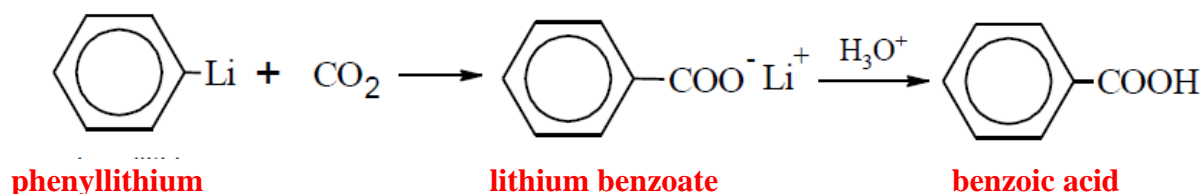


### تطبيقات واستعمالات المركبات العضوية الفلزية:

إن ارتباط الفلزات بالمركبات العضوية يؤثر بشكل كبير على فعاليتها وبصورة عامة يزداد نشاط المجموعات تجاه التفاعلات النيوكلوфильية الوظيفية المتصلة بروابط سيجما ( $\sigma$ ) وتعتبر المركبات العضوية الفلزية مركبات مهمة في تحضير المركبات العضوية الأخرى ويمكن تصنيف استخدامات وتطبيقات المركبات العضوية الفلزية حسب نوع الفلز :

#### **1- مركبات الليثيوم والمغنيسيوم العضوية :**

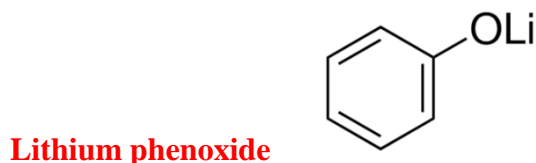
إن مشتقات الليثيوم العضوية كواشف مختبرية شائعة الاستعمال وذلك لسهولة تحضيرها وتوفرها بشكل تجاري بالإضافة إلى فعاليتها العالية حيث تعتبر مشتقات الليثيوم مصدرا للكربانيون ( $\text{RC}^-$ ) Carbanion ذرة الكربون تحتوي على زوج من الإلكترونات غير مشترك في تكوين رابطة). وهذه المركبات أكثر فعالية من كواشف جرينيارد ونواتجها الثانوية أقل. وهي مركبات حساسة جدا للأوكسجين والهواء والرطوبة لذلك تحفظ في اوعية محكمة بعيدة عن الاوكسجين والرطوبة وفي وجود النتروجين والاركون.



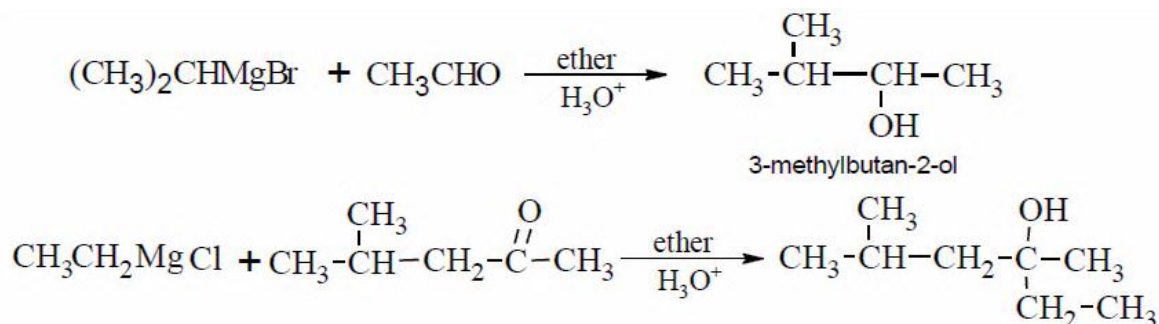
تتفاعل مركبات الليثيوم العضوية مثلها مثل مركبات جرينيارد مع الكحولات ومركبات الكربونيل والتبريدات .



**Phenol**                      **isopropyl lithium**                      **propane**                      **Lithium phenoxide**



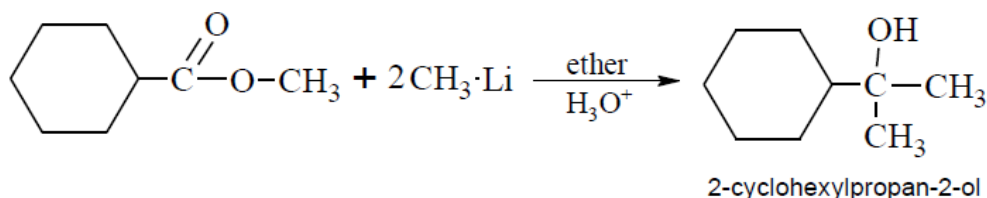
تتفاعل كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية بسرعة مع مركبات الكربونيل لتنتج الكحولات .  
حيث تفاعلها مع الألدheid ينتج كحولا ثانويا ومع الكيتون يعطي كحولا ثالثيا أما الكحولات الأولية فيمكن  
الحصول عليها من التفاعل مع الفورمالدهيد . كما في الامثلة التالية :



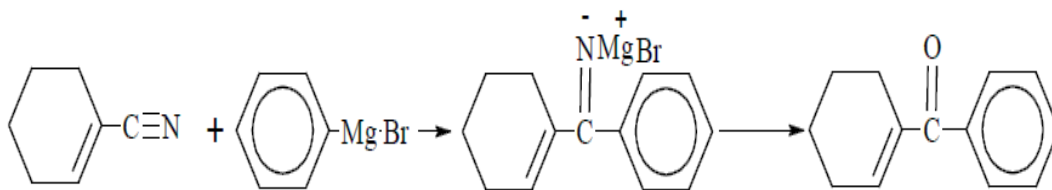
### 3,5-dimethylhexan-3-ol

\*\* في التفاعل الاول مركب جرينيارد تفاعل مع الديهيد فكان الناتج كحولا ثانويا ؛ اما في التفاعل الثاني فان  
مركب جرينيارد تفاعل مع كيتون فكان الناتج كحولا ثالثيا.

وتتفاعل كواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية مع الأسترات لتكون الكحولات الثالثية ولا يمكن فصل  
الناتج الوسيط الكيتون وذلك لشدة فعاليته مع الكواشف ولذلك تعتبر من الطرق المهمة في تحضير الكحولات  
الثالثية .



ويمكن لكواشف جرينيارد ومركبات الليثيوم العضوية أن تتفاعل مع مركبات النتريل لتعطي ملح الأمين المقابل  
والذي لا يتفاعل بسهولة مع هذه الكواشف مرة أخرى بسبب كون الناتج النهائي يتطلب وجود شحنتين سالبتين  
على ذرة النيتروجين ، ولكن عند إضافة الحمض سوف يتحول ملح الأمين إلى الأمين أولاً ثم إلى الكيتون  
المقابل.



**cyclohex-1-en-1-yl(phenyl)methanone**

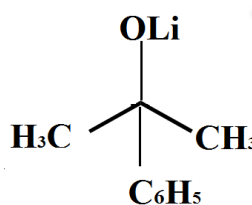
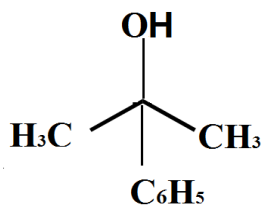
ولسهولة تحضير مركبات الليثيوم العضوية وكذلك سهولة ذوبانها في المذيبات العضوية فأنها تعتبر انفع مركبات فلزات الزمرة الاولى العضوية في طرق التحضير العضوية وتعتبر اكثر فعالية من مركبات جرينيارد وهذه الفعالية الشديدة تجاه مجموعة الكربونيل ومجموعة النتريل تؤدي الى الحصول على نواتج جيدة من هذه التفاعلات بالمقارنة مع نفس هذه التفاعلات باستخدام مركبات جرينيارد كما في المثال التالي :



**Acetone**

**phenyl lithium**

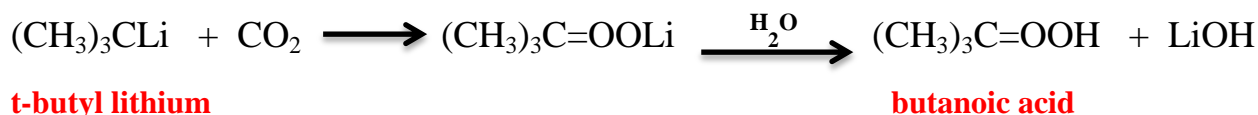
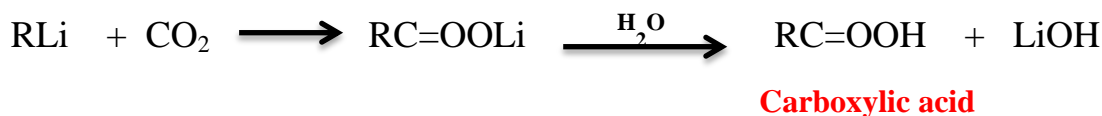
(الصيغة التركيبية)



**2-Phenyl-2-propanol**

الكحول السابق ( 2- Phenyl-2-propanol ) لا يمكن ان يحضر باستخدام مركب جرينيارد المطابق (  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  ) بسبب الحجم الكبير لهذا الكاشف مما يمنع وصوله الى مجموعة الكربونيل (  $\text{C}=\text{O}$  ) بسبب الاعاقة الفراغية.

تتفاعل مركبات الليثيوم العضوية مع ثاني اوكسيد الكربون كما في الامثلة التالية:



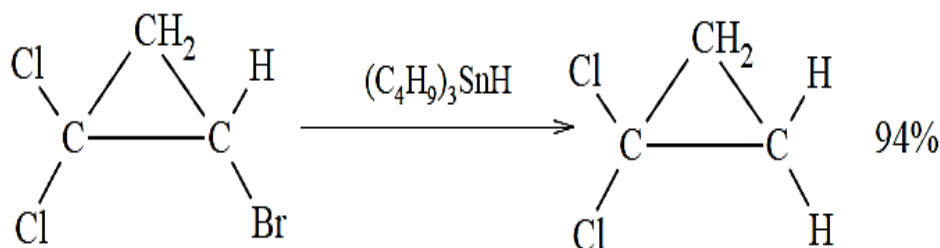
وبسبب الفعالية الشديدة لمركبات الليثيوم العضوية فإن جزيئة واحدة منه يمكن ان تتفاعل مع جزيئتين من  $\text{CO}_2$  بينما مركب جرينيارد المشابه يمكنه ان يتفاعل مع جزيئة واحدة فقط من  $\text{CO}_2$ .

## 2- مركبات القصدير العضوية : Organo Stannous Compounds

أن أكثر مركبات القصدير العضوية استخداما هو هيدريدات القصدير العضوية وتستخدم في الاختزال النوعي للهاليدات العضوية لتنتج مردودا عاليا من الألكانات المقابلة .

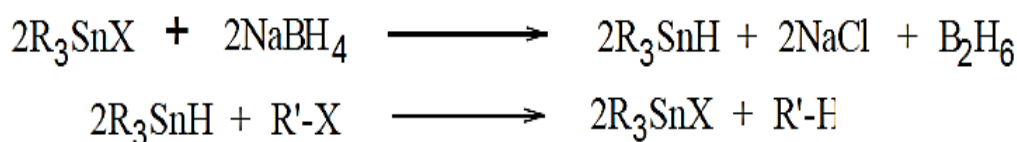
وهي طريقة عامة لاختزال هاليدات الألكيل والأريل تجري من خلال آلية الجذور الحرة .

إن سرعة اختزال الهاليدات يعتمد اساسا على نوع الهالوجين وقد وجد أن اليود اسهل اختزال من البروم والكلور والفلور **I > Br > Cl > F** .



نلاحظ في التفاعل اعلاه ان هاليد الالكيل المتفاعل يحوي على ايونات الكلوريد والبروميد ولكن لم يتم اختزالها جميعا بسبب اختلاف سرعة عملية الاختزال حسب نوع الهاليد ولذلك تم اختزال البروميد فقط بواسطة مركب القصدير العضوي لأن البروميد يتم اختزاله اسرع من الكلوريد.

ومن مساويء تلك الطريقة الكلفة العالية لهيدريدات القصدير العضوية اضافة لبعض الصعوبات في عملية فصل الناتج وتنقيته . وقد طور استخدام هذه الكواشف باستخدام كمية قليلة منها مع هيدريد بورون الصوديوم ( $\text{NaBH}_4$ ) وفي هذه الحالة فإن هيدريد القصدير العضوي ( $\text{R}_3\text{SnH}$ ) يتكون باستمرار من خلال تفاعل هاليد القصدير العضوي  $\text{R}_3\text{SnX}$  (الناتج الثانوي) مع هيدريد بورون الصوديوم حسب التفاعل التالي :



في التفاعلات اعلاه استطعنا الحصول على هيدريد القصدير العضوي من خلال تفاعل بسيط وتام كما ان الناتج الثانوي  $\text{R}_3\text{SnX}$  يتفاعل مجددا مع  $\text{NaBH}_4$  لينتج كمية اضافية من هيدريد القصدير وبذلك يمكن تقليص كلفة عملية الاختزال النوعي لهاليدات الالكيل والاريل.

إن استخدام هيدريد القصدير العضوي في اختزال الهاليدات العضوية قد يجري باتجاه آخر نتيجة تكوين جذور حرة وسطية تتفاعل مع أحد المجموعات الوظيفية الموجودة في المركب العضوي بطريقة أسرع من استخلاص أيون الهيدريد .