(CH_3)_3C]_2SiCl_2$$

Ter-butyl chloride — Di-ter-butyldichlorosilicon

الصيغة التركيبية



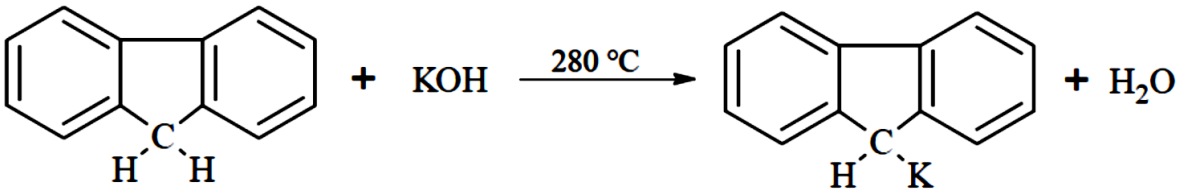
2- استبدال ذرة الهيدروجين الحامضية بالفلز.

بعض المركبات الهيدروكربونية والتي تحتوي على هيدروجين حامضي يمكن أن تفقده مثل الأسيتيلينات وثلاثي فينيل ميثان والفلورين يمكن تحويلها إلى مشتقاتها الفلزية بتفاعلها مع الصوديوم أو البوتاسيوم . وقد يستخدم محلول الصوديوم في الأمونيا كوسط ملائم لتحضير مشتقات الصوديوم العضوية.

$$R-C\equiv C-H + 2Na \longrightarrow R-C\equiv C-Na + H_2$$

$$2(C_6H_5)_3CH + 2Na \xrightarrow[Liq]{NH_3} 2(C_6H_5)_3CNa + H_2$$

Triphenylmethane **Triphenylmethyl sodium**



Fluorine **fluoren potassium**

كما يمكن تحضير مركبات الليثيوم العضوية من معاملة الهيدروكربون الحاوي على ذرة هيدروجين حامضية نسبيا مع بيوتيل ليثيوم .

$$(C_6H_5)CH_3 + CH_3CH_2CH(CH_3)Li \longrightarrow (C_6H_5)CH_2\text{-}Li + CH_3CH_2CH_2(CH_3)$$

Toluene **sec-butyl lithium** **benzyl lithium** **sec-butane**

$$CH_3CH_2C\equiv CH + CH_3CH_2CH_2CH_2Li \longrightarrow CH_3CH_2\text{-}C\equiv C\text{-}Li + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

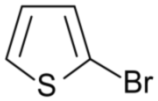
1-butyne **n-butyl lithium** **Lithium 1-butyne**

3- التبادل بين الفلز والهاليد

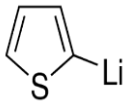
يقتصر استخدام هذه الطريقة على بعض مركبات الليثيوم مثلا يمكن تحضير فنيل الليثيوم عن طريق التبادل بين الفلز والهاليد وذلك من تفاعل بيوتيل الليثيوم مع هاليد الفنيل.

$C_6H_5Cl + n\text{-}C_4H_9Li \xrightarrow{THF/\ -78^0C} C_6H_5Li + n\text{-}C_4H_9Cl$

chlorobenzene — n- butyl lithium — phenyllithium — n-butyl chloride



$+ n\text{-}C_4H_9Li \xrightarrow{THF/\ -78^0C} n\text{-}C_4H_9Br +$



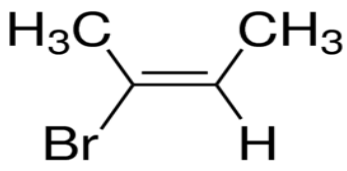
2-Bromothiophene — n- butyl lithium — n-butyl bromide — 2- Thienyllithium

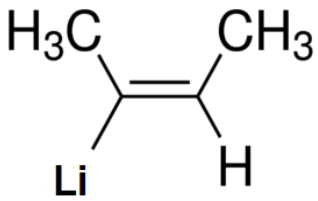
ان استخدام بيوتيل الليثيوم الثالثي (t –Butyl lithium) كمادة متفاعلة افضل من استخدام بيوتيل الليثيوم النظامي وذلك لان البيوتيل الثالثي اقل ثباتا (اكثر فعالية) من الاولي وذلك يساعد على اتمام التفاعل كما في المثال ادناه.

$CH_3CH{=}CBrCH_3 + (CH_3)_3CLi \xrightarrow{THF/\ -78^0C} CH_3CH{=}CLiCH_3$

2-bromo-2-butene — t-butyllithium — 2-butenelithium

(2-bromo-2-butene)





4- استبدال الفلز بفلز اخر.

تستخدم هذه الطريقة بكثرة في تحضير المركبات العضوية الفلزية التي لايمكن تحضيرها بسهولة من هاليدات الالكيل مثل مركبات الالمنيوم العضوية كما انها تعد افضل طريقة لتحضير مركبات العناصر القلوية والقلوية الارضية وكذلك تحضير الاريلات بدرجة نقاوة عالية.

الصيغة العامة للتفاعل :

$$R\text{-}M' + M \longrightarrow R\text{-}M + M'$$

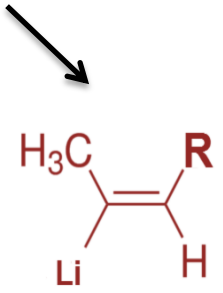
وبشكل عام يتم التفاعل بسهولة اكبر كلما كان الفرق في الكهروسالبية بين الفلزين كبير. ونظرا لكون عنصري Li و Mg ذو جهدي تأين منخفضين اي ذو كهروموجبية عالية مقارنة بمعظم الفلزات فأن استخدام مركباتهما يعد مناسبا لتحضير المركبات العضوية الفلزية بهذه الطريقة. كما في الامثلة التالية :

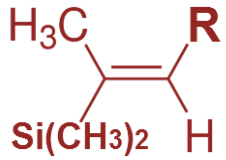
$$2C_6H_5Li + AlCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2AlCl + 2LiCl$$

$$n\text{-}C_4H_9MgBr + AlCl_3 \longrightarrow n\text{-}CH_3CH_2CH_2CH_2AlCl_2 + MgBrCl$$

$$2C_6H_5Li + ZnCl_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2Zn + 2LiCl$$

$$RCH{=}CLiCH_3 + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow RCH{=}CSi(CH_3)_2CH_3$$





$$4CH_3CH_2Li + SnCl_4 \longrightarrow (CH_3CH_2)_4Sn + 4LiCl$$

Tetraethyl tin

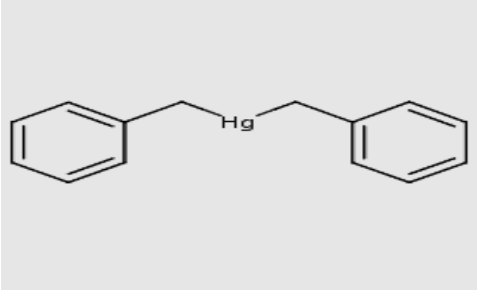
$$2RMgX + CdCl_2 \longrightarrow R_2Cd + 2MgXCl$$

$$2(CH_3)_2CHMgBr + CdCl_2 \longrightarrow (CH_3)_2CH)_2Cd + 2MgBrCl$$

Di isopropyl cadmium

$$C_6H_5CH_2MgBr + HgCl_2 \longrightarrow (C_6H_5CH_2)_2Hg + 2MgBrCl$$

Benzyl magnesium bromid **dibenzyl mercury**



dibenzyl mercury

$$4CH_3CH_2MgI + 2PbCl_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_4Pb + 4MgICl + Pb$$

وتحضر عادة مركبات الصوديوم العضوية عن طريق استبدال الصوديوم بالزئبق وذلك بمعاملة مركب الزئبق العضوي بفلز الصوديوم حيث يحصل تبادل بين الفلزين.

$$(C_6H_5)_2Hg + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5Na + Hg$$

Diphenyl mercury **phenyl sodium**

❖ وفي مثال اخر تنكسر الرابطة بين الالمنيوم والكربون ويتم استبدال ذرة الفلز فعند مفاعلة اريل الالمنيوم مع الصوديوم يكون الناتج كما يلي :

$$(C_6H_5)AlCl\text{-}AlCl(C_6H_5) + 4Na \longrightarrow 2C_6H_5Na + 2Al + 2NaCl$$

ولكون الصوديوم من الفلزات العالية النشاط فأنه يدخل التفاعل بصورته الحرة وليس على هيئة احد املاحه كما لاحظنا في الامثلة اعلاه.