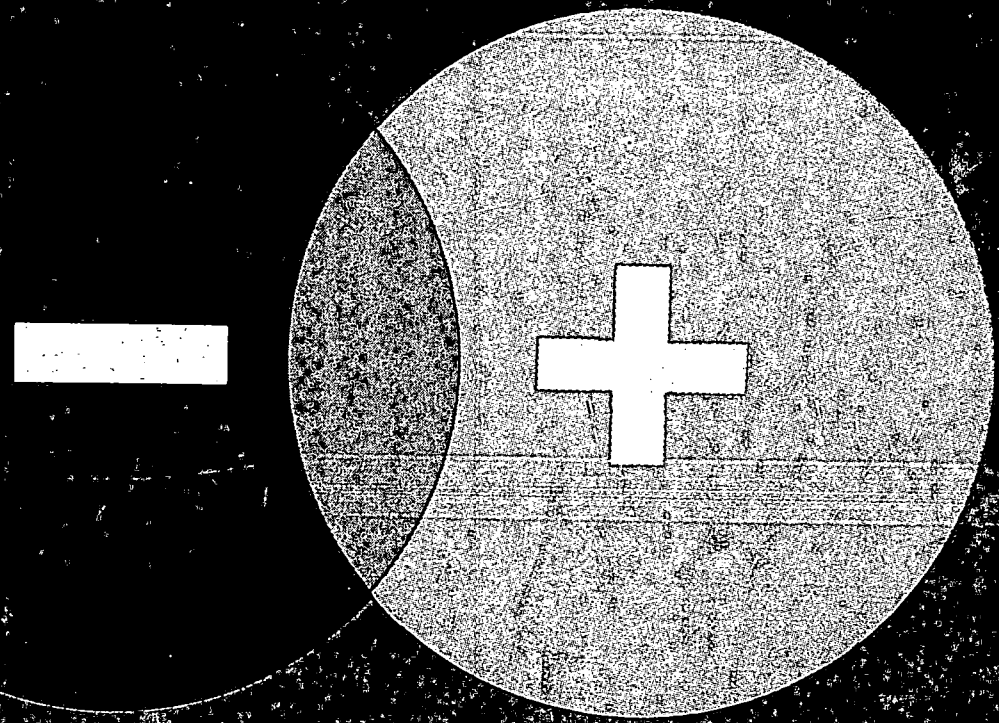
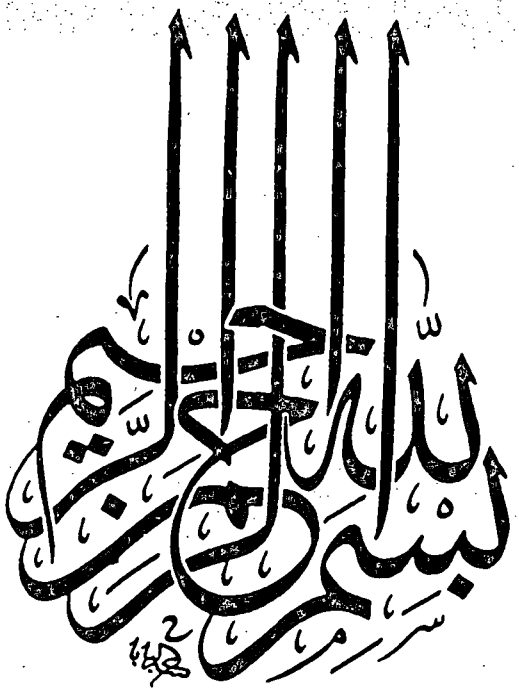
الكيمياء العضو معدنية

في التحضيرات العضويّة

الدكتور محمّد ابرٰاهيم الحَسَن



الناشر: مكتبة الخريجي


بسم الله الرحمن الرحيم

كلمة شكر..

أتقدم بالشكر الجزيل لكل من الأخوة الزملاء

د. حسن الحازمي و د. عصام جومر

و د. عبدالله حجازي لمساعدتي في مراجعة

هذا الكتاب أثناء طباعته .

المؤلف

مقدمة

إن تعريب العلوم الحديثة يعتبر ولاشك عملاً لابد منه وذلك لتسهيل فهم المعضلات العلمية على أبنائنا الطلاب بلغتنا الأم، التي كانت في وقت مضى هي لغة التأليف في العالم. لذلك فإن التعريب واجب قومي على كل عالم عربي كل في مجاله. ولحسن الحظ فقد ساهمت مساهمة متواضعة بتأليف بعض الكتب في مجال الكيمياء مثلي مثل بعض العلماء في العالم العربي، إلَّا أن الجهد يجب أن يضاعف. ولا نزال بأمس الحاجة إلى المزيد من المؤلفات باللغة العربية في مجالات العلوم الحديثة خصوصاً وأن تلك العلوم سريعة التطور والتجدد مع الزمن. لذلك فإنه مساهمة منى في إثراء المكتبة العربية بمزيد من المؤلفات وإنطلاقاً من الرغبة الجادة في رفع مستوى التعليم في العالم العربي فقد قمت بتأليف هذا الكتاب الموجز، كمدخل لإستخدامات المركبات العضومعدنية في التحضيرات العضوية معتمداً في ذلك بعد الله على خبرة عدة سنوات من أبحاثي في مجال إستخدامات المركبات العضومعدنية في تحضير المركبات العضوية.

إن الكيمياء العضومعدنية سريعة التطور والنمو ويرجع أهميتها إلى استخدام المركبات العضومعدنية في التحضيرات العضوية، التي في بعض الأحيان تأخذ صبغة صناعية. وعلى الرغم من أننى حرصت على أن يشمل هذا الكتاب على معظم طرق التحضير الحديثة الشائعة بإستخدام المركبات العضومعدنية، إلَّا أنه نظراً للإستخدامات المتعددة للمركبات العضومعدنية التي تحتاج إلى مجلدات، فإننى حاولت بقدر الإمكان على أن أقتصر على أهم الطرق وأكثرها شيوعاً. ولقد رأيت إختصار بعض المواضيع، خاصة فيما يتعلق بمركبات المعادن الإنتقالية

وذلك لتشعبها، كما رأيت الإسهاب في مواضيع أخرى تتعلق بمركبات المعادن الأساسية مثل مركبات جرينارد ومركبات الليثيوم العضوية وغيرها من مركبات المعادن الأساسية الشائعة الإستخدام.

أخيراً أرجو من الله أن أكون قد وفقت في إخراج هذا الكتاب الموجز بحيث يكون مرجعاً مفيداً للمتخصصين في الكيمياء، مع ترحيبي بأراء ومقترحات الاخوة الزملاء التي تعمل على تطوير هذا الكتاب، علماً بأننى سأكون شاكراً سلفاً لأى نقد بناء والله من وراء القصد.

المؤلف

محمد بن ابراهيم الحسن

١٤٠٧ هـ/ ١٩٨٧م

فهرس الكتاب

الموضوع — الصفحة

مقدمة ٧

(١) الفصل الأول
أسس عامة

مقدمة ١٣
الروابط الكيميائية ١٤
التأثير التحريضي (الحاث) ١٧
خواص المركبات العضومعدنية ١٩
ثابت الحموضة K_a ٢٢

(٢) الفصل الثاني
تحضير المركبات العضومعدنية

مقدمة ٢٥
طرق تحضير المركبات العضومعدنية ٢٥
تفاعل المعدن مع الهاليدات العضوية ٢٥
إستبدال ذرة الهيدروجين الحمضية بالمعدن ٢٨
التبادل بين المعدن والهاليد ٢٩
إستبدال المعدن بمعدن آخر ٣٠
إضافة المعدن إلى الرابطة المضاعفة ٣٤

(٣) الفصل الثالث
إستخدامات المركبات العضومعدنية للمعادن الأساسية في التحضيرات العضوية

مقدمة ٣٧
مركبات المغنسيوم والليثيوم العضوية ٣٨
مركبات المغنسيوم العضوية ٣٩
مركبات الليثيوم العضوية ٥١
مركبات الزنك والكاديوم والزئبق العضوية ٦٢
مركبات الزنك العضوية ٦٣
مركبات الكاديوم العضوية ٦٥
مركبات الزئبق العضوية ٦٧
مركبات البورون والألومنيوم العضوية ٦٨
مركبات البورون العضوية ٦٩
مركبات الألومنيوم العضوية ٧٠
مركبات السليكون العضوية ٨٠

(٤) الفصل الرابع
المركبات العضومعدنية للمعادن الإنتقالية

مقدمة ٨٧
خواص المركبات العضومعدنية للمعادن الإنتقالية ٨٨
تفاعلات المركبات العضومعدنية للمعادن الإنتقالية ٩١
إرتباط وإنفصال حموض لويس ٩١
إرتباط وإنفصال قاعدة لويس ٩٢
الربط والفصل ٩٢
الإضافة التأكسدية والإنتزاع الإختزالي ٩٣
تطبيقات على استخدامات المركبات العضومعدنية في تحضير أولوفينات ذات نشاط حيوى ٩٧

ملحق ١: قيمة pK_a لبعض المركبات العضوية ١٠٢
ملحق ٢: الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر ١٠٦
ملحق ٣: الرموز المستخدمة ١١٠
المراجع ١١١
الجدول الدورى للعناصر ١١٦

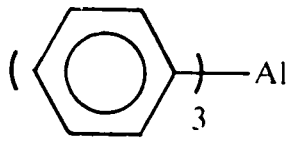
١ الفصل الأول : أسس عامة

مقدمـــة :

يمكن تعريف المركبات العضومعدنية بأنها المركبات التي تحتوي على رابطة قطبية بين الكربون والمعدن يحمل فيها الكربون جزئياً شحنة سالبة والمعدن جزئياً شحنة موجبة، وهذا يتطلب بأن تكون السالبية الكهربية (ميل الذرة لجذب السحابة الإلكترونية) للمعدن أقل منها للكربون. وبذلك فإن ميثوكسيد الصوديوم ($NaOCH_3$) مثلا لا يعتبر مركب عضومعدني وذلك لكون الرابطة فيه بين المعدن (الفلز) والأكسجين وليس بين المعدن والكربون. من أمثلة المعادن التي يمكن أن ترتبط بالكربون لتكّون مركب عضو معدني كل من معادن المجموعة الأولى في الجدول الدوري مثل الليثيوم، الصوديوم، والبوتاسيوم والتي تسمى المعادن القلوية. كذلك معادن المجموعة الثانية مثل المغنسيوم والكالسيوم والتي تسمى المعادن القلوية الأرضية. كذلك معادن المجموعة الثالثة مثل الألومنيوم ومعادن المجموعة الرابعة مثل الرصاص. بالإضافة إلى ذلك المعادن الانتقالية مثل الحديد والنيكل والنحاس وغيرها. ومن الأمثلة على هذه المركبات العضومعدنية مايلي :

$CH_3CH_2CH_2Li$
n-propyllithium

CH_3CH_2MgBr
ethylmagnesium bromide



triphenylaluminium

$(CH_3CH_2)_4Pb$

tetraethyllead

CH_3CH_2ZnCl

ethylzinc chloride

$Ni(CO)_4$

nickelteteracarbonyl

$(Ph_3P)_4Pd$

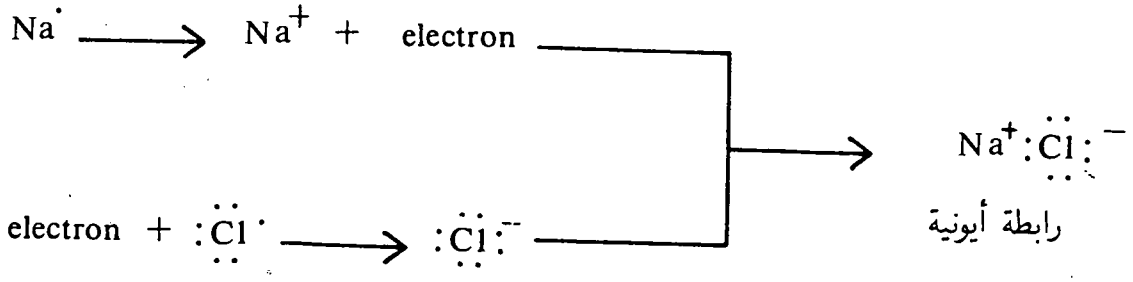
tetrakis (triphenylphosphine) palladium

الروابط الكيميائية :

لكي نفهم تركيب الجزيئات يجب أن ندرس المفهوم القديم للروابط الكيميائية. حيث تحصل ذرة عنصر ما على الترتيب الالكتروني للغاز الخامل، الوضع الأكثر استقرارا، عن طريق دخولها في نوعين من الروابط الكيميائية، النوع الأول هو الرابطة الأيونية Ionic bond في حين أن النوع الآخر هو الرابطة التساهمية. وتتم الرابطة الأيونية بانتقال الكترون أو أكثر انتقالا كاملا من عنصر إلى عنصر آخر وبذلك يصبح الأول أيوناً موجباً والآخر أيوناً سالباً. وتحدث تلك الرابطة بين ذرات العناصر ذات الفرق الكبير في السالبية الكهربية Electronegativity.

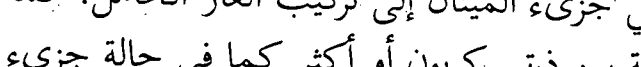
وكما هو معروف فإن السالبية الكهربية تكون أكبر ما يمكن في العناصر التي تقع أعلى ويمين الجدول الدوري (عنصر الفلور وبشكل عام الهالوجينات) بينما تكون أقل ما يمكن في أسفل ويسار الجدول الدوري (عنصر البوتاسيوم وبشكل عام المعادن). لذلك نتوقع أن يتم اتحاد بين ذرات المعادن والهالوجينات لتكوين الأملاح عن طريق روابط أيونية وهذا النوع من الروابط له خاصية قطبية عالية جداً (عبارة عن أيونات موجبة وأيونات سالبة). وبشكل عام إذا كان موقع العنصر في يسار الجدول الدوري فإن ذراته تحوي الكترونات قليلة في مدار التكافؤ (واحد أو اثنين)، ومثل هذه الذرة تميل لإعطاء الالكترونات إلى ذرات أخرى وتكتسب شحنة موجبة. وإذا ما اتجهنا إلى يمين الجدول الدوري فإن عدد الكترونات التكافؤ للعناصر يزداد، وعليه تكون خصائص ذرات هذه العناصر هو ميلها لتقبل الالكترونات من ذرات أخرى وتكتسب شحنة سالبة (حتى نصل لتركيب الغاز

الخامل)، وتوصف هذه العناصر بأنها عناصر تتصف بالسالبية الكهربية. وكمثال على ذلك اتحاد عنصرالصوديوم مع الكلور لتكوين كلوريد الصوديوم.



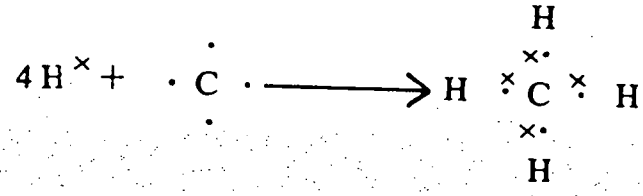
رابطة أيونية

أما الرابطة التساهمية فتحدث نتيجة للمشاركة الالكترونية المتكافئة بين الذرات كما تنص عليه قاعدة لويس Lewis (عام ١٩١٦م). وكمثال على ذلك اتحاد ذرتي هيدروجين لتكوين جزىء هيدروجين حيث تمثل الالكترونات بنقط أو بعلامة × وفقاً لقاعدة لويس للترتيب الالكتروني. ومن ناحية أخرى فإن ذرة الكربون لها أربعة الكترونات في مدار التكافؤ، ومثلها مثل العناصر الأخرى تميل لملء مدار التكافؤ بثمانية الكترونات لكي تصل لتركيب الغاز الخامل. فمثلاً تتحد ذرة كربون مع أربع ذرات هيدروجين لتكوين الميثان (أبسط مركب عضوي) وبذلك يصل كل من ذرة الكربون وذرات الهيدروجين في جزىء الميثان إلى تركيب الغاز الخامل. كما يمكن أن تحدث المشاركة المتكافئة بين ذرتي كربون أو أكثر كما في حالة جزىء الايثان والبروبان على التوالى.



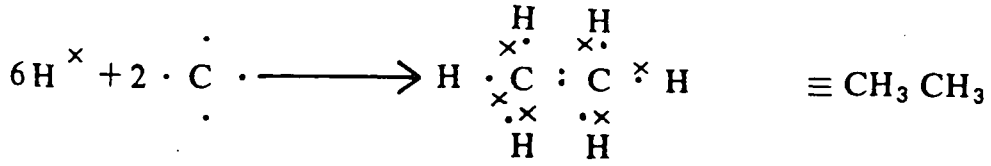
$\equiv H_2$

صيغة لويس
لجزىء الهيدروجين



$\equiv CH_4$

ميثان صيغة لويس لجزىء الميثان



$\equiv CH_3\,CH_3$

ايثان صيغة لويس لجزيء الايثان

والرابطة التساهمية بين ذرتي كربون مركب الايثان هي رابطة تساهمية غير قطبية لأنها بين ذرتين من نفس النوع. وكذلك فإن الرابطة بين الكربون والهيدروجين في مركب الميثان أو مركب الايثان لا تتصف بالخاصية القطبية لأن قيمة السالبية الكهربية لكل من الهيدروجين والكربون متقاربة. أما إذا ارتبطت ذرة الكربون بعنصر آخر له ميل كبير لجذب الالكترونات مقارنة بالكربون أو الهيدروجين (أي له سالبية كهربية عالية) مثل الكلور فإن الرابطة بين الكربون والكلور في هذه الحالة تكون رابطة تساهمية قطبية شحنتها السالبة جزئياً تقع على الكلور (ويرمز لها بالرمز δ^-) وشحنتها الموجبة جزئياً تقع على ذرة الكربون (ويرمز لها بالرمز δ^+) كما في حالة كلوريد الميثل. وكذلك تكون الرابطة بين الكلور والهيدروجين في جزيء كلوريد الهيدروجين هي رابطة تساهمية قطبية.

كلوريد الهيدروجين

كلوريد الميثل

أما في حالة مركب ميثل ليثيوم فإن الرابطة قطبية ولكن تأخذ ذرة الكربون الشحنة السالبة الجزئية (أي أن السحابة الالكترونية تتجه نحو الكربون) وذلك لأن ذرة الكربون لها سالبية كهربية أعلى من ذرة معدن الليثيوم.

$$\delta^- CH_3 - Li\ \delta^+$$

كما تجدر الإشارة إلى أنه كلما زاد الفرق في السالبية الكهربية بين الذرتين المرتبطتين كلما زادت قطبية الرابطة.

إن أكثر العناصر سالبية كهربية هي تلك الموجودة في الجزء الأيمن من الجدول الدوري. وفيما يلي ترتيب تنازلي للسالبية الكهربية للعناصر التي سوف نتعامل معها أكثر من غيرها في الكيمياء العضومعدنية.

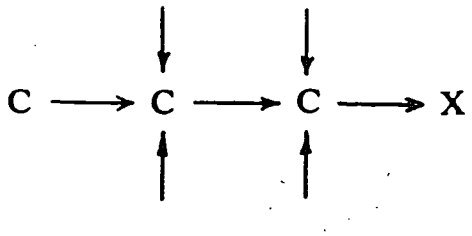
$F > O > Cl,N > Br > C, H > M$ (ترمز M للمعادن مثل Li, Na وغيرها)

⟵ تقل السالبية الكهربائية بإتجاه السهم

نجد أنه لمعرفة مدى قطبية الروابط أو عدمها أهمية كبيرة في معرفة الخواص الكيميائية والفيزيائية للجزيئات العضوية حيث أن قطبية الروابط يحدد مكان ونوع التفاعل على الرابطة، كما أن النشاط الكيميائي للمركبات القطبية أكثر من نظيره في المركبات غير القطبية.

التأثير التحريضي (الحاث) Inductive effect :

سبق وأن عرفنا أن وجود ذرة أكثر سالبية كهربية من الكربون أو الهيدروجين مرتبطة بذرة كربون يؤدي إلى أن تكون الرابطة قطبية $\overset{+\delta}{C} - \overset{-\delta}{X}$ ونتيجة لذلك فإن الكترونات ذرة الكربون تنحاز نحو الذرة الساحبة وتحاول ذرة الكربون تعويض النقص من الذرات المجاورة لها.



ويعرف مثل هذا التأثير بالتأثير التحريضي السالب، وسرعان مايتلاشي أثناء سريانه خلال روابط سيجما. أما لو كانت المجموعة البديلة أقل سالبية كهربية من الكربون أو الهيدروجين (لنرمز لها بـ Y) تكون القطبية على النحو التالي:

$$\overset{-\delta}{C} \text{——} \overset{+\delta}{Y}$$

فالشحنة السالبة الجزئية على ذرة الكربون تميل لتنفير الكترونات روابط سيجما المجاورة محدثة فعلاً تحريضياً معاكساً (موجب) لما يحصل في المجموعة أو الذرة الساحبة.

وتصنف الأفعال التحريضية للمجموعات المختلفة إلى نوع X أو نوع Y كما هو أعلاه تبعاً لجذبها أو تنفيرها للالكترونات (أكثر سالبية من الهيدروجين أو أقل سالبية من الهيدروجين).

وهنا نقوم بسرد بعض العناصر أو المجموعات وتأثيرها التحريضي في الجزيئات سواء كان إيجابياً (مجاميع Y) أو سالباً (مجاميع X) وأيهما أقوى من الأخرى.

مجاميع من النوع X (التأثير التحريضي السالب -I effeet)

$$-\overset{+}{N}R_3 > -NO_2 > -C\equiv N > -F > -Cl > -Br > -I >$$

$$-COOR > -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R > -OH > -NH_2 > -H$$

مجاميع من النوع Y (التأثير التحريضي الموجب +I effect)

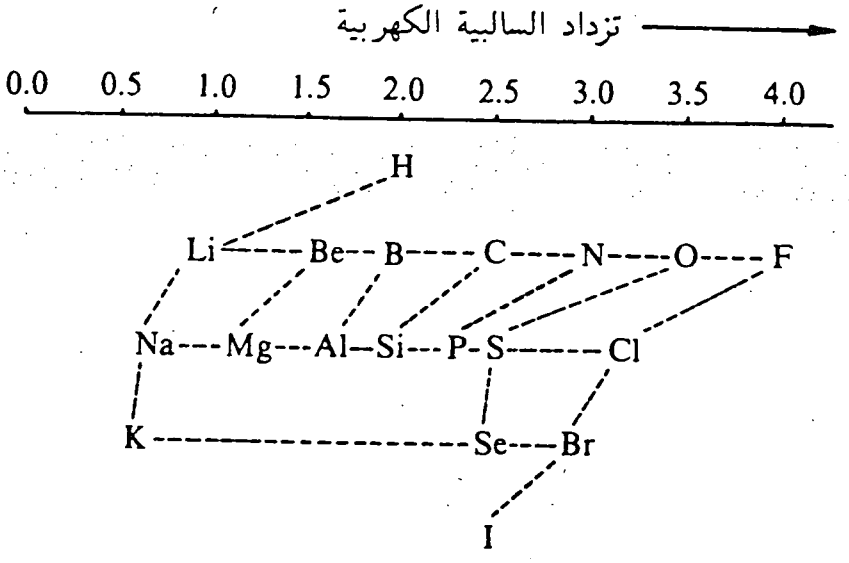
$$K > Na > Li > H$$

هذا وتجدر الإشارة إلى أن المجموعات الألكيلية لها تأثير تحريضي موجب (تعطي الكترونات). ويمكن ترتيبها مقارنة بالهيدروجين على النحو التالي:

$$H < -CH_3 < -CH_2CH_3 < -CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} < -\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

خواص المركبات العضومعدنية :

تختلف الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات العضومعدنية على أساس مدى قطبية الرابطة بين الكربون والمعدن. حيث أنها قد تكون إلى حدما رابطة أيونية كما في حالة ايثل الصوديوم ($CH_3 \overset{-\delta}{C}H_2 \overset{+\delta}{Na}$) وقد تكون تساهمية ضعيفة القطبية كما في رباعي ايثل الرصاص. وكلما زاد فرق السالبية الكهربية بين الكربون والمعدن كلما زادت قطبية الرابطة (أصبحت أكثر أيونية) وبالتالي يكون المركب العضو معدني أكثر نشاطاً (أقل استقراراً). لذلك فإنه يمكن استخدام مخطط السالبية الكهربية الآتي لمعرفة مدى قطبية الرابطة بين الكربون والمعدن في المركبات العضومعدنية. أو بمعنى آخر كلما زادت كهروايجابية المعدن كلما زادت قطبية الرابطة بين الكربون والمعدن. وجدير بالذكر أن الكربون يأخذ القطب السالب والمعدن يأخذ القطب الموجب ($\overset{-\delta}{R} - \overset{+\delta}{M}$) وذلك لكون الكربون له سالبية كهربية أعلى من المعدن وبذلك تميل السحابة الالكترونية تجاه الكربون.



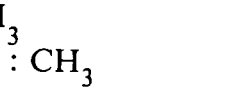
السالبية الكهربية electronegativity لبعض العناصر

وعليه فإن فعالية المركبات العضومعدنية تكمن في الخاصية المميزة لصفة الربط بين الكربون والمعدن فهي تزداد فاعلية كلما كانت هذه الرابطة أكثر قطبية على ذلك فلم يكن غريباً عندما نقول أن مركبات الصوديوم والبوتاسيوم العضوية تعتبر في أول القائمة بالنسبة لفعالية مركبات المعادن الأخرى العضوية، فهي مركبات تتفاعل مع الماء بشدة وتتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون، كما أنها مركبات غير متطايرة —

مثلها مثل الأملاح في هذه الخاصية ــ ويدعم هذا القول عدم ذوبانها في المذيبات غير القطبية. وبالمقارنة لمركبات الصوديوم والبوتاسيوم العضوية، نجد أن مركبات الزئبق العضوية (مثل $(CH_3)_2$ Hg) تتخذ صفاتاً تختلف عن نظيرها في مركبات الصوديوم المطابقة فهي ضعيفة الفعالية وأكثر ثباتاً عند تعرضها للجو كما أنها أكثر تطايراً وتذوب في المذيبات غير القطبية.

هناك بعض المركبات العضومعدنية تكون بها الرابطة بين ذرة الكربون والمعدن رابطة تساهمية جزئية، بمعنى آخر أن ذرة هذا المعدن لا يكتمل مدارها التكافئي بالعدد اللازم من الالكترونات (ثمانية الكترونات) مثل مركبات الألومنيوم والبورون العضوية.

حيث أن ذرة الألومنيوم في ثلاثي ميثل الألومنيوم لها ستة الكترونات فقط في مدارها التكافئي الخارجي، كما أن ذرة البورون في ثلاثي ميثل بورين لها ستة الكترونات أيضاً.



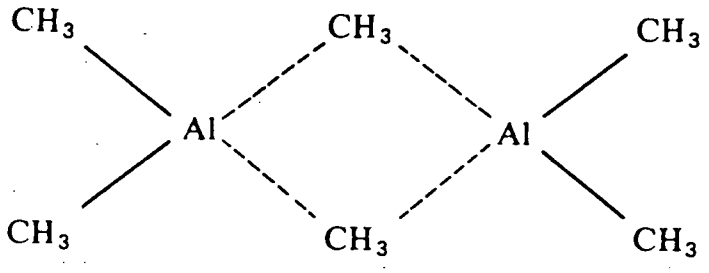
Trimethylaluminium

ثلاثي ميثل ألومنيوم

Trimethylborane

ثلاثي ميثل بورين

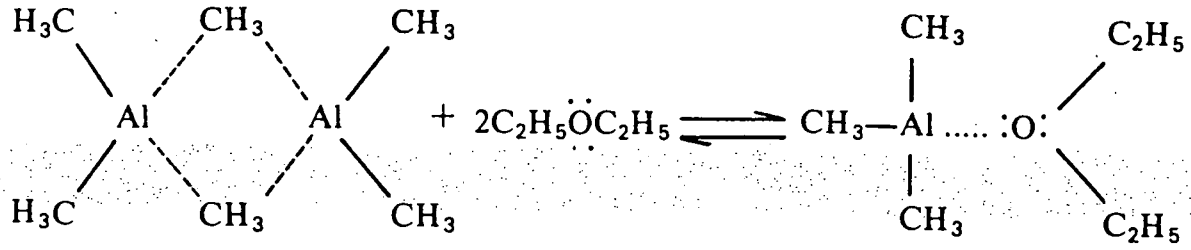
لذلك فإن هذه المركبات توجد على هيئة مضاعفة dimer كما يتضح لنا من تضاعف ثلاثي ميثل الألومنيوم وذلك لتحقيق قاعدة لويس الثمانية lewis octet rule، وبالتالي يكتمل الغلاف الخارجي بثمانية الكترونات مثلها مثل الغاز الخامل.



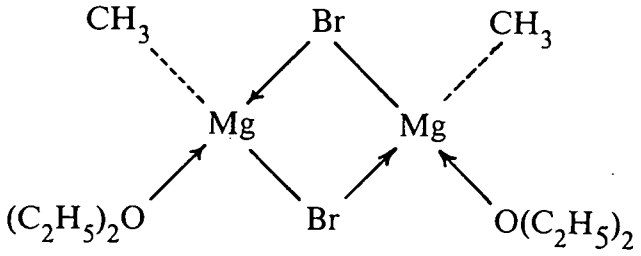
Trimethylaluminium dimer

ثلاثي ميثل ألومنيوم مضاعف

ويتصف ثلاثي ميثل الألومنيوم المتضاعف (وحتى المركبات المشابهة) بتكسره في محاليل المذيبات التي توجد بها أزواج من الالكترونات الحرة (غير المشتركة) مثل الايثر وذلك بالربط مع الالكترونات الحرة كما يتضح من الآتي:

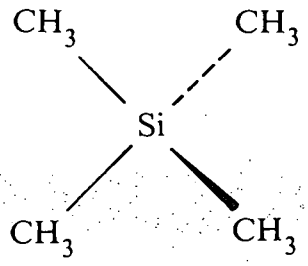


كذلك الأمر بالنسبة لمركبات جرينارد (هاليدات المغنسيوم العضوية) حيث توجد في محلول الايثر على شكل منفرد (مونومر) يكون فيها المغنسيوم مرتبط بالتداخل مع جزيئان ايثر. أما في المحاليل المركزة فإنه يوجد على شكل مضاعف يكون الجسر الرابط هما ذرتي البروم.



أما المركبات العضومعدنية التي تحتوى على معادن المجموعة الرابعة وهي السليكون والجرمانيوم والخارصين والرصاص فإن تركيبها يشبه تركيب مركبات الكربون وذلك لكونها تقع تحت الكربون في نفس المجموعة.

فمثلاً نجد ان رباعي ميثل سليكون يشبه في تركيبه مركب نيوبنتان وذلك لان الهجين على ذرة السليكون مثله على ذرة الكربون عبارة عن sp^3



tetramethylsilicon (tetramethylsilane)

ونظراً لكون السالبية الكهربية لمعادن المجموعة الرابعة مرتفعة نسبياً وتقارب السالبية الكهربية للكربون فإن مركباتها العضومعدنية تماثل إلى حدما في الخواص المركبات العضوية خاصة فيما يتعلق بالثبات وذلك مقارنة بالمركبات العضومعدنية لمعادن المجموعات الأخرى.

أما فيما يتعلق بالمعادن الانتقالية فإنه نظراً لتوفر مدارات d غير الممتلئة فإن هذه المعادن لديها القدرة لتكوين روابط مانحة مع الجزيئات التي تحتوى على أزواج الكترونية حرة كما سنرى في الفصل الرابع.

وبشكل عام فإن معظم المركبات العضومعدنية تتميز بالسمية العالية فمثلاً نيكل رباعي كربونيل يعتبر من أكثر المركبات الكيميائية سمية. كما تتميز معظم المركبات العضومعدنية بصعوبة التعامل معها بسبب حساسيتها الشديدة للماء والأكسجين وكذلك عدم ثباتها. لذلك فإن معظم التفاعلات العضومعدنية تتم بعيداً عن الرطوبة والأكسجين وفي وسط من النيتروجين أو الأرجون (وسط خامل). كما يجب تفادي تعرض المركبات العضومعدنية للحرارة العالية وذلك لعدم ثباتها لذلك فإنه عادة يتم تخزينها عند درجات حرارة منخفضة.

ثابت الحموضة K_a :

نظراً لحساسية معظم المركبات العضومعدنية للمركبات العضوية التي تحتوى على ذرة هيدروجين حمضية نسبياً فإنه من الضرورى التعرف على ثابت الحموضة K_a للمركبات العضوية. فمثلاً نجد أن بعض المركبات العضومعدنية مثل مركبات

جرينارد ومركبات الليثيوم العضوية تنتزع بروتون الحموض الكربوكسيلية والكحولات والأمينات والألكاينات الطرفية كما تنتزع بروتون ألفا في مركبات الكربونيل وغيرها، بينما نجد أن المركبات العضومعدنية ثابتة تجاه المركبات العضوية التي لاتحتوى على ذرة هيدروجين حمضية مثل الألكانات.

$$R\,C \equiv C\text{-}H \;+\; RLi \longrightarrow R\,C \equiv C\text{-}Li \;+\; R\text{-}H$$

($-\delta$ على H، $+\delta$ على Li)

الكان	قاعدة مرافقة	الكيل ليثيوم	مركب يحتوى على
«قاعدة ضعيفة»	«قاعدة قوية»		ذرة هيدروجين حمضية

كما أن قيمة ثابت الحموضة يعكس قوة القاعدية للقاعدة المرافقة (المركب العضو معدني الناتج). حيث أنه كلما قلت قيمة ثابت الحموضة، كلما زادت قوة القاعدية للقاعدة المرافقة، وبذلك تكون أكثر نشاطاً تجاه التفاعلات مع المواد الكيميائية المختلفة. فمثلاً نجد أن بيوتيل ليثيوم الثالثي أعلى نشاطاً (أقل إستقراراً) من بيوتيل ليثيوم النظامي، وذلك نظراً لإنخفاض ثابت الحموضة للبيوتان الثالثي مقارنة بالبيوتان النظامي. وسبب إنخفاض ثابت الحموضة للبيوتان الثالثي هو وجود مجاميع الألكيل المانحة للإلكترونات التي تقلل ثبات القاعدة المرافقة.

اكثر نشاطاً ←

$$t\text{-}BuLi > sec\text{-}BuLi > n\text{-}BuLi$$

كما أن أسيتليد الليثيوم أقل نشاطاً من الكينيل ليثيوم (فاينل ليثيوم) وهذا أقل نشاطاً من ألكيل ليثيوم. ويرجع سبب انخفاض القاعدية (زيادة الحمضية) في الأسيتلينات الطرفية، مقارنة بالألكينات والألكانات، إلى حالة تهجين ذرة الكربون. حيث أنها في الألكاينات عباة عن sp بينما في الالكينات sp^2 والألكانات sp^3 ، وهذا يعني أن ذرة كربون الرابطة الثلاثية تحتوى على نسبة أكبر من مدارات s (٥٠٪ عبارة عن s). وإذا احتوى مدار هجيني على نسبة أعلى من مدار s فهذا

يعنى أن الالكترونات ستكون أقرب للنواة وهذا يزيد من السالبية الكهربية لذرة كربون الرابطة الثلاثية وبالتالي تكون أكثر قدرة على إستيعاب الزوج الإلكتروني بعد إنفصال البروتون (ذرة هيدروجين بدون الكترون) مما يزيد من حمضية الأسيتلينات الطرفية.

$$\xleftarrow{\text{ازدياد ثبات الكربانيون}}$$
$$CH\equiv\bar{C} > CH_2=\bar{C}H > CH_3\bar{C}H_2$$
$$\xrightarrow{\text{إزدياد قاعدة الكربانيون}}$$

الجدير بالذكر أنه يمكن التعبير عن ثابت الحموضة K_a بمقلوب لوغاريتمه pK_a حيث أن:

$$pK_a = \text{Log}\frac{1}{K_a} = -\log K_a$$

وبالتالي كلما كان K_a كبيراً كلما كانت الحمضية قوية والعكس صحيح، أو كلما كان pK_a كبيراً كلما كانت الحمضية ضعيفة والعكس صحيح وذلك لان pK_a عبارة عن مقلوب لوغاريتم K_a . ملحق ١ في آخر الكتاب يوضح قيمة pK_a لبعض المركبات العضوية.

٢ الفصل الثاني : تحضير المركبات العضومعدنية

مقدمة :

يمكن تحضير المركبات العضومعدنية بعدة طرق. ونظراً لحساسية المركبات العضومعدنية للرطوبة والأكسجين الجوى فإنه يجب تحضيرها وحفظها واستعمالها بعيداً عن الأكسجين والرطوبة وفي وجود النيتروجين أو الأرجون (وسط خامل). كما أنه يجب في حالة المركبات العضومعدنية الحساسة جداً وغير الثابته، إستخدامها في الحال وعدم تخزينها لإنها تتحلل مع الزمن. كما يجب إختيار المذيب المناسب سؤاً عند تحضير المركبات العضومعدنية أو عند إستخدامها، لان استخدام مذيب مثل الكحول يحتوى على ذرة هيدروجين حمضية سوف يتفاعل مع معظم المركبات العضومعدنية خاصة المركبات التي تحتوى على معدن ذي سالبية كهربية منخفضة (إيجابية كهربية مرتفعة). لذلك فإن أنسب المذيبات هو الايثرات وفي بعض الأحيان الهيدروكربونات.

طرق تحضير المركبات العضومعدنية :

من الطرق الشائعة لتحضير المركبات العضومعدنية مايلي:

أولاً : تفاعل المعدن مع الهاليدات العضوية (R - X).

يتم تحضير العديد من المركبات العضومعدنية بهذه الطريقة حيث يتم أكسدة

المعدن، الا أنها تطبق بشكل أوسع مع المعادن سهلة الأكسدة أو ذات طاقة التأين المنخفضة مثل معدني الليثيوم والمغنسيوم. ويتدرج نشاط الهاليدات العضوية تجاه المعدن حسب نوع الهاليد على النحو التالي :

$$I > Br > Cl$$

$$\underset{\text{هاليد عضوى}}{R - X} + 2\,Li \xrightarrow[\text{هكسان}]{\text{ايثر أو}} R\text{-}Li + LiX$$

$$R - X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر}} \underset{\text{مركب جرينارد}}{R\,MgX}$$

إلا أن من مساوى هذه الطريقة تكوين تفاعل ازدواج فورتز كناتج جانبي حيث يظهر هذا التفاعل الجانبي بوضوح كلما كانت المواد المتفاعلة (الهاليدات العضوية) أو النواتج (المركبات العضومعدنية) نشيطة. فمثلاً المعادن العالية النشاط مثل الصوديوم والبوتاسيوم تميل لتعطي تفاعل إزدواج.

$$R - X + 2\,Na \longrightarrow R - R + 2\,NaX$$

ويفسر التفاعل السابق أنه بمجرد تكوين مركب الصوديوم العضوى ـــ تبعاً لهذه الطريقة ـــ فإنه يتفاعل مع الهاليد العضوى المستعمل مما يؤدى إلى تفاعل إزدواج على الشكل التالي.

$$R - X + 2\,Na \longrightarrow R\,Na + NaX$$

$$\overset{-\delta\ +\delta}{R\,Na} + \overset{+\delta\ -\delta}{R - X} \longrightarrow R - R + NaX$$

كما أن هاليدات الألكيل النشيطة مثل هاليدات الأليل أو البروبارجيل أو البنزيل، تعطى نواتج إزدواج مع الليثيوم وهذا راجع إلى تفاعل مركب الليثيوم العضوى الناتج مع الهاليد العضوى النشيط.

$$CH_2 = CH\,CH_2 - Br + Li \longrightarrow CH_2 = CH\,CH_2 - CH_2 - CH = CH_2 + 2LiBr$$

يمكن إستخدام هذه الطريقة لتحضير بعض المركبات العضومعدنية الأقل نشاطاً من مركبات الليثيوم والمغنسيوم ، مثل مركبات الزئبق والثاليوم والخارصين والرصاص إلا أنه يجب أستخدام سبيكة من هذه المعادن الاقل نشاطاً مع معادن نشيطة جداً مثل الصوديوم.

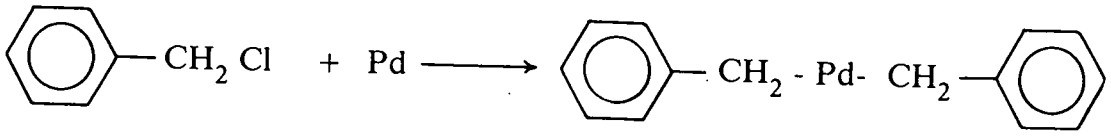
$$4\,R - X + 4\,Na\,Pb \longrightarrow R_4\,Pb + 3Pb + 4\,NaX$$

$$2\,C_6H_5Br + Na_2\,Hg \longrightarrow (C_6H_5)_2Hg + 2\,NaBr$$

كما أنه يمكن بهذه الطريقة تحضير العديد من المركبات العضومعدنية المتوسطة النشاط مثل مركبات الزنك والكاديوم والألومنيوم والخارصين والبلاتينيوم والبلاديوم والنيكل، وذلك بمعاملة بودرة نشيطة (حديثة التحضير) من هذه المعادن مع الهاليد العضوى المناسب. هذا ويمكن تحضير بودرة نشيطة من هذه المعادن من معاملة ملح المعدن مع البوتاسيوم.

$$R - Br \xrightarrow[THF]{(Zn\,Cl_2/K)} R_2\,Zn$$

تجدر الاشارة هنا إلى أن معظم المعادن في حالتها البخارية تتفاعل مع الهاليدات العضوية. هذا ويمكن تحويل المعدن إلى الحالة البخارية بإستخدام أجهزة خاصة لعمل ذلك. فمثلاً يتفاعل بخار البلاديوم مع كلوريد البنزيل ليعطي الناتج التالي.

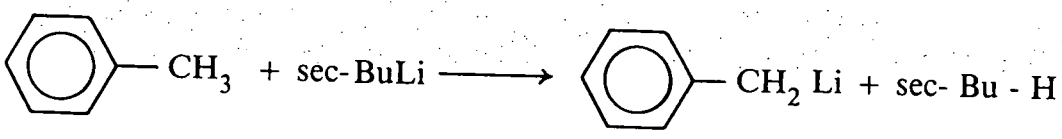


ثانياً: استبدال ذرة الهيدروجين الحمضية بالمعدن :

يمكن تحضير المركبات العضومعدنية النشيطة مثل مركبات الصوديوم العضوية بمعاملة الصوديوم مع هيدروكربون يحتوى على ذرة هيدروجين حمضية (أنظر ملحق ١) مثل الألكاينات الطرفيه والسيكلوبنتادايئين.

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

كما يمكن تحضير مركبات الليثيوم العضوية من معاملة الهيدروكربون الذي يحتوى على ذرة هيدروجين حمضية نسبياً مع بيوتيل ليثيوم، والتفاعل الأخير هذا يعتبر تفاعل بين حمض وقاعدة.



حمض قاعدة

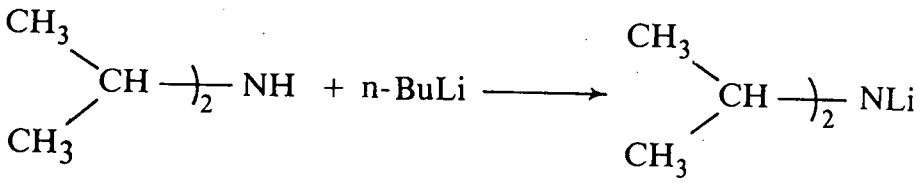
$$CH_3CH_2 C \equiv CH + n\text{-}BuLi \longrightarrow CH_3CH_2 C \equiv C - Li + n\text{-}Bu - H$$

حمض قاعدة

هذا ويمكن بهذه الطريقة تحضير مركبات يرتبط فيها المعدن بذرة مغايرة كما يلي.

$$CH_3 CH_2 OH + Na \longrightarrow CH_3 CH_2 O Na + H_2$$

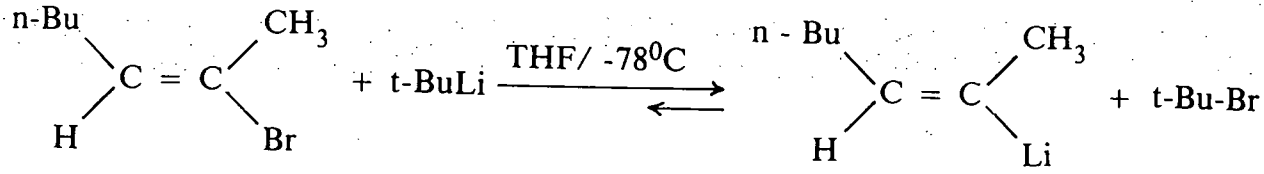
Sodium ethoxide



Lithium diisopropylamide
(LDA)

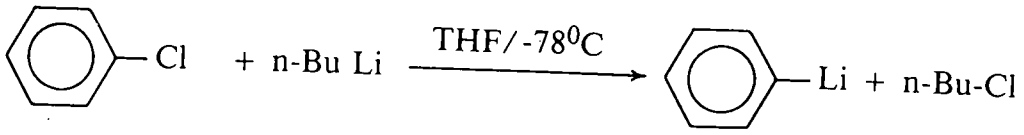
ثالثاً : التبادل بين المعدن والهاليد

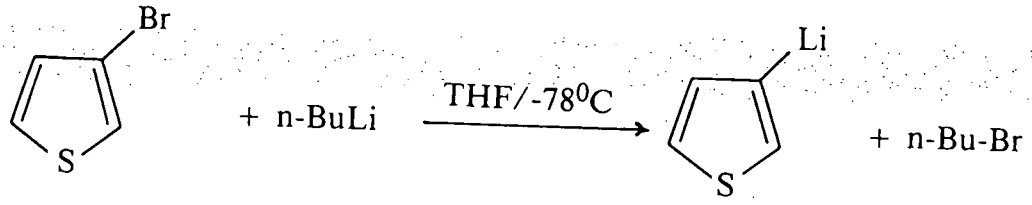
يقتصر إستخدام هذه الطريقة على بعض مركبات الليثيوم العضوية. فمثلاً يمكن تحضير فاينل ليثيوم عن طريق التبادل بين المعدن والهاليد metal-halogen exchange وذلك من معاملة بيوتيل ليثيوم مع هاليد الفاينل. وهو تفاعل عكسي يكون اتجاهه نحو اليمين كلما كان مركب الليثيوم الناتج أكثر ثباتاً من مركب الليثيوم المتفاعل (بيوتيل ليثيوم). لذلك فإن إستخدام بيوتيل ليثيوم ثالثي كمادة متفاعلة أفضل من إستخدام بيوتيل ليثيوم نظامي ، وذلك لكون الثالثي أقل ثباتاً من الأولى وبالتالي يساعد على إتمام التفاعل وتوجهه ناحية اليمين.



وتفادياً من إستهلاك بيوتيل ليثيوم الثالثي عن طريق حدوث تفاعل انتزاع بين بيوتيل ليثيوم الثالثي وهاليد البيوتيل الثالثي الناتج، فإنه يفضل إستخدام مكافئين من بيوتيل ليثيوم الثالثي.

يمكن تطبيق هذه الطريقة لتحضير فينل ليثيوم أيضاً. أما في حالة الهاليدات العضوية النشيطة مثل هاليدات البنزيل أو البروبارجيل أو الأليل فإنها عادة تعطى تفاعل إزدواج فورتز عند معاملتها بمركبات الليثيوم العضوية.





رابعاً: إستبدال المعدن بمعدن آخر

تستخدم هذه الطريقة بكثرة لتحضير المركبات العضومعدنية متوسطة النشاط والتي لايمكن تحضيرها بسهولة من هاليدات الألكيل. فمثلاً يتم تحضير ثلاثي إيثل ألومنيوم من معاملة كلوريد الألومنيوم مع إيثل ليثيوم أو مع إيثل مغنسيوم هاليد، حيث يتم إستبدال معدن الليثيوم بالألومنيوم.

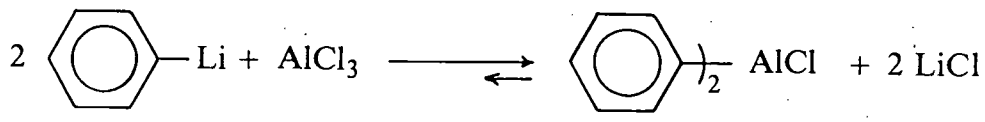
$$3\ CH_3CH_2Li + AlCl_3 \rightleftharpoons (CH_3CH_2)_3Al + 3\ LiCl$$

وبشكل عام يتم التفاعل بسهولة أكثر كلما كان الفرق بين السالبية الكهربية للمعدنين كبيرة. ويتم تكوين المركب العضومعدني الأكثر إستقراراً (مركب الألومنيوم العضوى في هذه الحالة) من المركب العضومعدني الأقل إستقراراً (مركب الليثيوم أو المغنسيوم في هذه الحالة). وحيث أن التفاعل عكسي فإنه يمكن أيضاً معرفة إتجاه التفاعل من معرفة جهد التأين القياسي (E°) لكتيونات المعدنين الداخلين في التفاعل (جدول ٢ ــ ١). حيث يسير التفاعل لتكوين الملح الأيوني غير العضوى المكون من المعدن الذي له جهد تأين منخفض(الأكثر إيجابية كهربية أو إلى حد ما الأقل سالبية كهربية)، وبذلك تكون الرابطة بين ذلك المعدن والهاليد رابطة أيونية قوية، وعليه فإن الملح الناتج سيكون ثابت ولن يتفاعل مع المركب العضومعدني الناتج ليعطي تفاعلاً عكسياً.

جدول ٢ ــ ١ : جهد التأين القياسي (E°، فولت) لبعض العناصر.

	قيمة E° بالفولت
$Li^+ + e^- = Li$	-3.045
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.370
$Al^{3+} + 3\,e^- = Al$	-1.660
$Si^{4+} + 4\,e^- = Si$	-0.840
$Zn^{2+} + 2\,e^- = Zn$	-0.763
$Cd^{2+} + 2\,e^- = Cd$	-0.402
$H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2$	0
$Sn^{4+} + 4\,e^- = Sn$	0.014
$Cu^+ + e^- = Cu$	0.522
$Hg^2 + 2e^- = Hg$	0.854

يمكن أيضاً التحكم في عدد مجموعات الألكيل أو الأريل المتصلة بالألومنيوم حسب نسبة كلوريد الألومنيوم لمركب الليثيوم أو المغنسيوم العضوى.



$$2\,C_6H_5Li + AlCl_3 \rightleftharpoons (C_6H_5)_2AlCl + 2\,LiCl$$

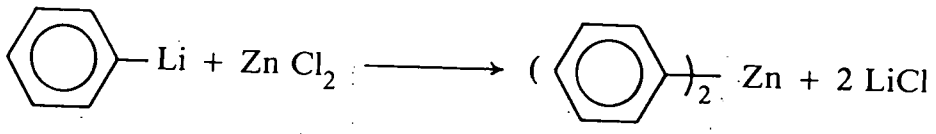
$$n\text{-}Bu\,MgBr + AlCl_3 \rightleftharpoons n\text{-}Bu\,AlCl_2 + MgBrCl$$

هذا ويمكن تقليل عدد مجموعات الألكيل أو الأريل المتصلة بالألومنيوم وذلك بمعاملة الناتج بمزيد من كلوريد الألومنيوم.

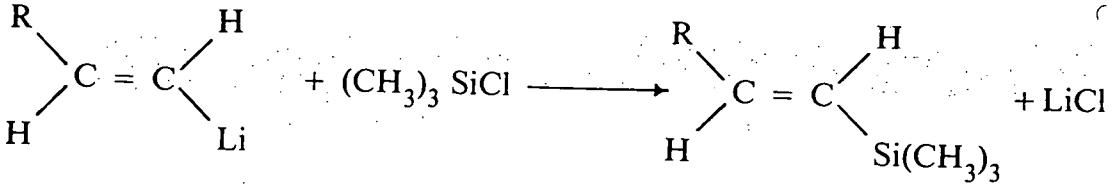
$$2(CH_3)_3Al + AlCl_3 \longrightarrow 3\,(CH_3)_2AlCl$$

ونظراً لكون الليثيوم والمغنسيوم ذوي جهدي تأين منخفضين (أي ذوي إيجابية كهربية عالية) مقارنة بمعظم المعادن فإن إستخدام مركباتهما مناسب لتحضير معظم المركبات العضومعدنية بهذه الطريقة.

$$2\,CH_3CH_2Li + ZnCl_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2Zn + 2\,LiCl$$



$$3\,CH_3Li + SiCl_4 \longrightarrow (CH_3)_3SiCl + 3\,LiCl$$



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

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

$$2\,CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}MgCl + HgCl_2 \longrightarrow (CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}})_2Hg + 2\,MgCl_2$$

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

$$CH_3Li + CuI \longrightarrow CH_3Cu + LiI$$

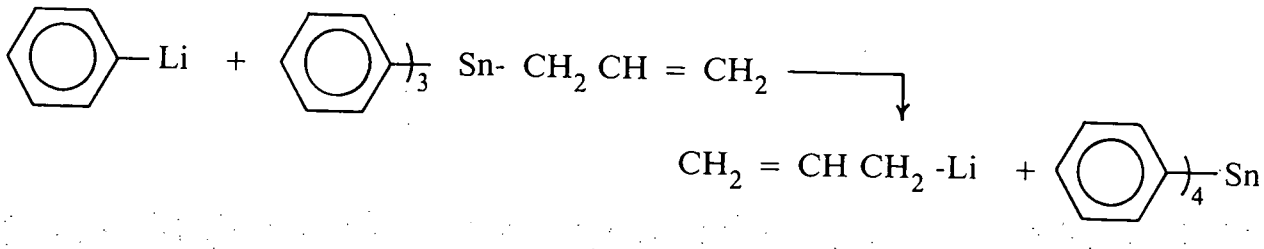
$$2\,CH_3Li + CuI \longrightarrow (CH_3)_2CuLi + LiI$$

$$2\,R\,M\,g\,X + (Ph_3P)_3\,Ni\,X_2 \longrightarrow (Ph_3P)_3\,Ni\,R_2 + 2\,M\,g\,X_2$$

$$CH_3\,MgI + (Ph_3\,P)_3\,Rh\text{-}\,I \longrightarrow (Ph_3\,P)_3\,Rh\,CH_3 + MgI_2$$

$$RHgX + Pd\,X_2 \longrightarrow RPdX + HgX_2$$

يمكن بهذه الطريقة أيضاً التبادل بين معدنين بإستخدام مركبين عضومعدنيين لهذين المعدنين، أي أنه ليس بالضرورة إستخدام ملح المعدن. فمثلاً يتم تحضير الليل ليثيوم كما يلي.



ويتم تفسير التفاعل السابق بكون أيون الأَلّيل الأكثر ثباتاً يرتبط بالمعدن الأكثر نشاطاً (الأكثر إيجابية كهربية). هذا ويمكن تحضير مركبات الزئبق العضوية بنفس الطريقة.

$$(CH_3)_2\,Hg + 2\,CH_3\,CH_2\,Li \longrightarrow (CH_3\,CH_2)_2Hg + 2\,CH_3Li$$

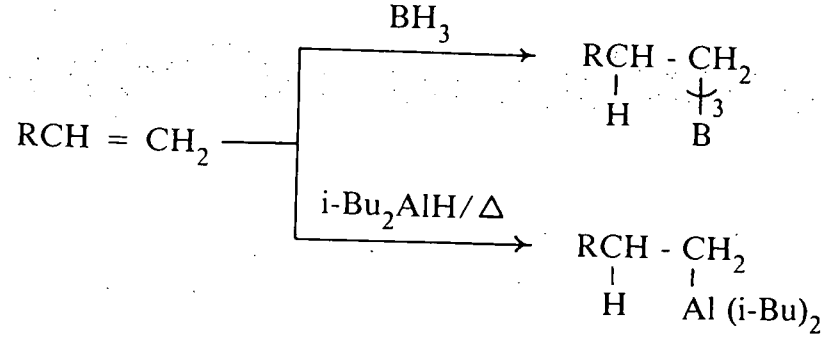
وتحضَّر عادة مركبات الصوديوم العضوية عن طريق إستبدال الصوديوم بالزئبق وذلك بمعاملة مركب الزئبق العضوى بمعدن الصوديوم حيث يحصل تبادل بين المعدنين transmetallation.

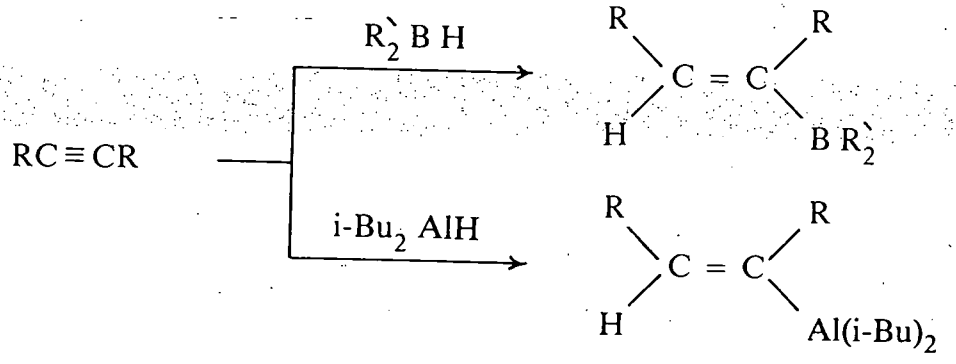
$$(CH_3\,CH_2)_2\,Hg + 2\,Na \longrightarrow 2\,CH_3\,CH_2\,Na + Hg$$

خامساً : إضافة المعدن إلى الرابطة المضاعفة

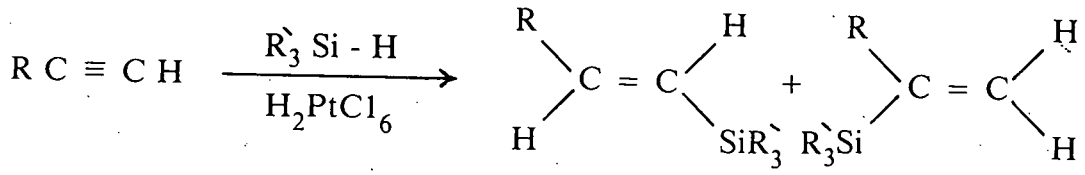
تتفاعل المركبات المحتوية على بعض المعادن مع الرابطة الثنائية والثلاثية عن طريق إضافة المعدن والهيدريد hydrometallation أو إضافة المعدن والكربون Carbometallation أو إضافة المعدن والأكسجين Oxymetallation وفي بعض الحالات إضافة المعدن والهاليد halometallation.

من الطرق الشائعة لتحضير مركبات البورون والألومنيوم، إضافتها إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية. وتتم الإضافة في أغلب الحالات على شكل إضافة سيس وعكس قاعدة ماركونيكوف. وتتميز مركبات البورون والألومنيوم بسهولة إضافتها إلى الرابطة الثنائية والثلاثية بسبب نقص المحتوى الالكتروني للغلاف الخارجي لكل من البورون والألومنيوم في مركباتهما.



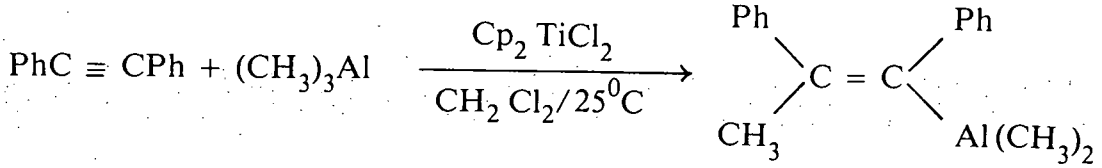


يمكن بهذه الطريقة تحضير مركبات السليكون والخارصين العضوية عن طريق إضافتها وإضافة الهيدريد إلى الرابطة الثلاثية. وتتم الإضافة بصورة أسهل وفي وضع فراغي محدد عند إستخدام ملح معدن انتقالي مثل $H_2\ Pt\ Cl_6$ كعامل مساعد.

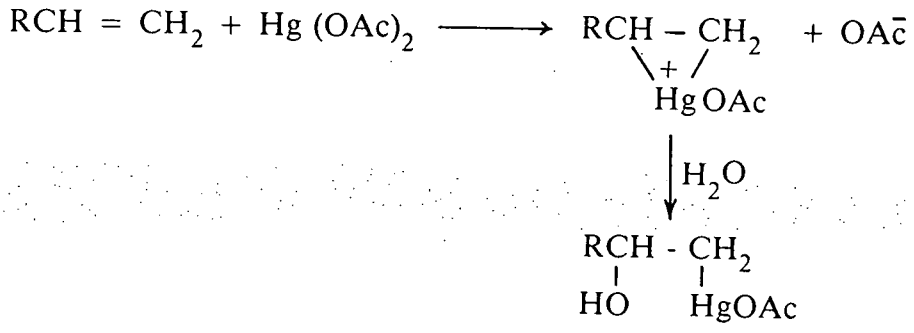


ناتج جانبي ناتج رئيسي

يمكن إضافة الألومنيوم والكربون إلى الرابطة الثلاثية. وتتم هذه الإضافة بسهولة أكثر عند إستخدام كمية مكافئة أو حافزة من بعض أملاح المعادن الانتقالية مثل ثنائي كلوريد زركونوسين أو تيتينوسين وتتم الإضافة هذه على شكل سيس في معظم الحالات.



كما يمكن إضافة المعدن والأكسجين لكل من الرابطة الثنائية والثلاثية في حالة مركبات المعادن الثقيلة التي تكون رابطة مستقطبة (سهلة التأين) بين المعدن والأكسجين. وتشمل هذه المعادن كل من الزئبق والثاليوم والرصاص؛ هذا وتتم الاضافة في معظم الحالات على شكل ترانس وتتبع قاعدة ماركونيكوف.



٣

الفصل الثالث : استخدامات المركبات العضومعدنية للمعادن الأساسية في التحضيرات العضوية

مقدمـــة :

ترجع أهمية المركبات العضومعدنية إلى إستخدامها في تحضير المركبات العضوية حيث أن معظم النواتج النهائية في التحضيرات العضوية لاتحتوى على المعدن مرتبط بالكربون باستثناء القليل من المركبات مثل فيتامين ب ١٢ وغيره.

وعلى الرغم من أن المركبات العضومعدنية تخدم كمصدر للكربانيون أو الكربونيوم أو جذر كربون أو كربين، إلَّا أنها تستخدم بشكل واسع كمصدر للكربانيون. أي أن المركب العضومعدني يتصرف في معظم الحالات كقاعدة أو نيكليوفيل. ويرجع السبب إلى أن الرابطة بين الكربون والمعدن رابطة قطبية يحمل فيها الكربون جزئياً شحنة سالبة، هذا بالإضافة إلى أنه في بعض الحالات التي يساهم التأرجح الأيوني فيها بشكل يذكر فإن ذلك يفسر تصرف المركب العضومعدني كمصدر للكربانيون.

$$\overset{\delta-\ \ \delta+}{R\text{-}M} \xleftrightarrow{\text{تأرجح أيوني}} \overset{-\ \ +}{R\ \ M}$$

لذلك فإن كلاً من الالكتروفيلات العضوية (مثل هاليدات الألكيل ومركبات

الكربونيل) وغير العضوية (مثل هاليدات الهيدروجين والهالوجينات) تتفاعل مع معظم هذه النيكليوفيلات العضومعدنية.

$$R\text{-}Li + R'\text{-}I \xrightarrow{S_N2} R\text{-}R' + LiI$$

وتجدر الاشارة هنا إلى أن المركبات العضومعدنية المكونة من معادن عالية السالبية الكهربية، مثل البورون (السالبية الكهربية تساوى ٢) والسليكون (٩ر١)، تكوِّن روابط تساهمية ضعيفة القطبية ولذلك يتوقع أن يكون نشاطها تجاه الالكتروفيلات ضعيف جداً خاصة في المركبات العضوية المشبعة للبورون والسليكون فمثلاً يصعب كسر رابطة المعدن والكربون في مركب ثلاثي إيثل بورين أو مركب رباعي ميثل سيالين بمختلف الالكتروفيلات بما في ذلك الحموض المعدنية القوية والهالوجينات. أمَّا بالنسبة للمركبات العضوية غير المشبعة للبورون والسليكون فإنها تبدى نشاطاً أكبر تجاه الالكتروفيلات وهذا راجع إلى أن الرابطة المضاعفة نفسها تتصرف كنيكليوفيل وتبدى نشاطاً تجاه الالكتروفيلات، ولاشك أن إرتباط المعدن بها سيسهل تفاعل هذه المركبات مع الالكتروفيلات.

يوجد العديد من المركبات العضومعدنية للمعادن الأساسية ذات الأستخدامات المختلفة، إلَّا أننا سوف نقتصر في هذا الفصل على أكثرها شيوعاً وإستعمالاً مثل مركبات جرينارد (هاليدات المغنيسوم العضوية) ومركبات الليثيوم والزنك والكادميوم والزئبق والبورون والألومنيوم والسليكون العضوية. أمَّا بالنسبة لمركبات المعادن الأخرى الأقل أهمية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والخارصين وغيرها فإننا لن نتطرق لها وسنكتفي بما ذكر في الفصل الثاني عن طرق تحضيرها وذلك راجع إلى قلة التطبيقات والإستخدامات لمركبات هذه المعادن مقارنة بمركبات المعادن المذكورة أعلاه.

أولاً: مركبات المغنسيوم والليثيوم العضوية :

تتميز المركبات العضوية لمعادن المجموعة الأولى أ (تشمل المعادن القلوية وهي

الليثيوم والصوديوم والروبيديوم والسيزيوم والفرانشيوم) ومعادن المجموعة الثانية أ (تشمل المعادن القلوية الأرضية وهي البريليوم والمغنسيوم والسترونشيوم والباريوم والراديوم) بوجود رابطة تساهمية عالية القطبية بين الكربون والمعدن. وهذا راجع إلى الفرق الكبير في السالبية الكهربية بين الكربون والمعدن حيث أن هذه المعادن تتصف بسالبية كهربية منخفضة مقارنة ببقية العناصر. تلك الرابطة العالية القطبية هي المسؤلة عن نشاط هذه المركبات العضومعدنية كقواعد أو نيكليوفيلات تجاه الإلكتروفيلات العضوية مثل الكربونيل أو هاليدات الألكيل أو غير العضوية مثل الحموض المعدنية أو الهالوجينات.

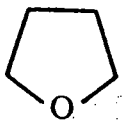
وتعتبر مركبات الليثيوم العضوية ومركبات جرينارد (هاليدات المغنسيوم العضوية) أكثر شيوعاً في الإستخدام في التحضيرات العضوية مقارنة ببقية المركبات العضومعدنية لمعادن المجموعة الأولى "أ" أو الثانية "أ".

(أ) مركبات المغنسيوم العضوية

إن أهم مركبات المغنسيوم العضوية هي هاليدات المغنسيوم العضوية أو ماتسمى بكواشف جرينارد Grignard reagents. بالطبع أن كواشف جرينارد لم تكن جديدة علينا فلا شك أننا قد استخدمناها مراراً خلال دراستنا السابقة بالكيمياء العضوية وبالرغم من ذلك فإننا سنعالج هذا الموضوع مرة أخرى وبصورة تفصيلية أكثر والذي يحتم علينا هذا الشيء هو الأهمية البالغة لهذه الكواشف في عمليات اصطناع المركبات العضوية المختلفة. الصيغة العامة لكاشف جرينارد (يسمى نسبة إلى مكتشفه فيكتور جرينارد) هي RMgX حيث ترمز X للهالوجين وأما R فقد تكون مجموعة ألكيلية (سلسلة كربونية مفتوحة، مشبعة أو غير مشبعة) أو قد تكون مجموعة أريلية Aryl group.

يحضر كاشف جرينارد من تفاعل الهاليد العضوي مع حبيبات المغنسيوم في وجود الأثر الجاف وتختلف الهاليدات العضوية اختلافاً بيناً في سرعة اتحادها مع المغنسيوم ــ فقد تتفاعل هاليدات الألكيل مع المغنسيوم في الايثر الجاف بسرعة أكبر من تفاعل الهاليدات الأروماتية .

$$CH_3I + Mg \xrightarrow[\text{THF أو}]{\text{ether}} CH_3MgI$$

THF = Tetrahydrofuran, 

وقد يكون التفاعل عنيفاً في بداية ولذا فإنه يلزم التبريد من آن إلى آخر أثناء فترة التحضير حتى يمكن الحفاظ على الكمية اللازمة من الايثر (يغلي عند درجة ٣٥°م)، وباستمرار التفاعل يختفي معدن المغنسيوم ويعرف حينئذ المحلول الناتج بكاشف جرينارد ــ وفعالية هذا الكاشف RMgX تنشأ من الفرق الكبير في السالبية الكهربية للمغنسيوم بمقارنته بذرة الكربون الرابطة معه $(R\ Mg\text{-}X)$ $^{-\delta}\ ^{+\delta}$

تفاعلات كواشف جرينارد :

١ ــ مع المركبات المحتوية على هيدروجين نشط Active Hydrogen Compounds.تتفاعل الحموض الكربوكسيلية، الماء، الكحولات، الفينولات، الأمونيا، الأمينات الأحادية والثنائية، تتفاعل كل هذه المواد (كحموض) مع كواشف جرينارد ويسفر هذا التفاعل عن تكوين الهيدروكربون المشتق من المجموعة الألكيلية أو الأريلية لكاشف جرينارد المستعمل بالإضافة إلى تكوين ملح المغنسيوم الهالوجيني Halomagnesium Salt للمادة الحمضية المتفاعلة مع مركب جرينارد.

$$RMgX + R'COOH \longrightarrow RH + R'COOMgX$$

$$RMgX + R'OH \longrightarrow RH + R'OMgX$$

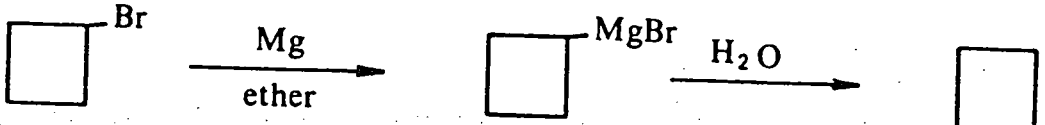
$$RMgX + R'_2NH \longrightarrow RH + R'_2NMgX$$

R : قد تكون مجموعة ألكيلية أو أريلية.

R` : قد تكون مجموعة ألكيلية أو أريلية أيضاً.

وحيث أن مركب جرينارد شديد الفعالية مع المواد ذات الصفة الحمضية الآنفة الذكر فإن الوسط التي تحضر منه كواشف جرينارد يجب أن يكون خالياً تماماً من تلك المواد الحمضية. فمثلاً إن الايثر الذي يستعمل كمذيب في تفاعلات جرينارد يجب أن يجفف تماماً لإزالة الكميات البسيطة جداً من الماء أو الكحول والتي تكون عادة موجودة في الايثر ، فلو وجدت آثار الماء أو الكحول في الايثر فإن هذا يعيق تكون كاشف جرينارد. أن تكوين كاشف جرينارد يوصف بأنه محفز ذاتي Autocatalytic أي عندما تتكون الكمية البسيطة منه فهي تعمل حفزياً لتكوين كمية أكثر وأكثر. ففي حالة وجود الماء في المحلول فهو يتفاعل مع الكمية البسيطة من الكاشف المتكون في بادىء الأمر، مما يؤدي إلى إزالته من المحلول وبهذا يتوقف العمل الحفزى لتكوين كمية أخرى منه.

قد يكون التحلل المائي لكاشف جرينارد في كثير من الأحيان ذا منفعة خاصة كوسيلة لاختزال الهاليدات العضوية كما يتضح من المثال التالي.

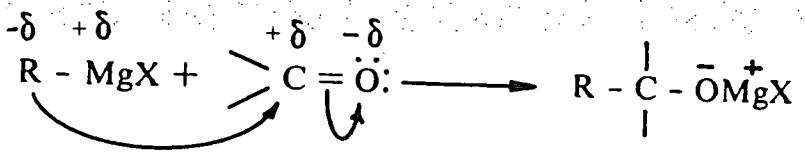


Cyclobutylbromide

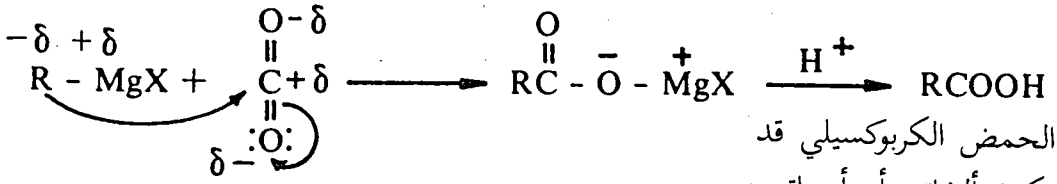
Cyclobutane

٢ ــ مع ثاني أكسيد الكربون :

أن الطبيعة النيكلوفيلية لمجموعة الألكيل أو الأريل في كاشف جرينارد هي المسئولة عن أهم وأغلب تفاعلات هذه الكواشف، فالهجوم النيكلوفيلي من هذه المجموعة على ذرة الكربون القابلة لذلك (التي تحمل جزئياً شحنة موجبة)، يسفر عن تكوين رابطة جديدة بين ذرتي كربون C - C. تتأين الرابطة المضاعفة لمجموعة الكربونيل تأيناً جزئياً، الشيء الذي يجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل مجموعة قابلة للهجوم النيكلوفيلي من المجموعة الهيدروكربونية في كاشف جرينارد ويتم نتيجة لذلك إحلال زوج الكتروني على ذرة الأكسجين.

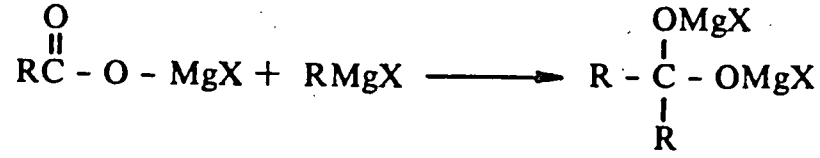


وربما يكون المثال المباشر من تفاعلات كاشف جرينارد «والتي ينشأ فيها تكوين رابطة بين ذرتي كربون» هو تفاعله مع ثاني أكسيد الكربون. فذرة كربون ثاني أكسيد الكربون مشحونة شحنة إيجابية جزئية بسبب السالبية الكهربية لذرات الأكسجين وعلى هذا فإن الهجوم النيكلوفيلي على ذرة الكربون يسفر عن إستبدال زوج الكتروني على ذرة أكسجين جزىء ثاني أكسيد الكربون ويتشكل عندئذ أيون الكربوكسيليت carboxylate ion ومن ثم الحصول على الحمض الحر Free acid بواسطة الحموض المعدنية :



الحمض الكربوكسيلي قد يكون أليفاتي أو أروماتي

ولقد يخطر بالبال أن ملح الحمض المتكون ـــ السابق ـــ قد يتفاعل في خطوة أخرى مع الكاشف وذلك لاحتوائه على مجموعة كربونيلية في حد ذاته:



وقد وجد عملياً أن الخطوة السابقة لاتتم حتى عند درجة حرارة الغرفة فضلاً عن ذلك أن الطريقة العملية لتحضير الحموض الكربوكسيلية من كواشف جرينارد تتم عند درجات حرارة منخفضة وذلك بأضافة محلول كاشف جرينارد إلى ثاني أكسيد الكربون الصلب والمسحوق جيداً Dry Ice.

عموماً فإن تفاعل كواشف جرينارد مع ثاني أكسيد الكربون هو طريقة عامة للحصول على الحموض الكربوكسيلي سواء أليفاتية أو أروماتية، فعندما يتهيأ لنا الحصول على الهاليد العضوي المناسب (يجب أن يكون جزىء الهاليد العضوي لايحتوي على مجموعة فعالة تتفاعل مع كاشف جرينارد)، تأتي عندئذ تحضير

كاشف جرينارد ثم الحصول على الحمض الكربوكسيلي المطابق والذي يزيد ذرة كربون واحدة من عدد ذرات كربون المجموعة الهيدروكربونية للهاليد العضوي المستعمل.

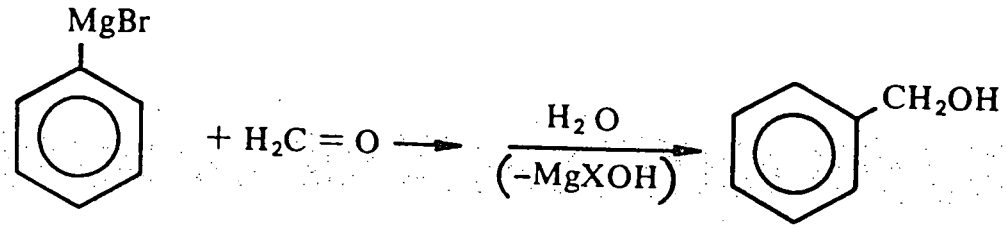
٣ ــ مع مركبات الكربونيل ومشتقات الحموض :

لقد رأينا قبل قليل أن مركب جرينارد يمكنه أن يتفاعل مع أي مركب يحتوي على مجموعة كربونيلية ويسفر عن ذلك تكون رابطة جديدة بين ذرتي كربون، ففي حالة الألدهيدات والكيتونات فإن التفاعل يتم وفقاً لما ذكر آنفا ويتكون إثر ذلك ملح المغنسيوم الهالوجيني المطابق ومن هذا المركب الأخير يمكن الحصول على الكحول الحر Free Alcohol عند تحلله تحللاً مائياً.

يمكن بواسطة كاشف جرينارد تحضير الكحولات الأحادية والثانوية والثالثية وذلك عند تفاعله مع الألدهيد أو الكيتون المطابق. أن اصطناع الكثير من الكحولات وفقاً لهذه الطريقة يتوقف على المركب الكربونيلي المتفاعل مع كاشف جرينارد وعليه فإن الكحولات الأولية تحضر من معاملة الفورمالدهيد فقط مع كاشف جرينارد لأن الفورمالدهيد هو المركب الكربونيلي الوحيد الذي به ذرة كربون مجموعة الكربونيل مرتبطة بذرتي هيدروجين ويتضح ماذكرناه سابقاً بتتبع المعادلات الآتية.

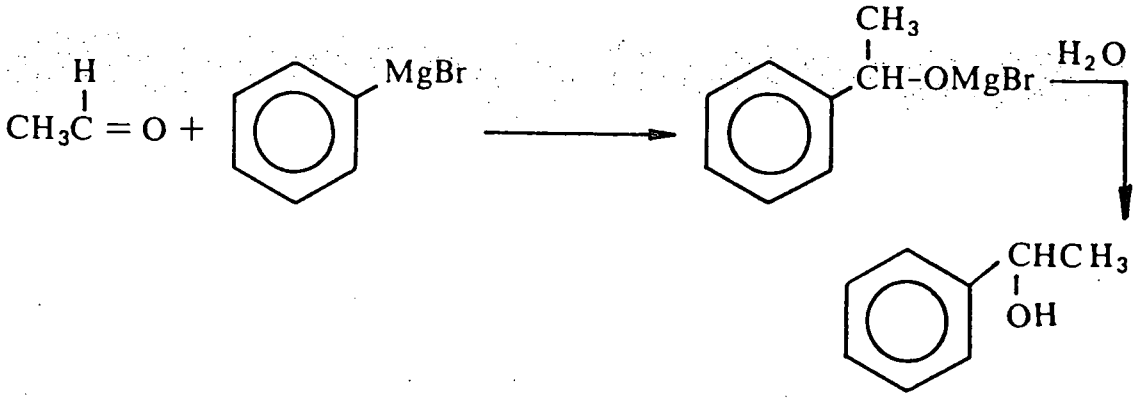
$$(CH_3)_2CHMgX + H_2C=O \longrightarrow \xrightarrow[(-MgXOH)]{H_2O} (CH_3)_2CHCH_2OH$$

isobutyl alcohol

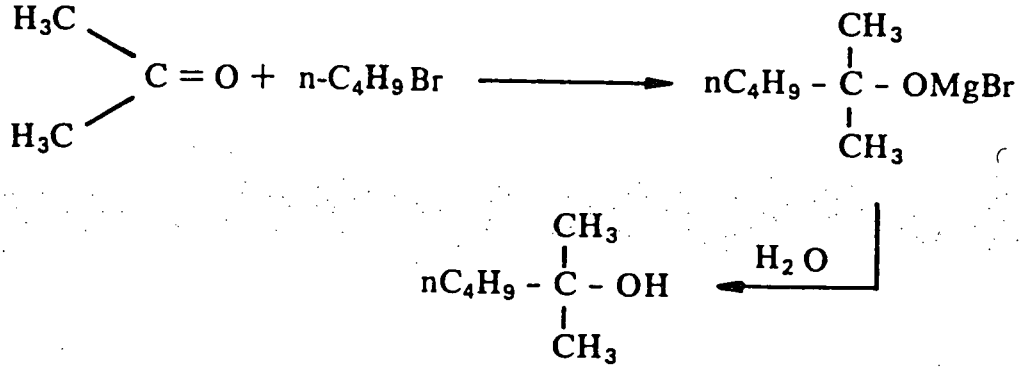


Benzyl alcohol

أما الكحولات الثانوية والثالثية فتحضر من تفاعل جرينارد مع الألدهيدات والكيتونات على التوالي كما يتضح من الأمثلة التالية.

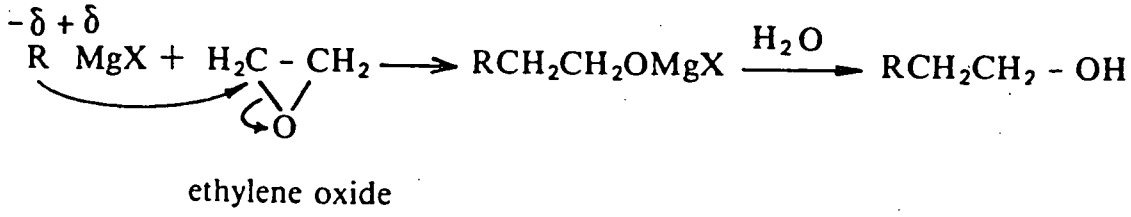


1-phenylethanol



2-Methyl-2-hexanol

ويمكن أن تحضر الكحولات الأولية والتي تزيد ذرتي كربون في هياكلها الكربونية عن المجموعة الهيدروكربونية لكاشف جرينارد وذلك نتيجة لتفاعل هذا الكاشف مع أكسيد الأثيلين.

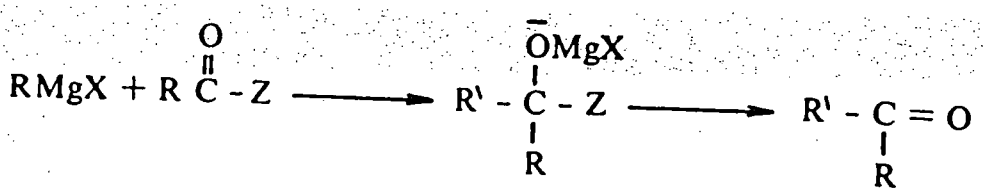


ethylene oxide

R = مجموعة أليفاتية أو أروماتية

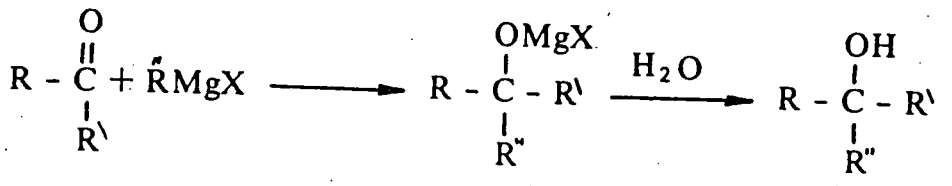
نظراً لتوتر الحلقة الثلاثية في أكسيد الاثيلين فإنه يتفاعل مع كاشف جرينارد وذلك بكسر رابطة سيجما بين ذرتي الكربون والأكسجين.

أما في حالة مشتقات الحموض كالاسترات وكلوريدات الحموض فإنه عادة تتحد مع جزئين من كاشف جرينارد ويتشكل إثر ذلك كحول ثالثي . ففي الخطوة الأولى من هذا التفاعل تتشكل مادة وسيطة، ناتجة من إضافة كاشف جرينارد إلى الاستر أو كلوريد الحمض لاتلبث أن تتحول إلى كيتون.



Z = -OR, - OAr أو chloride

ربما نلتمس من هذا التفاعل أعلاه (تفاعل جزىء من كاشف جرينارد مع الاسترات أو كلوريدات الحموض) طريقة للحصول على الكيتونات. حقاً أنه يتشكل كيتون كما في المعادلة السابقة ولكن هذه طريقة غير عملية لاصطناع الكيتونات لاسيما وقد اتضح لنا أنه قد تتشكل الكحولات من إضافة مركب جرينارد إلى المركبات المحتوية على مجاميع كربونيلية، وبناء على ذلك فإن الكيتون المتكون من إضافة جزىء من كاشف جرينارد إلى استر الحمض أو كلوريده سيتفاعل في خطوة أخرى مع الزيادة من مركب جرينارد ويتشكل الكحول الثالثي.



tert-alcohol

وبالرغم من أنها طريقة قد تكون عامة للحصول على الكثير من الكحولات الثالثية إلا أنه يجب أن نتذكر أنه لم يكن بإمكاننا استخدامها للحصول على كحولات ثالثية تحوي ثلاث مجاميع هيدروكربونية مختلفة، ولكن هذه المركبات

الأخيرة ولاشك يمكن أن تحضر من إضافة مركب جرينارد إلى كيتون غير متماثل (به مجموعتين هيدروكربونية مختلفة) وبالطبع لابد وأن تكون المجموعة الهيدروكربونية في كاشف جرينارد المستخدم مختلفة عن المجموعتين المؤلفة للكيتون المتفاعل معه.

$$(CH_3)_2CH\,\underset{\underset{O}{\|}}{C}\,-\,C_2H_5 + CH_3MgX \xrightarrow[(-MgOHX)]{H_2O} (CH_3)_2\,CH\text{-}\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\text{-}OH$$

2,3-dimethyl-3-pentanol

٤ ــ تفاعل كاشف جرينارد مع النيتريلات :

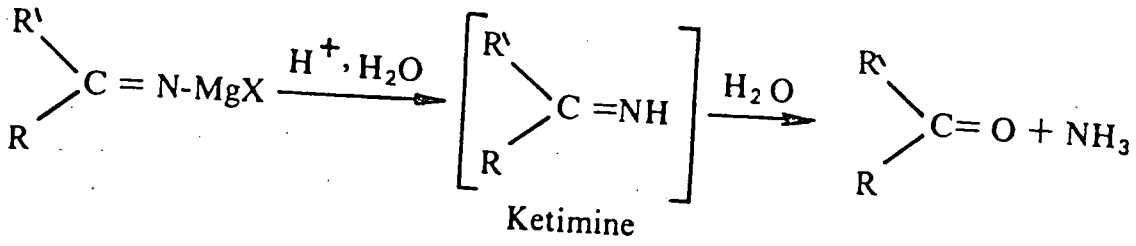
حيث أن ذرة النيتروجين أكثر سالبية كهربية من ذرة الكربون، فإن الأقطاب في مجموعة النيتريل تكون على النحو التالي :

$$\overset{\delta+\ \ \delta-}{-C \equiv N}$$

ولهذا السبب فإن كواشف جرينارد تضاف إلى هذه المجموعة بنفس الطريقة التي تضاف بها إلى مجموعة الكربونيل.

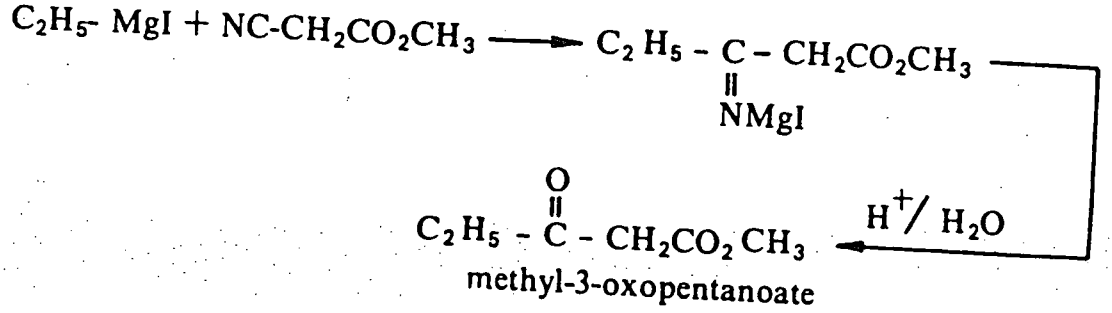
$$R - \overset{\delta+}{C} \equiv \overset{\delta-}{N} + \overset{\delta-}{R'} - \overset{\delta+}{MgX} \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ C = NMgX \\ \diagup \\ R \end{matrix}$$

يتحلل المركب الناتج من الإضافة السابقة إلى كيتيمين Ketimine هو الأخير يتصف بأنه عديم الثبات تحت ظروف التفاعل ولهذا السبب فإنه يتحلل مائياً إلى مركب الكيتون المطابق.



Ketimine

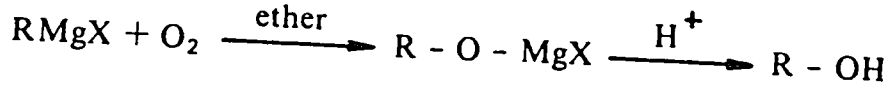
يستفاد من الطريقة السابقة في الحصول على الكيتونات ولكن لاتطبق لتحضير الكيتونات عندما تكون كل من R و R' مجاميع هيدروكربونية حيث أن هناك طرق عدة وسهلة للحصول على الكيتونات ولكن فائدة هذه الطريقة المذكورة أعلاه نجمت عن تطبيقها الواسع في الحصول على حموض بيتا كيتو β -Keto- acids وأستراتها ونورد المثل التالي للتوضيح .

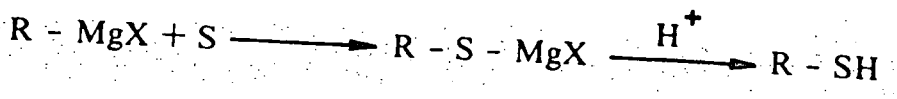


methyl-3-oxopentanoate

٥ ــ كاشف جرينارد مع الأكسجين أو الكبريت :

عند إمرار الأكسجين في محلول الايثر لمركب جرينارد ثم إضافة حمض مخفف، فإن هذا يؤدي إلى تكون كحول أو فينول تبعاً للمجموعة الهيدروكربونية الموجودة أصلاً في كاشف جرينارد. وبنفس الطريقة يتفاعل الكبريت وينشأ ثيوكحول أو ثيوفينول.

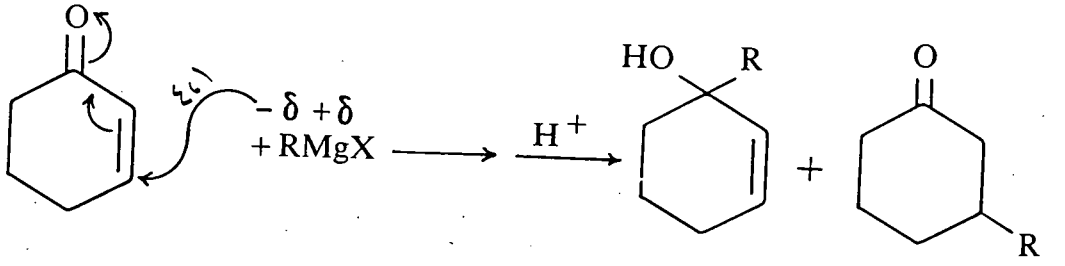




R = Alkyl أو Aryl

٦ ــ كاشف جرينارد مع ألفا ــ بيتا مركبات كربونيل غير مشبعة :

قد تعطي مركبات جرينارد مع ألفا ــ بيتا مركبات كربونيل غير مشبعة أما إضافة ١،٢ السابقة الذكر أو إضافة ١،٤ حسب نوع مجموعة الألكيل في مركب جرينارد كما هو مبين في المثال التالي .

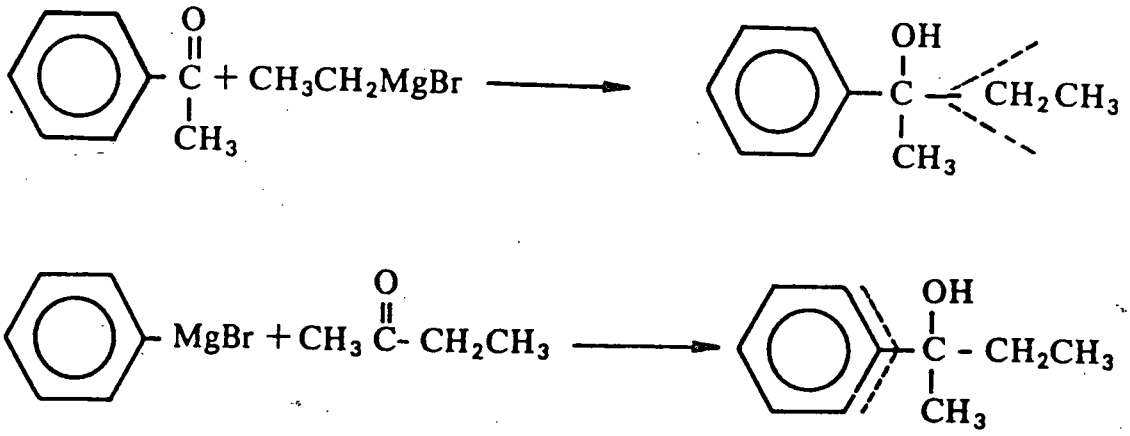


إضافة ١ ، ٤ إضافة ١ ، ٢

مجموعة R	النسبة المئوية لإضافة ١،٢	النسبة المئوية لإضافة ١،٤
ميثل	٣٨	١٥
إيثل	٢٤	٥٢
أيزوبروبيل	٤٤	١٠
ثالثي بيوتيل	٧٠	صفر

الاحتياطات اللازم توفرها عند تحضير واستعمال كواشف جرينارد :

لاحظنا حتى الآن التفاعلات العديدة لهذا الكاشف واستخدامه في التحضير المعملي لكثير من المركبات العضوية إلا أن الأمر يلزمنا أن نوجز عن بعض الأسباب التي تعوق هذا الكاشف في كثير من الأحيان عن أداء هذا الغرض. أولاً، يجب دراسة واختيار المواد التي سنبدأ بها في عمليات التحضير، فعندما نريد تحضير كحول مثلا، وليكن ٢ ــ فينل ــ ٢ ــ بيوتانول، فيلزم لنا كما رأينا، توفر كل من كاشف جرينارد والكيتون المطابقين وبدون شك فإن كاشف جرينارد يحضر من الهاليد العضوي المطابق فننظر إذاً بعين الاعتبار إلى كل من المادتين وهي الكيتون والهاليد العضوي وهل هما متوفرين أو أن الهاليد العضوي غير متوفر أو الكيتون كذلك وحتى يمكننا، إن تعذر ذلك، تدبر الأمر للحصول على طريق أيسر من تحضير ٢ ــ فينل ــ ٢ ــ بيوتانول 2-phenyl-2-butanol تبعاً للآتي :



2-phenyl-2-butanol,

وبالطبع لقد رأينا أن كاشف جرينارد يتفاعل مع المواد المحتوية على هيدروجين مرتبطة بذرة أكسجين، نيتروجين، كبريت، كما أنه يضاف إلى مجموعة الكربونيل والسيانيد فيجب أن نتذكر أن مثل هذه المجاميع لو وجدت في الهاليد العضوي الذي يراد تحضير كاشف جرينارد منه، فإنه عندئذ لايتسنى لنا الحصول على كاشف جرينارد.

$$HO - CH_2 - CH_2Br \xrightarrow[ether]{Mg} \text{لايعطى كاشف جرينارد}$$

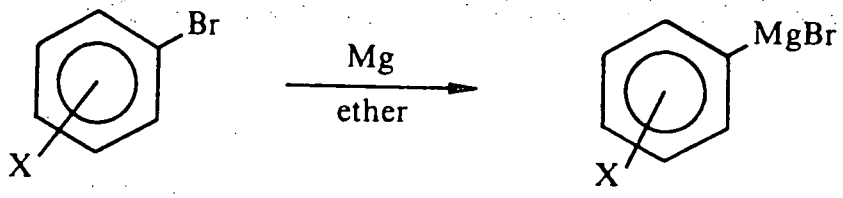
$$CH_3C(=O) - CH_2CH_2Br \xrightarrow[ether]{Mg} \text{" "}$$

$$Br - CH_2 - CO_2R \xrightarrow[ether]{Mg} \text{" "}$$

فلم يكن بإمكاننا الحصول على كاشف جرينارد من الهاليدات العضوية السابقة الذكر، لأنه بمجرد تكون الكميات البسيطة منه فإنها ستتفاعل مع المجموعة الفعالة الأخرى الموجودة في جزىء الهاليد العضوي أصلاً (مجموعة الهيدروكسيل، الكربونيل، مجموعة الاستر على التوالي). ربما يسهل التغلب أحياناً على مثل هذه المشكلة وذلك بحماية وصيانة المجموعة الفعالة، ففي الهاليد العضوي الذي

يحوي مجموعة كربونيل يمكن حمايتها بتكوين مشتق الأسيتال لها ثم يتهيأ لنا بعد ذلك الحصول على كاشف جرينارد، نستمر في عملية التحضير ويمكن التخلص في النهاية من مجموعة الأسيتال acetal لإستعادة مجموعة الكربونيل. وحيث أنه لايمكن تحضير كاشف جرينارد من الهاليدات العضوية التي بها مجاميع فعالة يمكنه التفاعل معها، وحتى إن مثل هذه المركبات التي يتفاعل معها لاتصلح لأن تكون مذيبات أثناء إجراء تفاعلاته، فالكميات البسيطة من وجود هذه المواد تؤدي إلى إعاقة مثل هذه التفاعلات وأحياناً إلى توقفها. فالايثر الذي يستعمل أصلاً كمذيب ــ لتحضير الكاشف من الهاليد العضوي وفلز المغنسيوم ــ يجب أن يجفف تماماً فلو وجدت أي كمية بسيطة من تلك المواد يمنع تكون الكاشف على الإطلاق.

أيضاً لا يمكن الحصول على كاشف جرينارد من هاليدات الأريل التي بها الحلقة الأروماتية تحمل مجاميع بديلة كتلك المجاميع التي تتفاعل مع كاشف جرينارد ولها القدرة على تحلله.

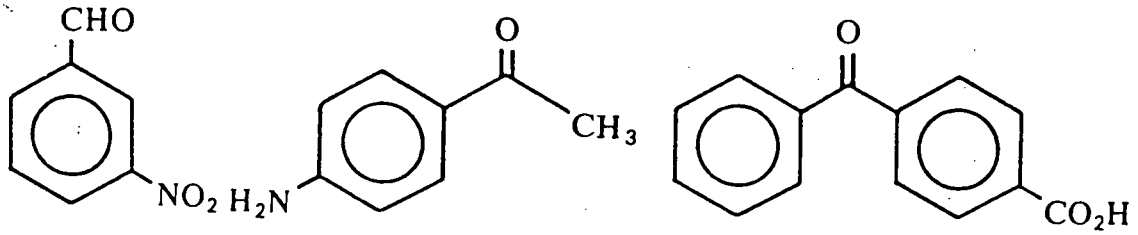


لايحدث تفاعل عندما تكون :

$$X = -CO_2H, -\overset{|}{C}=O, -OH, -CO_2R, -NH_2, -CN, -SO_3H, -NO_2$$

يحدث تفاعل عندما تكون : $X = R, -OR, Ar\ (Aryl)$

والجدير بالذكر أن مجموعة النيترو تعمل على أكسدة كاشف جرينارد مما يؤدي إلى تحلله. ولنفس السبب يعلل عدم إضافة كاشف جرينارد إلى مجاميع الكربونيل في المركبات الآتية:



يجب أن تدرس مثل الاحتياطات السابقة قبل بدء التجربة وذلك بإمكانية إدراك الحالات التي ربما يتيسر حدوثها كما هو الحال في أي نوع آخر من أغراض التحضير المعملية الأخرى.

(ب) مركبات الليثيوم العضوية

تسلك هذه المركبات في تفاعلاتها نفس سلوك مركبات جرينارد، إلَّا أنها أكثر فعالية من المركبات الأخيرة فهي مركبات حساسة جداً لأكسجين الهواء والرطوبة لذلك تتم تفاعلات مركبات الليثيوم العضوية في أوعية محكمة بعيداً عن الأكسجين والرطوبة وفي وجود النيتروجين أو الأرجون.

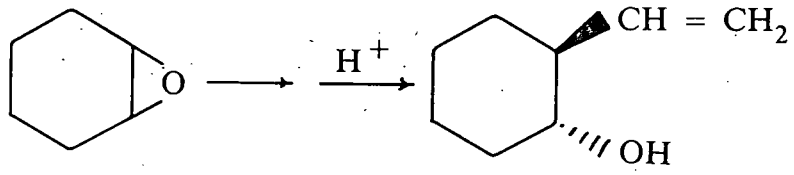
$$RLi \xrightarrow[2.\ H^+]{1.O_2} ROH$$

$$RLi \xrightarrow{H_2O} RH + LiOH$$

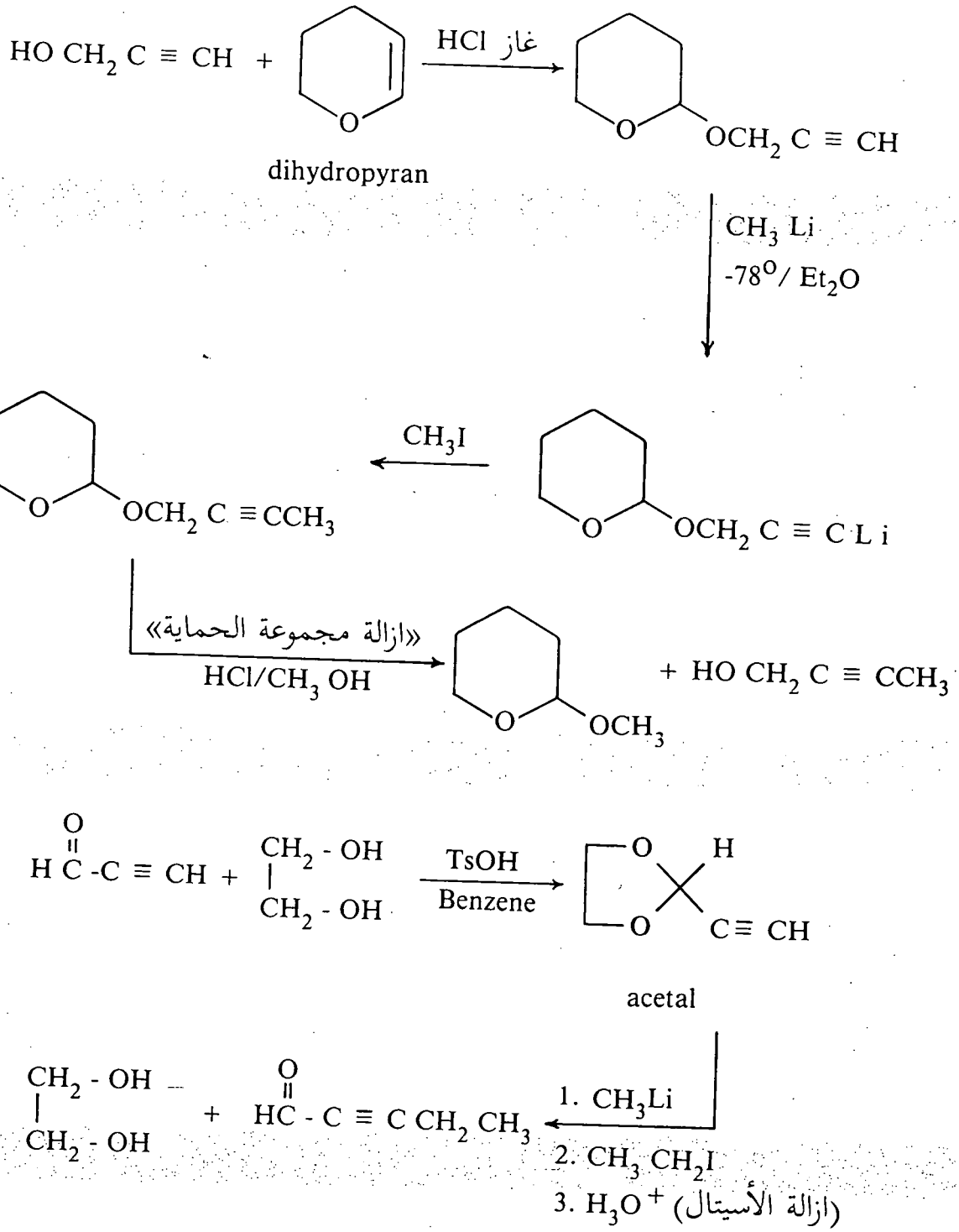
وتتفاعل مركبات الليثيوم العضوية مثلها مثل مركبات جرينارد مع الكحولات والايبوكسيدات ومركبات الكربونيل والنيتريلات وغيرها.

$$ROH + C_4H_9Li \longrightarrow ROLi + C_4H_{10}$$

$$CH_2 = CHLi + \text{(epoxide)} \xrightarrow{H^+} \text{(cyclohexanol)}$$

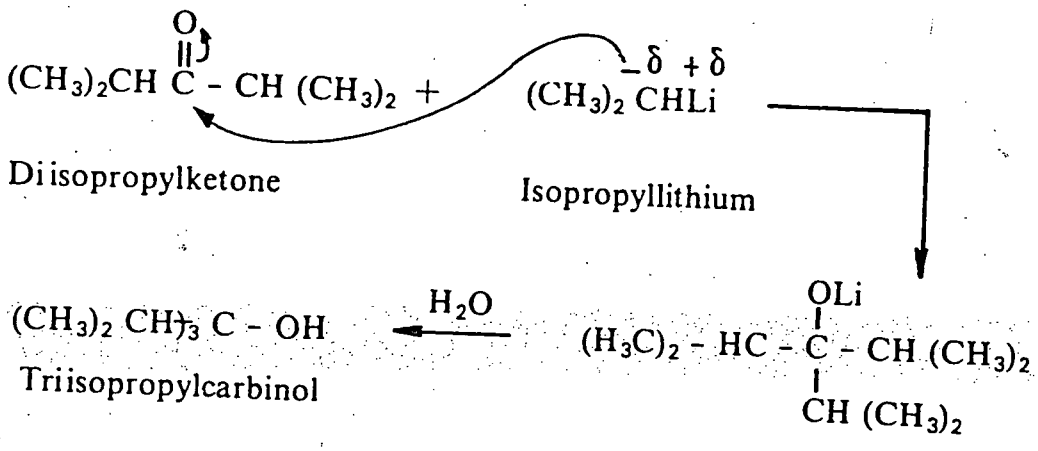


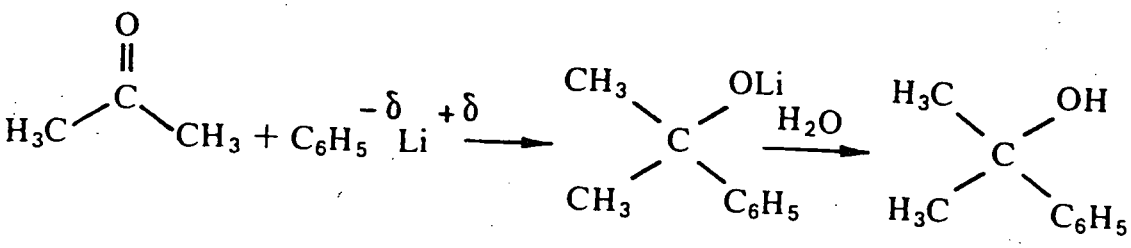
ونظراً لنشاط مركبات الليثيوم العضوية في التفاعل مع معظم المجاميع الفعالة فإنه يلزم حماية هذه المجاميع عند الرغبة في تحضير بعض المركبات العضوية بإستخدام مركبات الليثيوم العضوية إذا كان غير مرغوب في تفاعل هذه المجاميع مع مركبات الليثيوم ثم إزالة مجموعة الحماية بعد ذلك كما في المثالين التاليين.



لسهولة تحضير مركبات الليثيوم العضوية وكذلك سهولة ذوبانها في الكثير من المذيبات العضوية فإنها تعتبر أنفع المركبات العضومعدنية لمعادن المجموعة الأولى في أغراض التحضير في الكيمياء العضوية. وكما ذكرنا آنفاً أنها أكثر فاعلية من مركبات جرينارد وهذه الفعالية الشديدة تجاه مجموعة الكربونيل ومجموعة النيتريل

تؤدي إلى نشوء محاصيل جيدة من نواتج هذه التفاعلات بالمقارنة إلى نفس التفاعلات المشابهة باستخدام مركبات جرينارد. نأخذ على سبيل المثال:





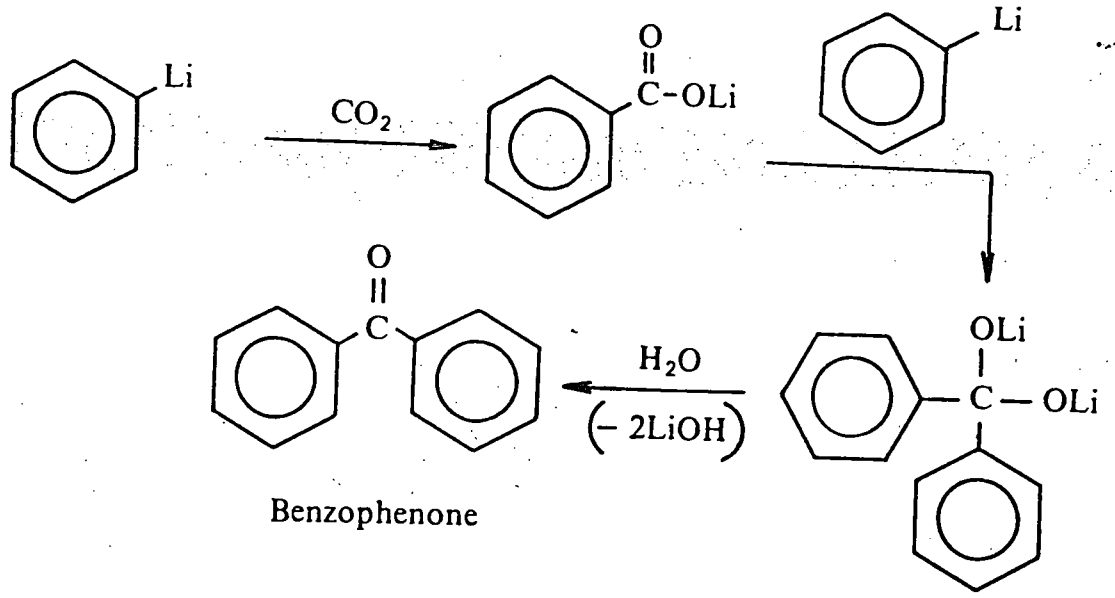
Dimethyl phenyl carbinol

فالكحول السابق لايمكن أن يحضر باستخدام كاشف جرينارد المطابق وربما يرجع ذلك إلى الحجم الكبير لهذا الكاشف مما يمنع وصوله إلى مجموعة كربونيل الكيتون المعاق فراغياً Sterically hindered.

أيضاً تتفاعل مركبات الليثيوم مع هاليدات الأريل أو هاليدات الألكينايل alkenyl halide في حين أن مركبات جرينارد لا تتفاعل معها بسهولة وبالطبع فإن هذا التفاعل له القيمة الكبرى لاسيما في حالة وجود الكلوريدات وعدم توفر الهاليدات الأريلية المطابقة الأخرى.

Chlorobenzene Butyllithium Phenyllithium

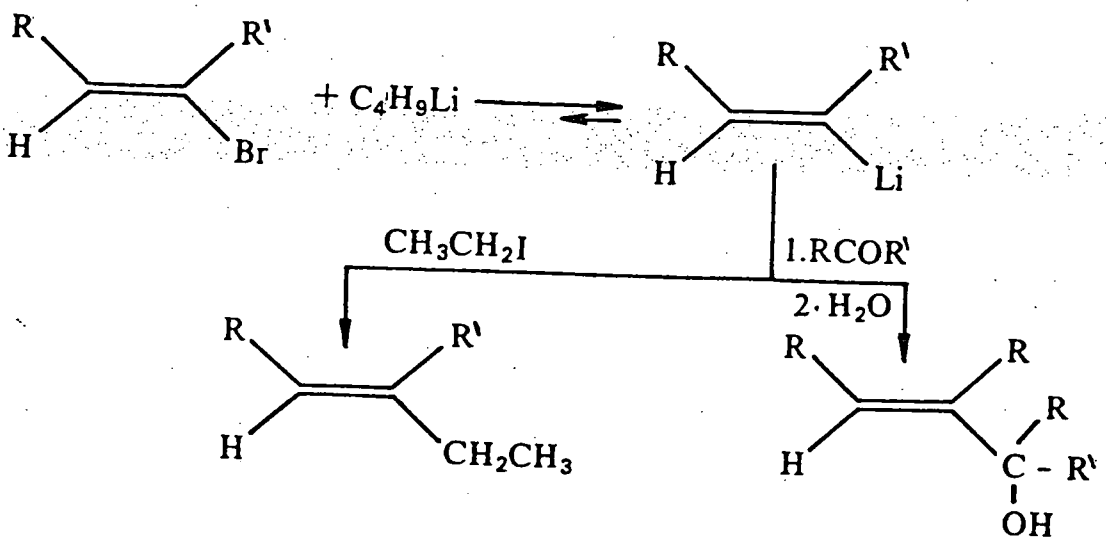
كما وتتفاعل مركبات الليثيوم العضوية مع ثاني أكسيد الكربون .



Benzophenone

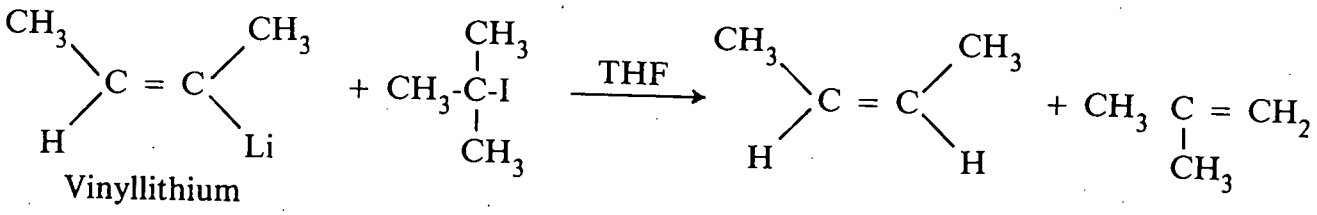
وفيه نحصل على الكيتونات المتماثلة، وللمقارنة فإنه في التفاعل المشابه لمركب جرينارد سيتفاعل جزىء واحد منه مع CO_2 مما يشير إلى الفعالية الشديدة لمركب الليثيوم العضوي حيث يدخل جزيئين منه في تفاعله مع CO_2.

كما يتفاعل ليثيوم ألكين مع يوديد الألكيل أو مع مركبات الكربونيل لتكوين ألكينات مستبدلة بمجموعات مختلفة كما في المثال الآتي.

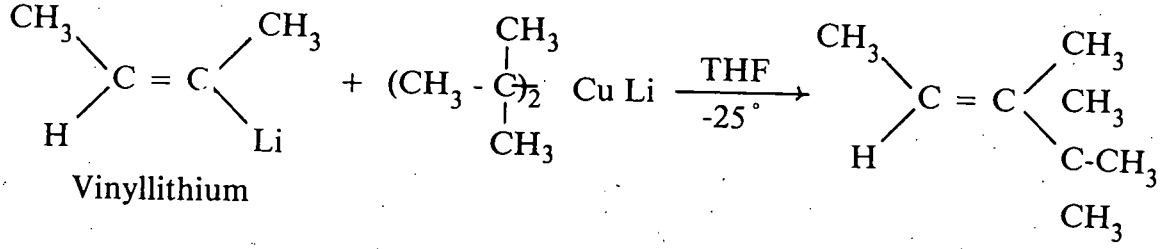


وبذلك يتضح أهمية مركبات الليثيوم العضوية في التفاعلات التي تشمل ربط ذرتي الكربون. حيث يتفاعل ليثيوم ألكين (فاينل ليثيوم) مع يوديد الألكيل الأولى عن طريق الاستبدال الأليفاتي النيكليوفيلي S_N2، كما يتفاعل مع الألدهيدات أو الكيتونات مثله مثل مركبات جرينارد عن طريق الإضافة النيكليوفيلية.

تجدر الإشارة هنا إلى أن فاينل ليثيوم يتفاعل مع كل من ألكيلات اليود الثانوية أو الثالثية ليعطي ناتج انتزاع. أي أن مركبات الليثيوم العضوية مثلها مثل النيكليوفيلات أو القواعد القوية تتفاعل مع هاليدات الألكيل عن طريق الاستبدال أو الانتزاع حسب نوع مجموعة الألكيل في الهاليدات.



ولكنه لحسن الحظ يمكن تفادي تفاعل الأنتزاع وبالتالي ربط الفاينل مع مجموعة الألكيل الثانوية أو الثالثية بالإضافة إلى الأولية، ليعطي أوليفينات ذات مجاميع بديلة، بمعاملة مركبات ليثيوم النحاس العضوية مع هاليدات الفاينل.

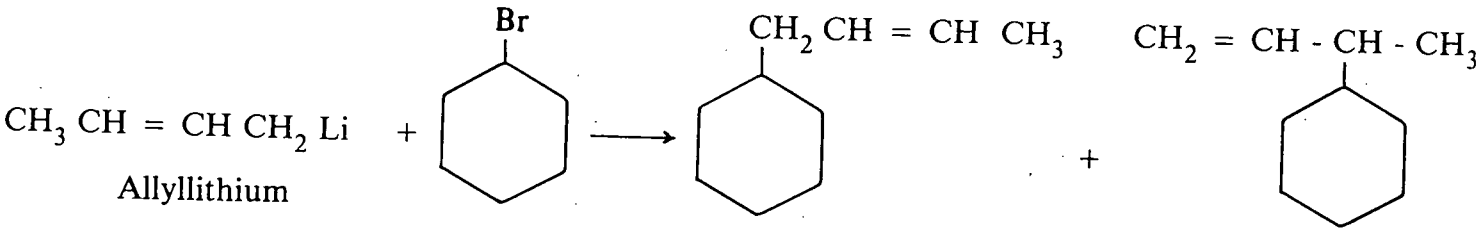


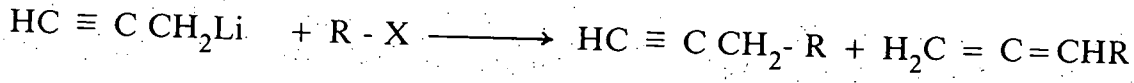
أمّا ربط مجموعة الفاينل مع مجموعة فاينل أو مجموعة فينل فإنه لايتم عن طريق استخدام مركبات الليثيوم العضوية، وإنما عن طريق إستخدام البلاديوم (صفر) كعامل مساعد ليسهل حدوث استبدال نيكليوفيلي على كل من هاليدات الفينل والفاينل كما سنرى في الفصل الرابع.

هذا وقد سبق الإشارة إلى أن هاليدات الفاينل والفينل تتفاعل مع ألكيلات

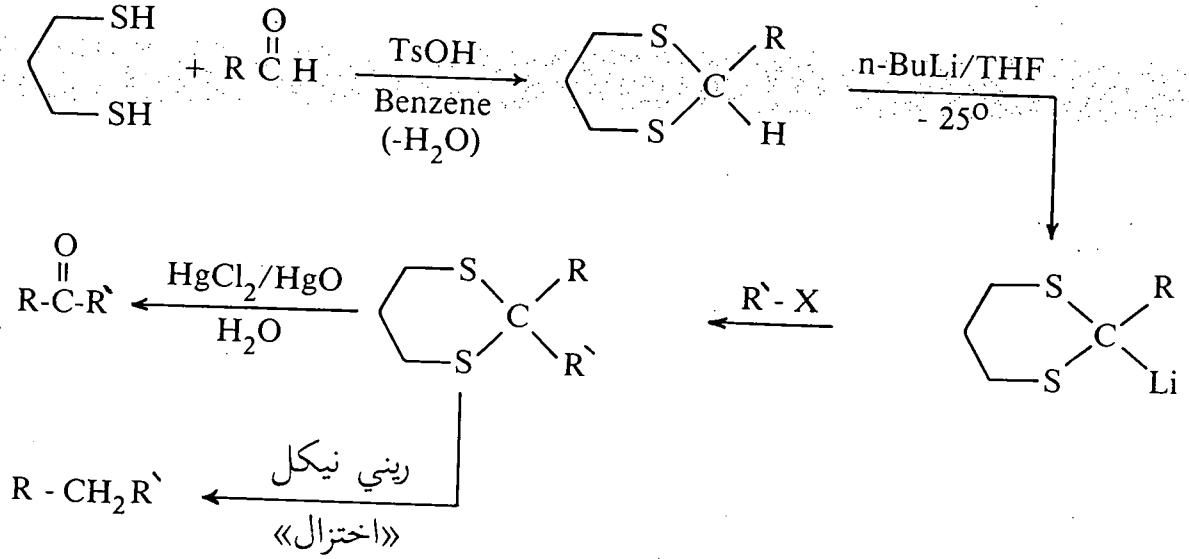
الليثيوم عن طريق التبادل بين المعدن والهاليد وليس تفاعل ربط بين ذرتي الكربون عن طريق الاستبدال النيكليوفيلي S_N2، وهذا راجع إلى أن هاليدات الفاينل والفينل لاتخضع لتفاعل S_N2 كما هو معروف بسبب صعوبة كسر الرابطة بين الهاليد وذرة الكربون sp^2 بإستخدام النيكليوفيلات.

أمَّا بالنسبة لكل من اللَّيل ليثيوم وبروبارجيل ليثيوم فإنها تتفاعل مع ألكيلات الهاليد عن طريق الاستبدال النيلكليوفيلي وليس عن طريق الإنتزاع وذلك راجع إلى ضعف قاعديتهما مقارنة بفاينل ليثيوم. إلَّا أنه يحصل في مثل هذا التفاعل نواتج جانبية مثل إعادة الترتيب لأيون الأليل أو تكون آلين في حالة أيون البروبارجيل.

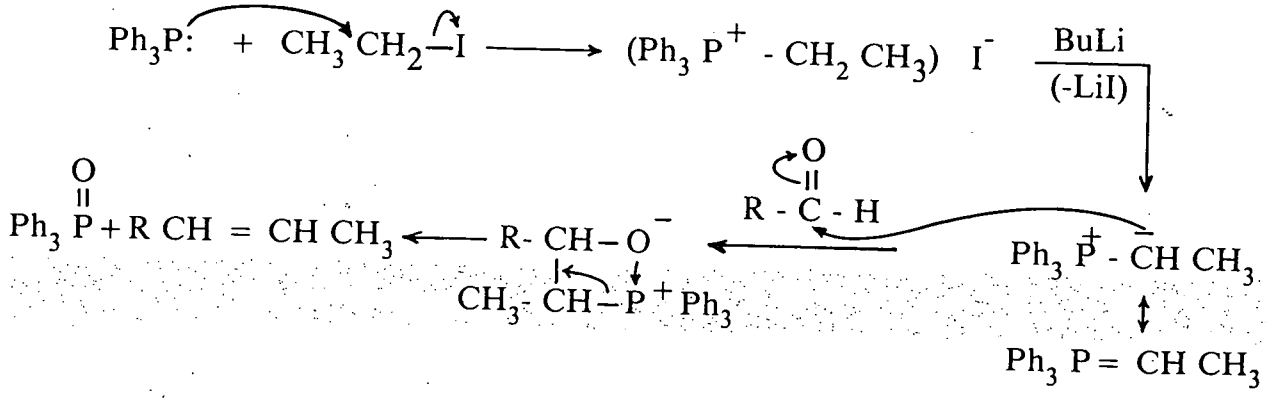




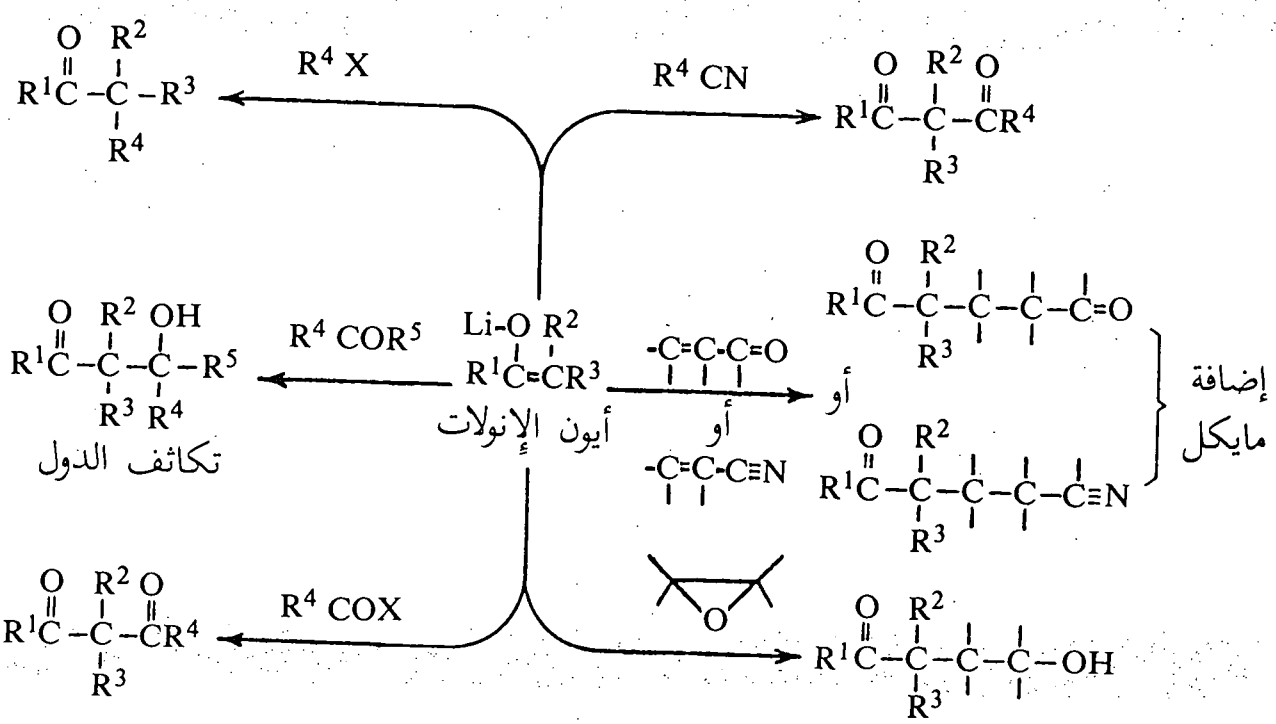
ونتيجة للقاعدية القوية لمركبات الليثيوم العضوية فإنه يمكن تحويل الألدهيدات إلى كيتونات عن طريق الألدهيد بتكوين مجموعة ثيوأسيتال ثم إنتزاع البروتون الحمضي (pK_a = 31) بواسطة بيوتيل ليثيوم، يلي ذلك معاملة الناتج بهاليد الألكيل ثم التخلص من المجموعة الحامية ليعطي الكيتون المطابق.



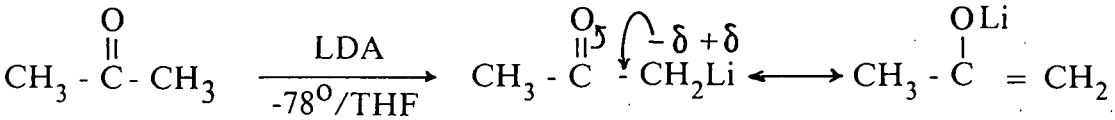
كما تستخدم قاعدية مركبات الليثيوم العضوية في تكوين الأيون الذي يهاجم مجموعة الكربونيل في تفاعل فيتج.



وبالرغم من الإستخدامات المتعددة لمركبات الليثيوم العضوية فإن من أبرزها أستخدام هذه المركبات لتحضير أيون الإنولات الذي بدوره يقوم بالتفاعل مع العديد من الكواشف لتحضير العديد من المركبات العضوية عن طريق ربط ذرتي الكربون كما يتضح من الآتي.



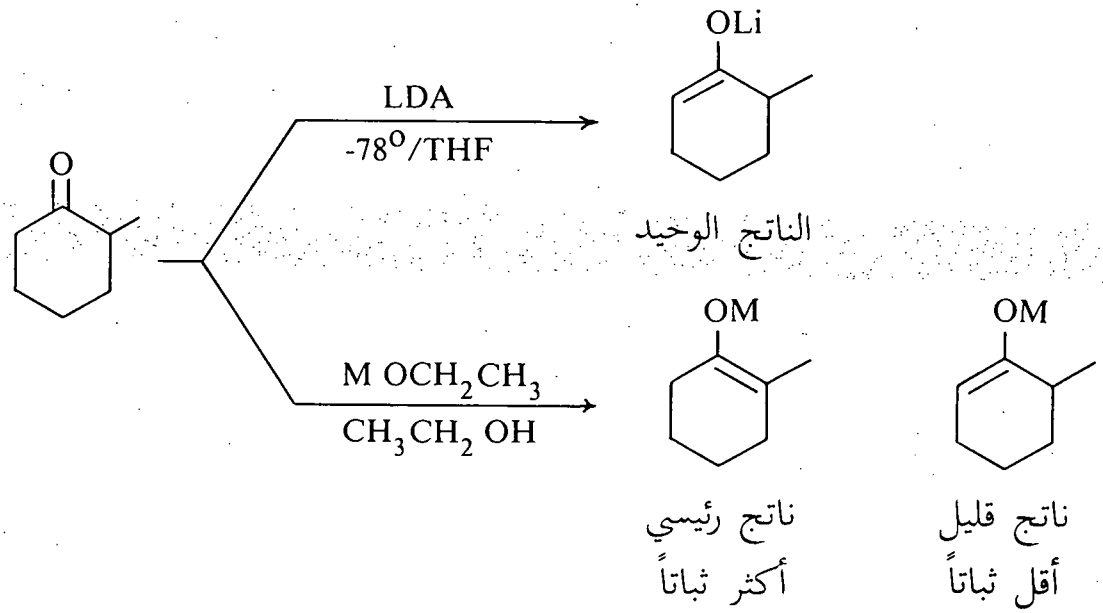
ومن أبرز الطرق لتحضير أيون الإنولات هو معاملة الألدهيد أو الكيتون الذي يحمل ذرة هيدورجين الفا حمضية، بقاعدة قوية مثل ليثيوم ثنائي أيزو بروبيل أميد (LDA) أو القواعد المشابهة مثل cyclohexyl-i-pr-NLi (LICA) و $(Me_3Si)_2NLi$ و $(Me_3Si)_2NK$). تقوم هذه القواعد بإنتزاع ذرة هيدروجين الفا الحمضية.

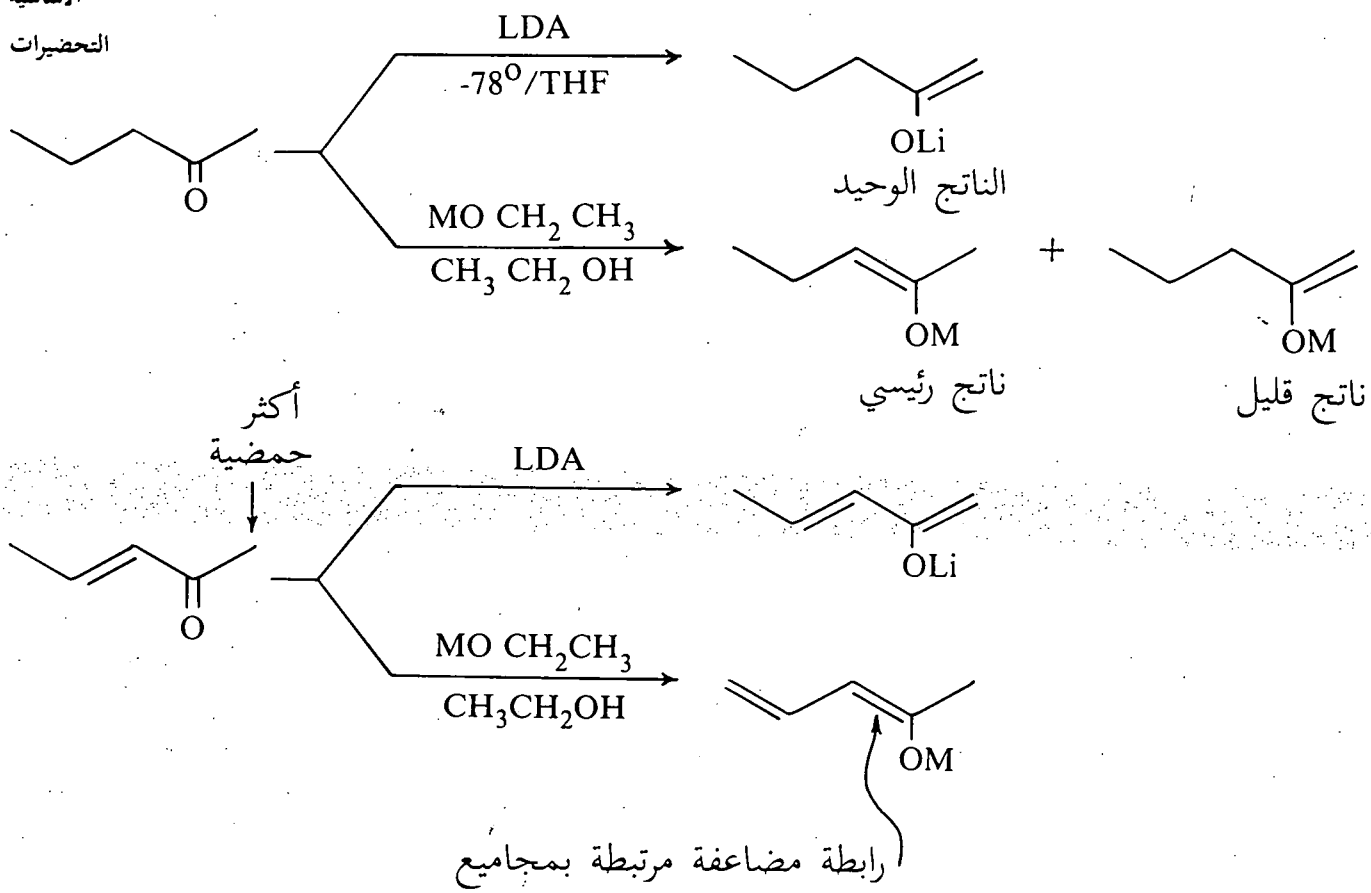


أيون الإنولات

Enolate ion

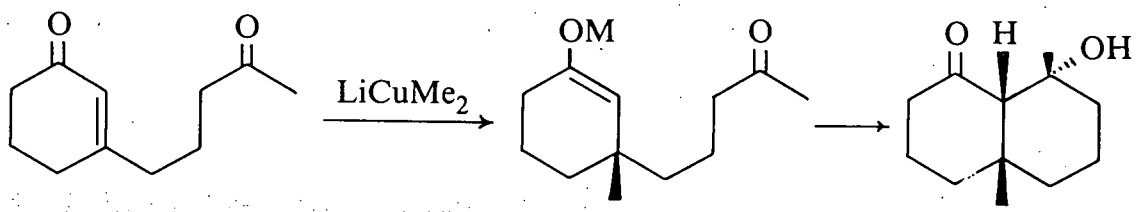
وفي حالة الكيتونات غير المتماثلة فإن قاعدة LDA تقوم بإنتزاع ذرة هيدروجين ألفا الحمضية الأقل إعاقة فراغية بسبب الحيز الفراغي لـ LDA وذلك على عكس تكوين أيون الإنولات بواسطة ليثيوم أو صوديوم أو بوتاسيوم ألكوكسيد الذي يعطي أيون الإنولات الذي تكون فيه الرابطة المضاعفة مرتبطة بمجاميع بديلة أكثر، أي الأكثر إستقرار Thermodynamically more stable



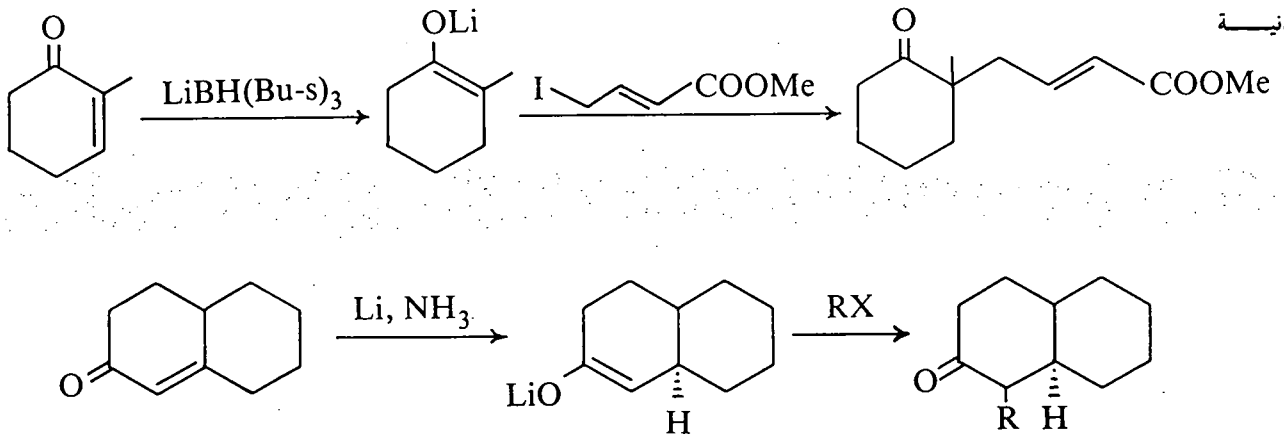


M = Li, Na ,K

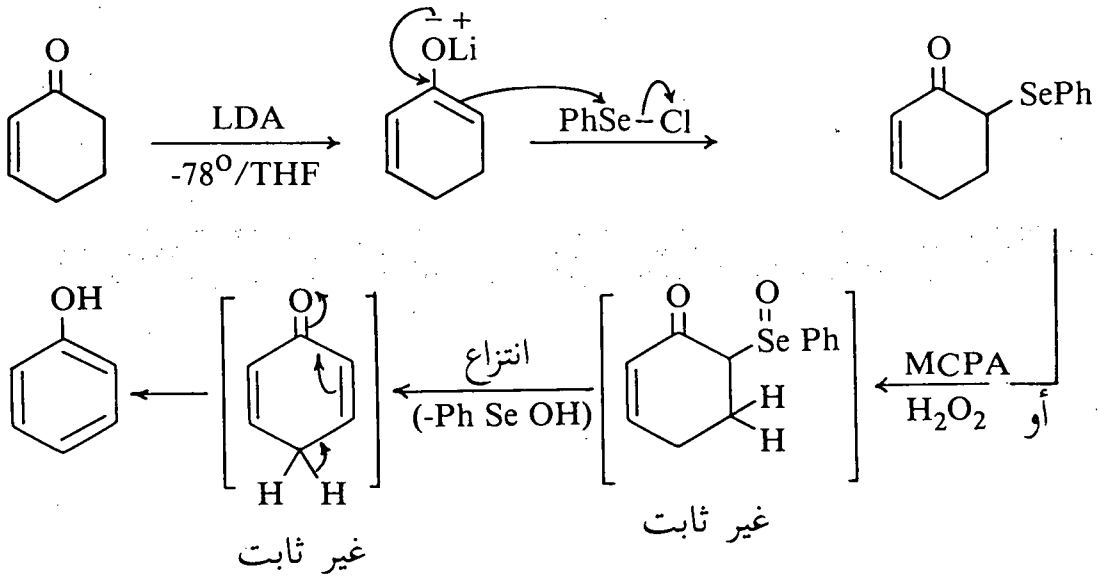
هذا ويمكن تحضير أيون الإنولات من ألفا ــ بيتا كربونيل غير مشبع بطرق أخرى يمكن تلخيصها بالتالي.



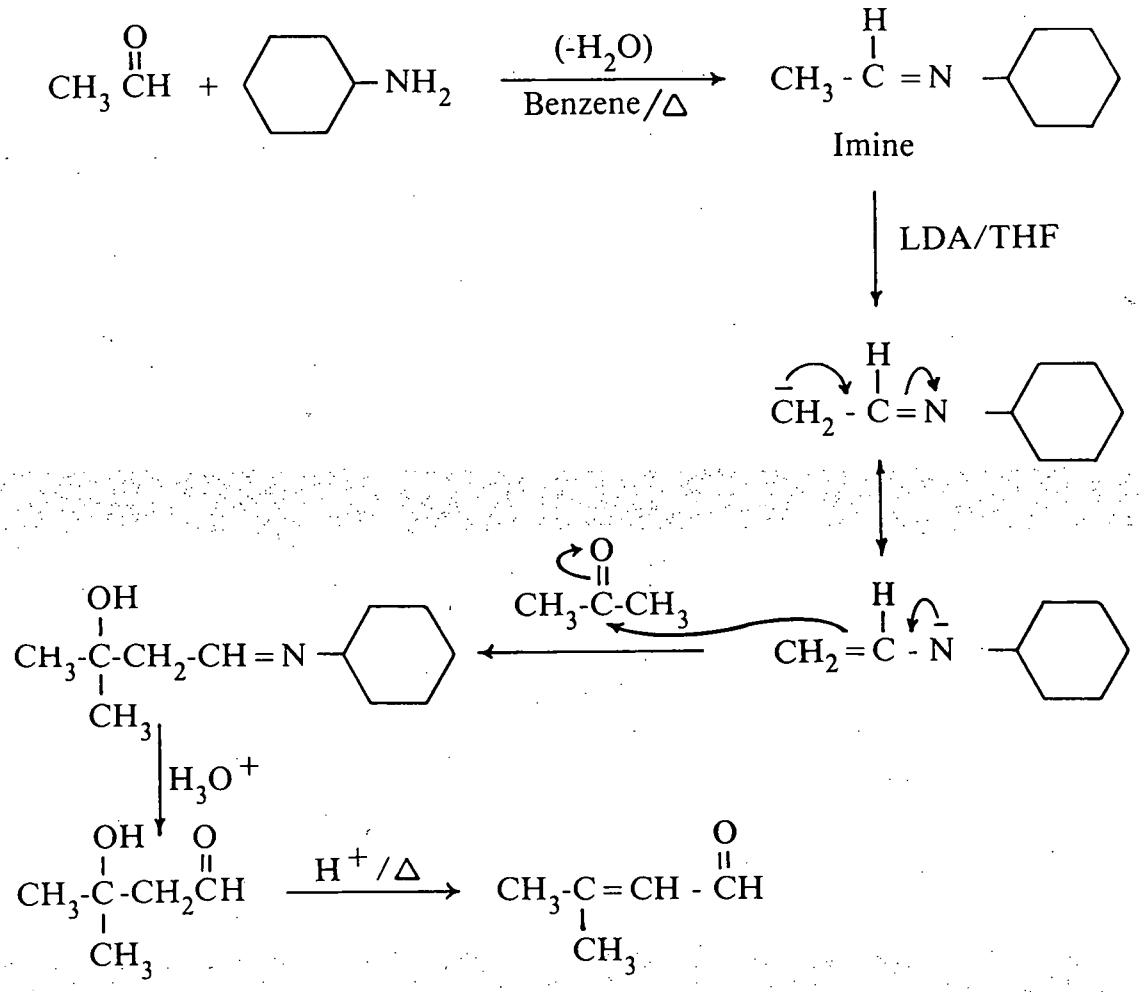
M = Li أو CuMe Li 63%



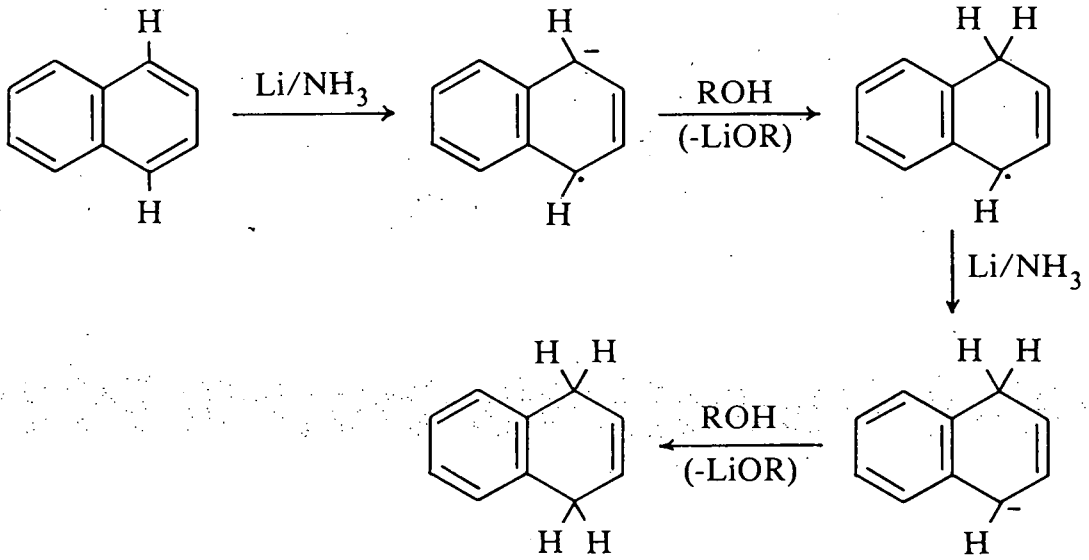
«إختزال بيرش»

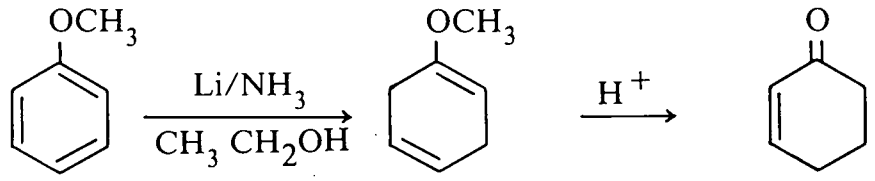


لقد أتضح أهمية إستخدام مركبات الليثيوم لتحضير أيون الإنولات وبالتالي إستخدام الأخير في تحضير الكثير من المركبات العضوية. إلّا أنه في بعض الأحيان، مثل تكاثف الألدول المتصالب، يلزم حماية مجموعة الكربونيل أولاً ثم معاملة الناتج بمركب الليثيوم (LDA) لينتج أيون إنولات محمي، الذي بدوره يتفاعل مع كيتون أو ألدهيد آخر ليعطي ناتج ألدول بعد إزالة مجموعة الحماية. والغرض من إستخدام مجموعة الحماية هذه هو لتفادى النواتج المتعددة التي ترافق تكاثف ألدول المتصالب.

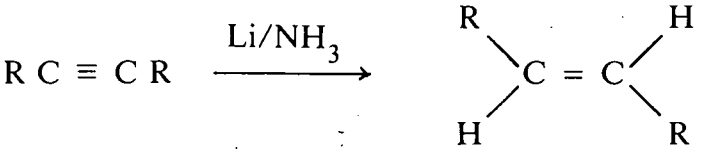


كما سبق وأن مر بنا إختزال الفا ــ بيتا كربونيل غير مشبع بواسطة معدن الليثيوم (كما يمكن أن يستخدم أيضاً معدن الصوديوم)، فإن معدن الليثيوم أيضاً يختزل المركبات الأروماتية بنفس الطريقة ويسمى هذا التفاعل بإختزال بيرش.

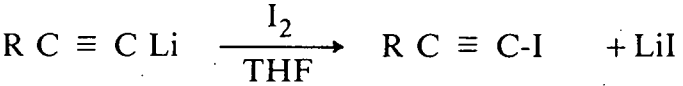


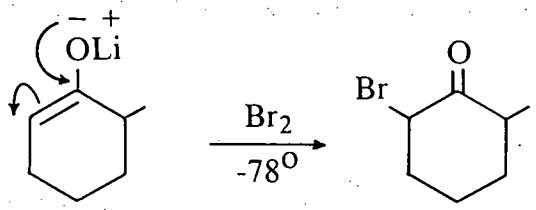


كما أن معادن كل من الليثيوم أو الصوديوم أو البوتاسيوم في الأمونيا السائلة يمكن لها أن تختزل الألكاينات إلى ترانس الكينات بطريقة مشابهة لاختزال بيرش.



وأخيراً تتفاعل مركبات الليثيوم العضوية، مثلها مثل معظم المركبات العضومعدنية، مع الهالوجينات لتعطي الهاليدات المطابقة.





ثانياً : مركبات الزنك (الخارصين) والكادميوم والزئبق العضوية :

إن معادن كل من الزنك والكادميوم والزئبق تقع تحت مجموعة واحدة في الجدول الدوري للعناصر، هي المجموعة الثانية ب، لذلك يتوقع أن تكون صفات مركباتها متشابهة كما هو الحال في مركبات عناصر المجموعة الواحدة. إلَّا أنه على الرغم من أن مركبات الزنك والكادميوم تظهر تشبهاً في بعض التفاعلات ونشاط تجاه الالكتروفيلات، فإن مركبات الزئبق العضوية تختلف نسبياً وتسلك مسلك مركبات المعادن الأساسية الثقيلة مثل مركبات الثاليوم والرصاص وجميعهم يقعون في الدورة السادسة في الجدول الدوري للعناصر. وسبب الاختلاف هذا ربما يرجع إلى السالبية الكهربية للزئبق (تساوي ٢) مقارنة بالسالبية الكهربية لكل من الزنك (١ر٦٥) والكادميوم (١ر٦٩).

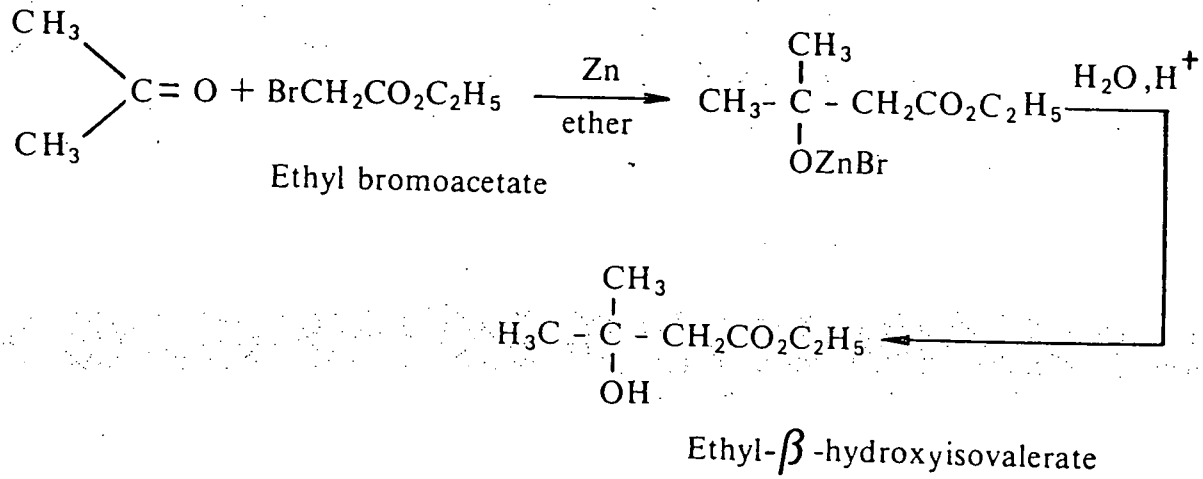
وتختلف معادن هذه المجموعة (٢ ب) عن معادن المجموعة ١ ب (النحاس والفضة والذهب) بأن معادن هذه المجموعة (٢ ب) لاتوجد في حالة تأكسدية أعلى من + ٢ وبذلك فإنها تحتوى على مدارات d ممتلئة (d^{10}) على عكس معادن المجموع ١ ب التي تحتوى على مدارات d غير ممتلئة (d^9 و d^8) وبذلك تصنف معادن المجموعة ١ ب على أنها معادن انتقالية بينما تصنف معادن المجموعة ٢ ب على أنها معادن غير انتقالية أو أساسية.

مركبات الزنك العضوية .

هى أول من عرفت من المركبات العضومعدنية وذلك في عام ١٨٤٩م بواسطة فرانك لاند Frankland في محاولته لتحضير جذر الايثل $^{\bullet}C_2H_5$ من تسخين يوديدالايثل مع الزنك. ثنائي ألكيلات الزنك سوائل ملتهبة سهلة التطاير وهى أقل فاعلية من كواشف جرينارد. لذلك فإن ثنائي ألكيلات الزنك يمكن أن تتفاعل مع كلوريدات الحموض لتكوين الكيتونات دون تكون أية كمية محسوسة من الكحولات الثالثية بعكس تفاعلات مركبات جرينارد المشابهة.

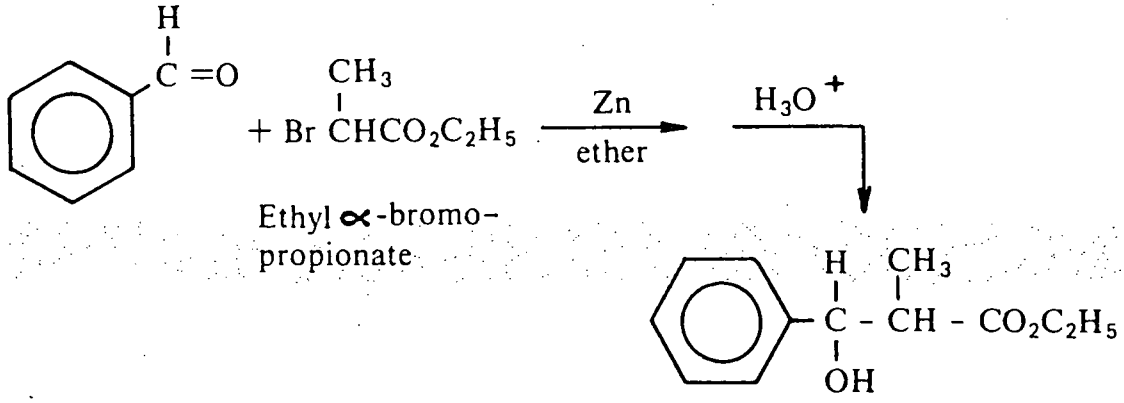
$$RCOCl \xrightarrow{R'_2Zn} RCOR'$$

سنعيد إلى الذاكرة تفاعل رفوماتسكي كمثال لتفاعلات مركبات الزنك العضوية. عند معاملة ألفا بروموا استر بحبيبات الزنك في وجود كيتون ما أو ألدهيد ماسواء كان أروماتيا أو أليفاتيا فإنه يتكون نتيجة هذا التفاعل بيتا هيدروكسي استر.



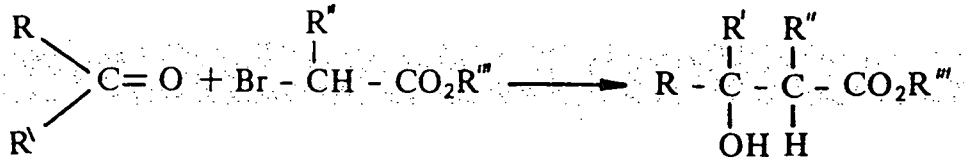
Ethyl bromoacetate

Ethyl-β-hydroxyisovalerate



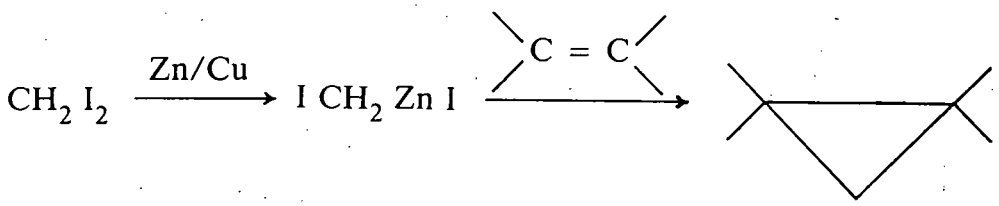
Ethyl-β-hydroxy-β-
Phenyl -α-methylpropionate

ففي الأمثلة السابقة الذكر فإن الألفا برومو استر يتفاعل مع الزنك في الايثر (كمذيب) حيث يتكون مركب الزنك العضوي المطابق والذي بدوره يهاجم مجموعة الكربونيل في الألدهيد أو الكيتون، فكل من تكوين وتفاعل الزنك شبيه جداً بتكوين وتفاعل مركبات جرينارد بيد أن استعمال الزنك بدل المغنيسوم يؤدي إلى تكوين مركبات عضومعدنية أقل فاعلية من مركبات جرينارد ويتضح هذا من الأمثلة الآنفة الذكر حيث أن مركب الزنك العضوي عندما يتكون يهاجم مجموعة الكربونيل، ولا يتفاعل مع مجموعة الاستر ولهذا السبب تعتبر مركبات الزنك العضوية من أبرع الطرق لتحضير بيتا هيدروكسي استرات β-hydroxyesters. والجديد بالذكر أن تفاعل رفوماتسكي لا يتم إلا مع الاسترات المحتوية على بروم في الموضع ألفا الشيء الذي يجعله من الضرورة بمكان أن تكون نواتجه هي مركبات البيتا هيدروكسي استرات.

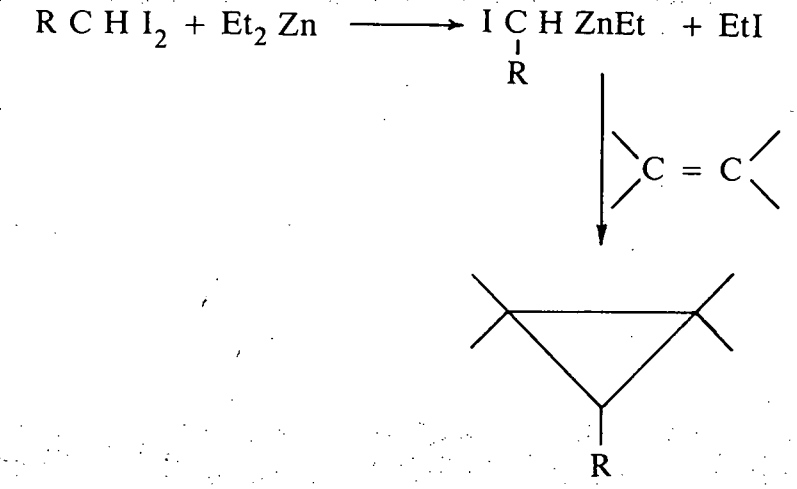


$R''' =$ ester group مجموعة أستر

تتفاعل مركبات الزنك العضوية، المحضرة من معاملة يوديد الميثلين بالزنك والنحاس، مع الأوليفينات لتعطي سيكلوبروبان. يسمى هذا التفاعل بتفاعل سيمونز — سميث.



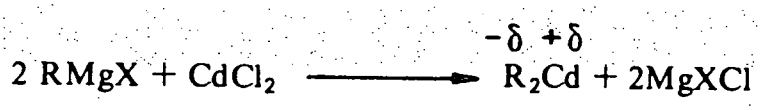
وقد طور هذا التفاعل بواسطة فيوروكوا بإستبدال الزنك والنحاس بثنائي ايثل زنك لكي يكون التفاعل متجانساً ويتم بسهولة أكثر عند ظروف معتدلة، بالإضافة إلى ذلك يمكن أن يتم التفاعل بهذه الطريقة المطورة مع الكيلات يوديد الميثلين.



هذا وتعتبر كل من مركبات الزنك العضوية ومركبات الألومنيوم العضوية من أفضل المركبات العضومعدنية كمصدر للكربانيون في ربط ذرتي الكربون بإستخدام البلاديوم (صفر) أو النيكل (صفر) كعوامل مساعدة مع الهاليدات العضوية كما سنرى في الفصل الرابع.

(ب) مركبات الكادميوم العضوية

يمكن الحصول على هذه المركبات من تفاعل كلوريد الكادميوم مع كاشف جرينارد.

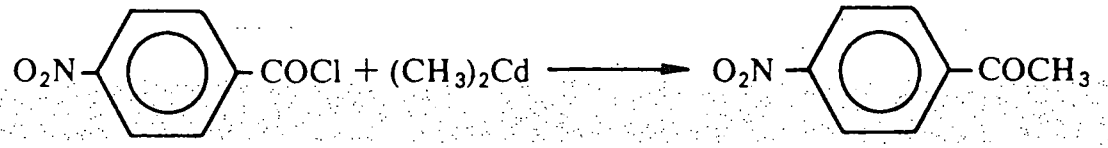


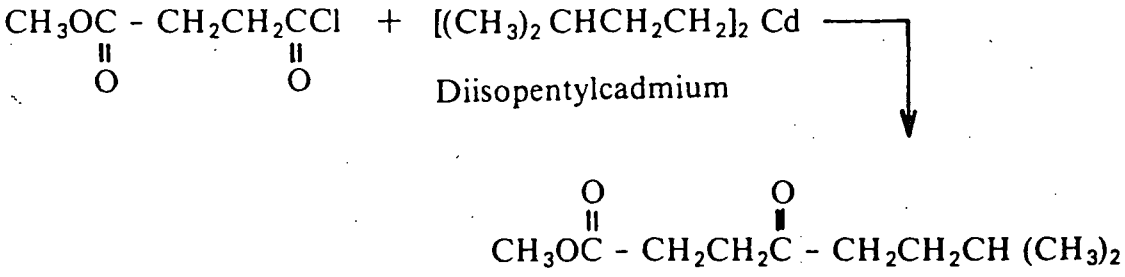
والجديد بالذكر أنه يمكن الحصول على مركب الكادميوم العضوي بالصورة السابقة عندما تكون R مجموعة ألكيلية أو أريلية لأن هذه المركبات المحتوية على المجاميع السابقة أكثر ثباتاً من مركبات الكادميوم الأخرى التي تشمل مجاميع ألكيلية غير مشبعة. بالرغم من أن مركبات الكادميوم تقوم بنفس تفاعلات جرينارد إلا أنها أقل فاعلية من الكواشف الأخيرة، ولعل هذا يتضح من تفاعل مركب الكادميوم مع كلوريدات الحموض حيث ينتج من جراء ذلك المركب الكيتوني المطابق دون أية كمية محسوسة من الكحول الثالثي ـــ بعكس تفاعلات مركبات جرينارد المشابهة ـــ ويرجع ذلك إلى نقصان الفعالية عند مركبات الكادميوم بالمقارنة لمركبات جرينارد.

$$R_2Cd + R'COCl \longrightarrow RCOR' + CdCl_2$$

R = aryl أو primary alkyl ketone

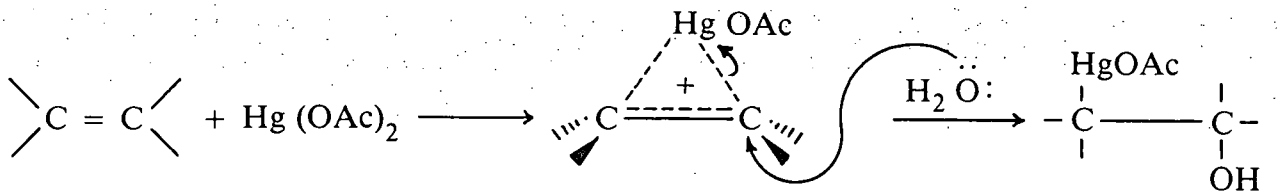
وهي طريقة لا بأس بها لتحضير الكيتونات سواء أروماتية أو أليفاتية وعندما تكون R أليفاتية و R` أروماتية أو العكس. كما أن فائدة قلة الفعالية عند مركبات الكادميوم عن كواشف جرينارد لا يقتصر فقط على إمكانية تحضير الكيتونات (الشيء الذي لم يتوفر عند استخدام مركبات جرينارد) بل ويتعداه إلا أنها لا تتفاعل مع بعض المجاميع الفعالة التي تتفاعل مع كاشف جرينارد مثل مجموعة النيترو ومجموعة الكربونيل وبهذا يسهل علينا عملية التحضير باستبدال مركبات جرينارد بمركبات الكادميوم كما يتضح من الأمثلة التالية.

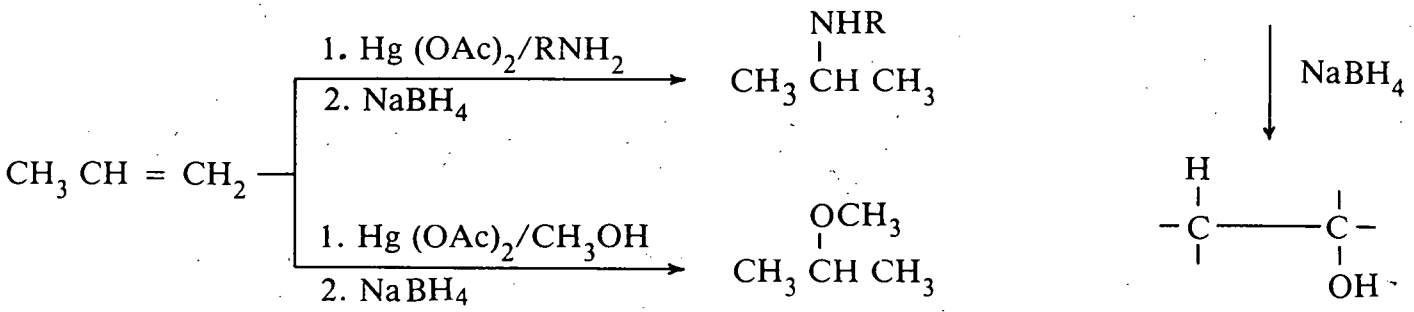


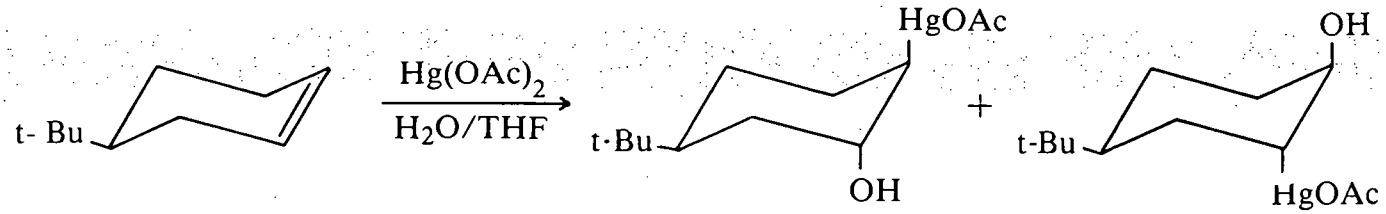


(جـ) مركبات الزئبق العضوية

تسلك مركبات الزئبق العضوية سلوك مشابه للمركبات العضومعدنية للمعادن الثقيلة التي تقع في نفس الدورة في الجدول الدوري وهي الثاليوم والرصاص، وذلك لكون السالبية الكهربية لهذه المعادن متقاربة. وهذه المعادن بشكل عام تتصف بسالبية كهربية عالية نسبياً (تساوي ٢) مقارنة بالزنك والكادميوم اللذين يقعان في نفس مجموعة الزئبق. لذلك فإن الرابطة بين الكربون والزئبق تعتبر رابطة تساهمية ضعيفة القطبية، وهذا يقلل من الخاصية النيكليوفيلية أو القاعدية لهذه المركبات. إلَّا أن الرابطة بين الكربون والزئبق قابلة للاستقطاب بسهولة، وذلك راجع إلى كبر حجم الزئبق، لذلك فإنها تتفاعل ــ مثلها مثل الهالوجينات ــ مع الأوليفينات والألكاينات فمثلاً تتفاعل املاح مركبات الزئبق (مثل خلات الزئبق)بسهولة مع الأوليفينات والألكاينات في وجود مركب يحتوى على ذرة هيدروجين حمضية مثل الماء أو الكحول أو الأمين لينتج العديد من المركبات العضوية وذلك بعد إختزال رابطة الكربون ــ زئبق. وتتم الإضافة حسب قاعدة ماركونيكوف وهي إضافة من نوع ترانس.

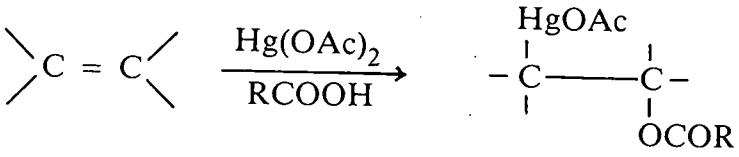


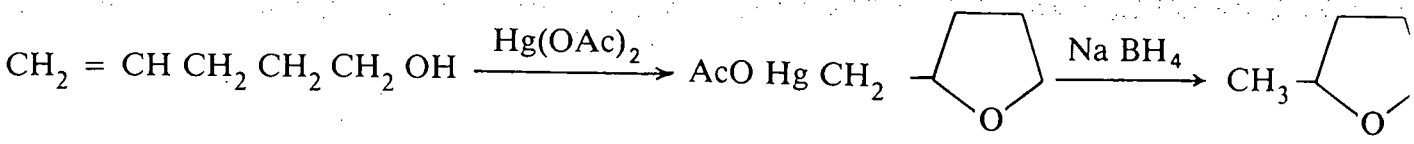


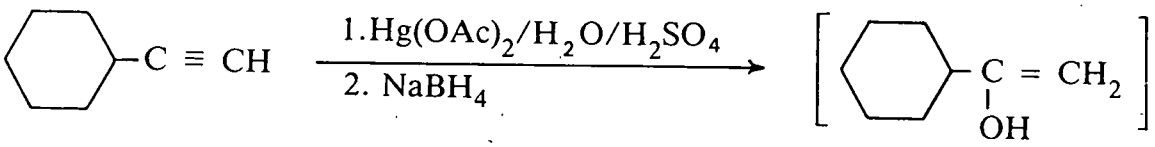


48%

41%

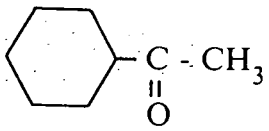


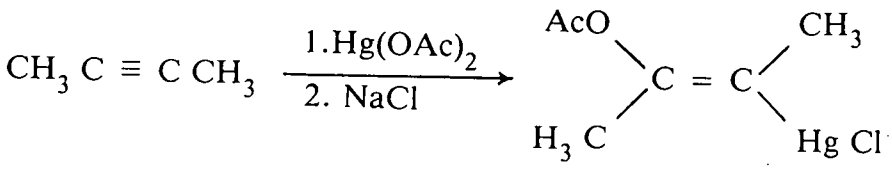




إنول enol
«غير ثابت»

نزوح بروتوني





ثالثاً : مركبات البورون والألومنيوم العضوية

يقع معدني البورون والألومنيوم في المجموعة الثالثة أ في الجدول الدوري للعناصر. ويتميزان بنقص المحتوى الالكتروني لغلافهما الخارجي (مدار P) في مركباتهما، لذلك فإنهما يتصرفان مثل الالكتروفيلات أو كأحماض لويس. فمثلاً يتم أضافتهما بسهولة إلى كل من الرابطة الثنائية والثلاثية، الّا أن إضافة مركبات الألومنيوم العضوية بشكل خاص تتم بسهولة أكثر مع الرابطة الثلاثية وتحتاج إلى ظروف قوية تجاه اضافتها إلى الرابطة الثنائية. وبسبب نقص المحتوى الالكتروني لغلافهما الخارجي في مركباتهما نجدهما يتفاعلان بسهولة مع القواعد المتعادلة أو

السالبة الشحنة. فمثلاً تتفاعل مركبات هذه المعادن مع الأمينات وفي بعض الأحيان حتى مع الايثرات.

$$\ddot{N}u + R_3Al \longrightarrow R_3\bar{A}l\text{-}\overset{+}{N}u$$

Nucleophile Alane Aluminate (Alanate)

$$R_2\ddot{O}: + R_3B \longrightarrow R_3\bar{B}\text{-}\overset{+}{O}R_2$$

Ether Borane Borate

وتختلف مركبات البورون عن مركباتَ الألومنيوم العضوية في كون الرابطة بين البورون والكربون أقل قطبية من الرابطة بين الألومنيوم والكربون، ويرجع السبب إلى السالبية الكهربية العالية للبورون (تساوى ٢) مقارنة بالألومنيوم (تساوى ٦ر١) لذلك فإن مركبات البورون العضوية أكثر ثباتاً تجاه الالكتروفيلات مقارنة بمركبات الألومنيوم العضوية. فمثلاً نجد أن مركبات البورون العضوية التي لا تحتوى على الهيدريد (R_3B) ثابتة تجاه الهاليدات العضوية والكيتونات والايبوكسيدات والماء والكحولات (مع ملاحظة أن BH_3 يختلف عن R_3B) على عكس مركبات الألومنيوم العضوية التي تتفاعل مع هذه الالكتروفيلات ولكن بصورة أقل نشاطاً من مركبات كل من الليثيوم وجرينارد.

(أ) مركبات البورون العضوية

إن أهم تفاعلات مركبات البورون هي اضافة البورون والهيدريد إلى الرابطة المضاعفة سؤاً الألكينات والألكاينات أو مركبات الكربونيل والمركبات المشابهة. وتتم الاضافة بإستخدام البورين BH_3 (يوجد في الحالة الغازية على شكل ثنائي بورين B_2H_6) أو مشتقاته RBH_2 و R_2BH.

وعلى الرغم من أن اضافة البورون والهيدريد تتم بسهولة على جميع الألكينات والألكاينات إلّا أن اضافتها إلى مركبات الكربونيل والمركبات المشابهة، فيما عدا

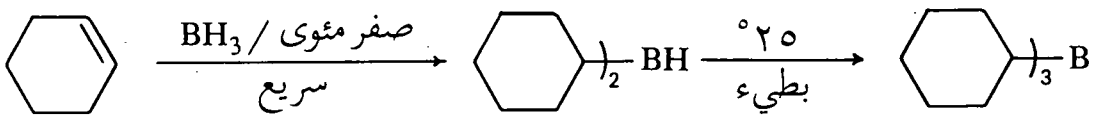
الحموض الكربوكسيلية والألدهيدات، تتم بصورة أقل نشاطاً. وفيما يلي ترتيب لنشاط هذه المركبات تجاه إضافة الهيدريد والبورون لها بإستخدام البورين في مذيب رباعي هيدروفيوران (BH_3. THF).

حمض كربوكسيلي	سريع جداً ←	كحول
ألكين أو الكاين	سريع ←	مركبات البورين العضوية
ألدهيد	سريع ←	كحول
كيتون	معتدل ←	كحول
نيتريل	معتدل ←	أمين
إيبوكسيد	بطيء ←	كحول
استر	بطيء ←	كحول
كلوريد الحمض	بطيء جداً ←	كحول
نيترو	←	لايحدث تفاعل
ملح حمض كربوكسيلي	←	لايحدث تفاعل

يتم إضافة البورين (BH_3) عادة إلى الألكينات بسرعة لدرجة أن ثلاثة أجزاء، من معظم الألكينات صغيرة ومتوسطة الحجم، تتفاعل مع جزىء من البورين.

$$RCH = CH_2 \xrightarrow[\text{سريع}]{BH_3} (R\,CH_2CH_2)_3\,B$$

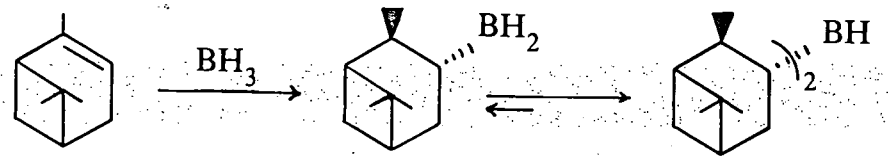
إلَّا أنه في حالة الألكينات كبير الحجم نسبياً مثل السيكلوهكسين و ٢ ــ مثل ــ ٢ ــ بيوتين ، فإن جزيئين فقط من الألكين تتفاعل بسهولة عند درجة الصفر المئوى، وبذلك يمكن تحضير ثنائي الكيل بورين بهذه الطريقة. أمَّا عندما ترفع درجة الحرارة إلى حرارة الغرفة فإن جزيئاً ثالثاً من الألكين يتفاعل مع ثنائي ألكيل بورين المتكون عند الصفر المئوى.



$$CH_3 - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CH\,CH_3 \xrightarrow[\text{سريع}]{BH_3 \,/\, \text{صفر مئوى}} CH_3\,\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H - {}_2BH \xrightarrow[\text{بطيء}]{^\circ ٢٥} Sia_3\,B$$

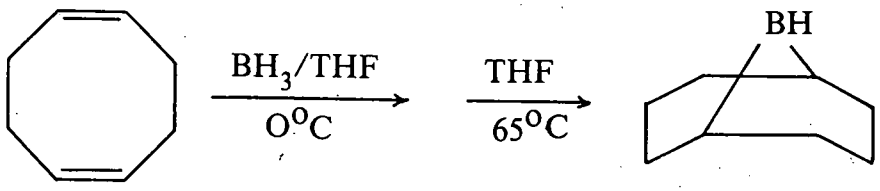
disiamylborane
(Sia_2BH)

وفي حالة الألكينات الأكبر حجماً فإن ثلاثي ألكيل بورين عادة لايتكون.



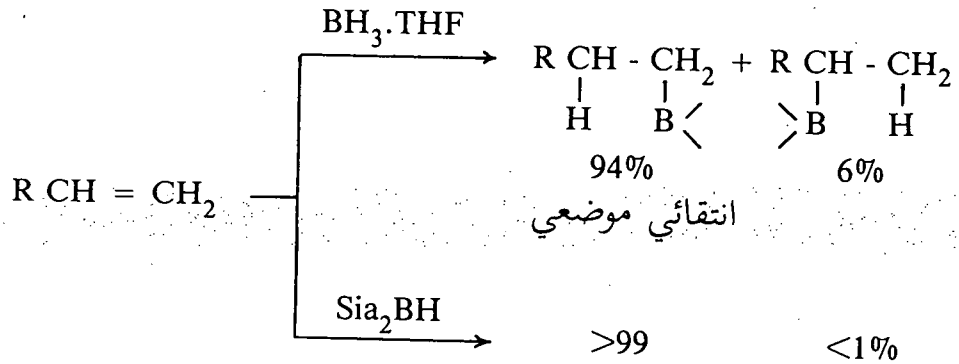
∝-Pinene

dipinanyl borane

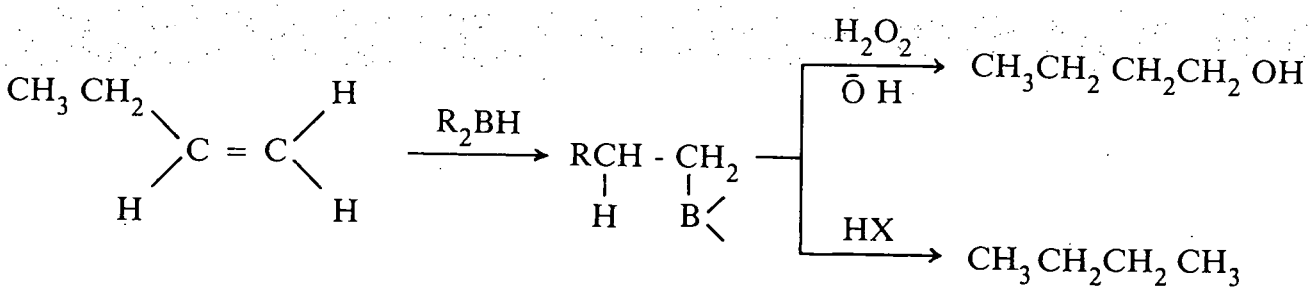


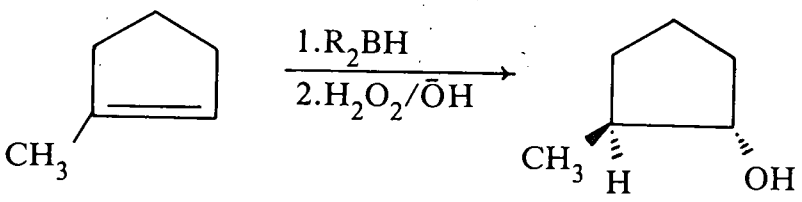
9-borabicyclo [3.3.l] Nonane
(9-BBN)

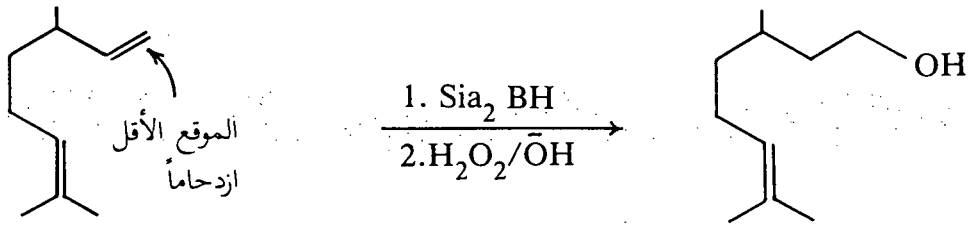
تتم الإضافة للألكينات عكس قاعدة ماركونيكوف عن طريق اضافة سيس والتفاعل بشكل عام إنتقائي موضعي regioselective كما أنه خصوصي فراغي Stereospecific. وعادة يستخدم ثنائي ألكيل بورين (R_2BH) بدلاً من البورين (BH_3) لكي يصبح التفاعل خصوصي موضعي regiospecific حيث تتم إضافة البورون إلى ذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من مجموعات الألكيل وذلك بسبب الحيز الفراغي على عكس قاعدة ماركونيكوف.



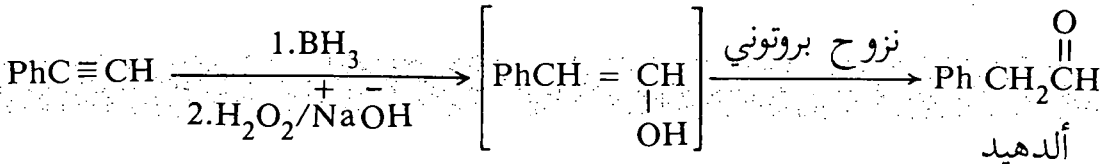
والمركب الناتج من إضافة البورون والهيدريد إلى الرابطة المضاعفة يمكن أكسدته بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في المحلول القاعدى ليعطي الكحول المطابق. كما أنه يمكن معاملته بحمض معدني ليعطي الألكان المطابق.







هذا وتتم اضافة البورون والهيدريد إلى الألكاينات بنفس الطريقة، إلَّا أن أكسدة الرابطة بين الكربون والبورون تؤدى إلى تكوين الإنول الذي يتحول عن طريق النزوح البروتوني إلى الألدهيد أو الكيتون المطابق.



إنول enol

«غير ثابت»

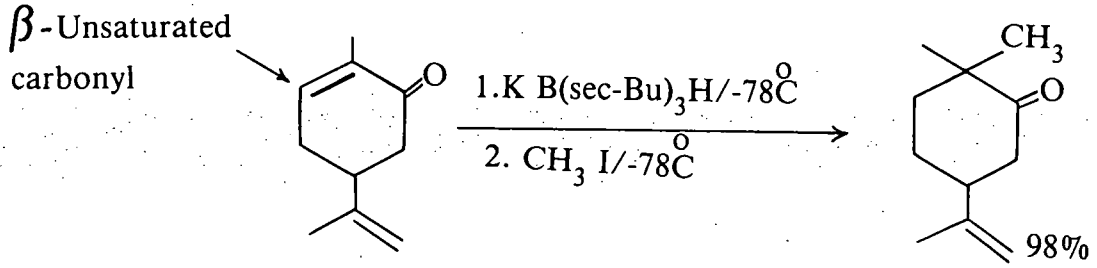
أمَّا بالنسبة لمركبات البوريت العضوية فإنه يمكن تحضيرها من معاملة مركبات البورين العضوية مع مركبات عضومعدنية عالية القطبية أو مع هيدريدات المعادن.

$$t\text{-BuLi} + (sec\text{-}Bu)_3B \longrightarrow LiB(sec\text{-}Bu)_3H$$

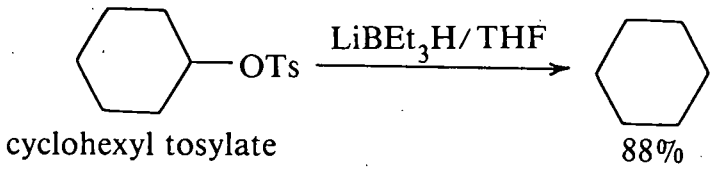
L- selectride

تستخدم مركبات البوريت هذه لاختزال مركبات الكربونيل (الكتروفيلات ولكنها تحتوى على الكترونات باى) ولكنها غير قادرة على التفاعل مع الألكينات والألكاينات (نيكليوفيلات) وذلك لكون مركبات البوريت عبارة عن كواشف نيكليوفيلية على عكس مركبات البورين التي تعتبر كواشف الكتروفيلية ولديها القدرة على اختزال كل من الكربونيل والألكينات والألكاينات. تجدر الأشارة هنا إلى أن مركبات البوريت تستخدم أيضاً لاختزال هاليدات وسلفونات الألكيل .

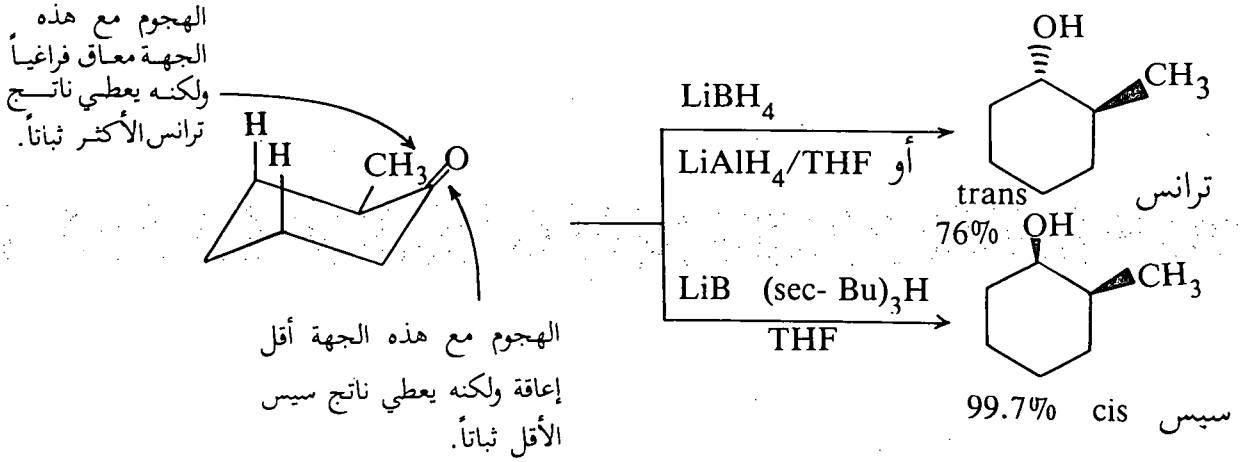
$$R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R \xrightarrow[2.H_3O^+]{1.Na\,BH_4} R\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}R$$

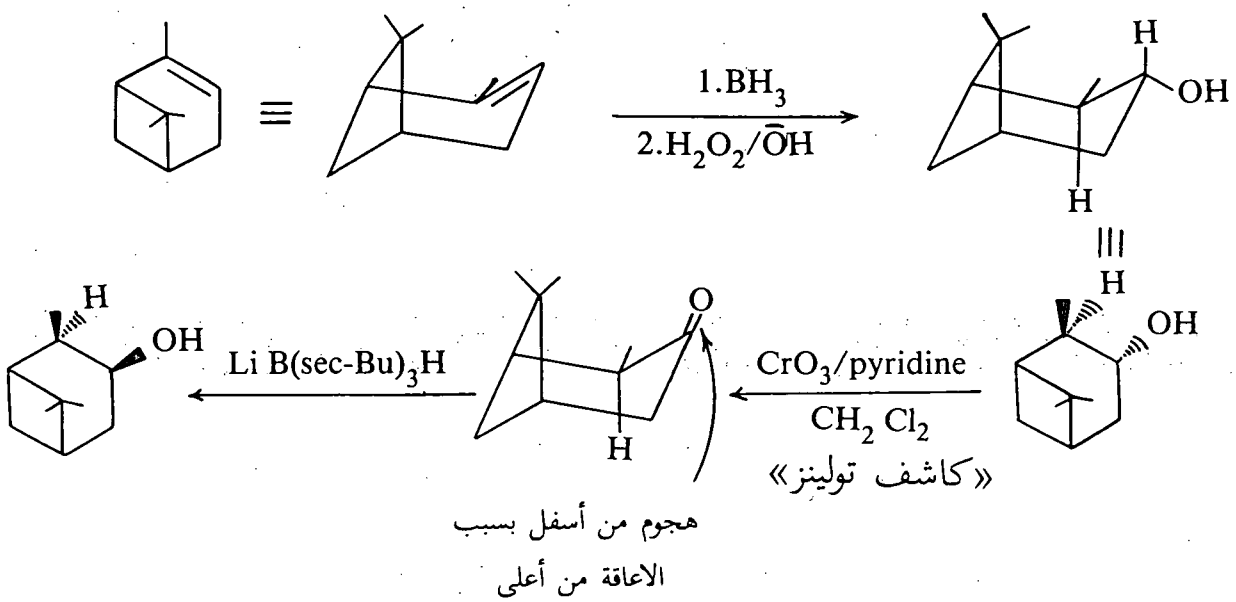


$$R\text{-}Br \xrightarrow[\Delta]{Li\,BEt_3\,H/THF} R\text{-}H$$



يمكن توجيه التفاعل مع مركبات البوريت حسب الحيز الفراغي لهذه المركبات كما يتضح في حالة اختزال المركبات الحلقية التالية.





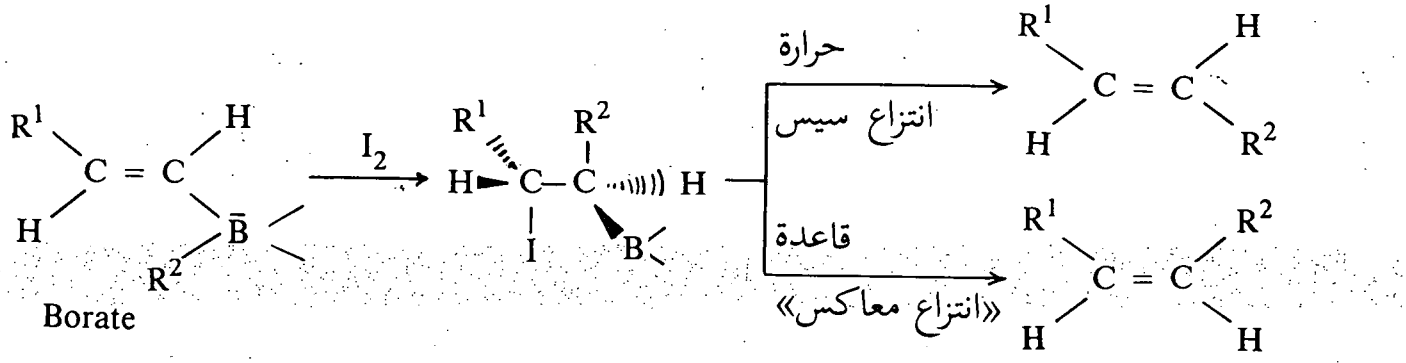
يمكن برومة ألكيلات البورين العضوية ولكنها خاملة تجاه اليود. وعادة يتم تحضير ايودات أو بروميدات الألكيل من مركبات البورين العضوية بعد تحويلها إلى مركبات البوريت العضوية.

$$R_3B \xrightarrow{Br_2} R\text{-}Br + R_2BBr$$

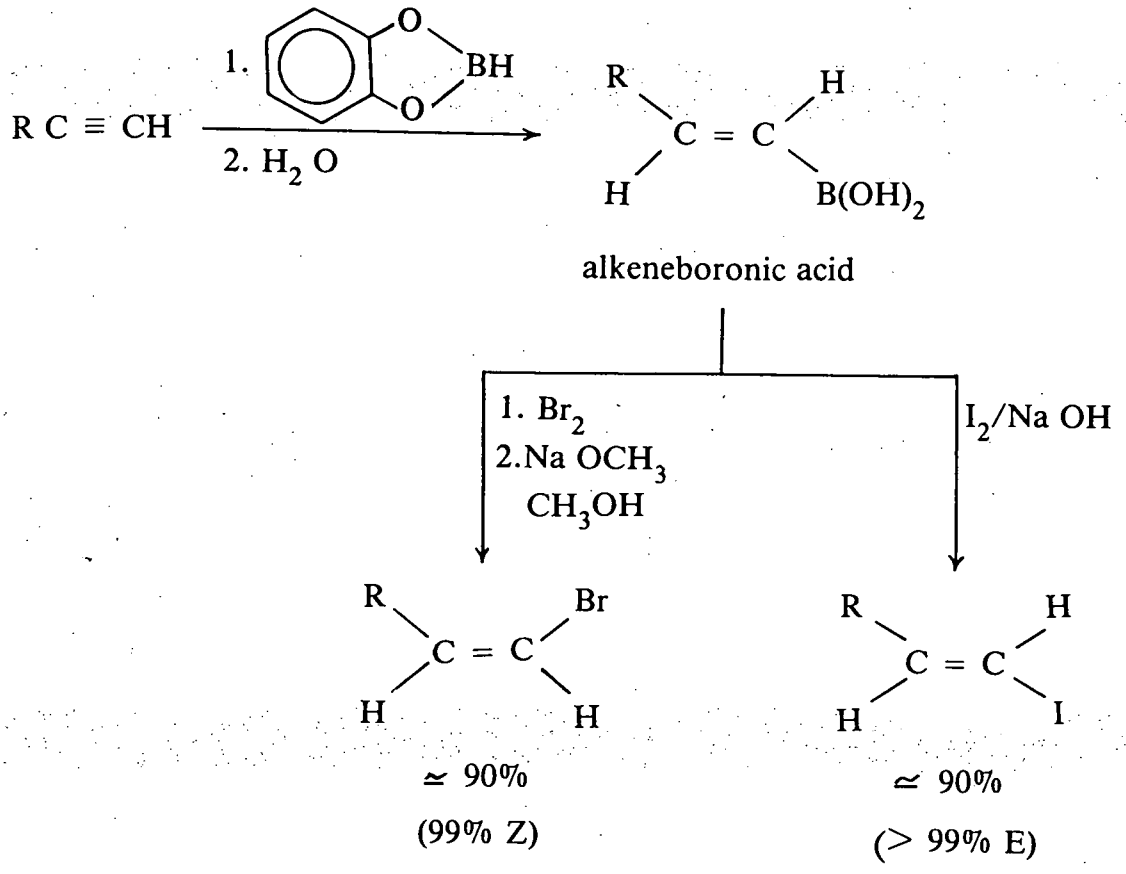
$$R_3B \xrightarrow[I_2]{Na\,OCH_3} 3RI + 3NaI$$

$$R_3B \xrightarrow[Br_2]{NaOCH_3} 3\,RBr + 3\,NaBr$$

أمَّا كل من فاينل وفينل والكاينايل بورين أو بوريت فإنها تخضع إلى تفاعل مختلف مع الهالوجينات. حيث أن معاملة هذه المركبات مع البروم أو اليود يؤدى إلى تكون رابطة كربون ــ كربون جديدة.



أمَّا في حالة عدم التمكن من تكوين رابطة بين ذرتي الكربون كما هو الحال في تفاعل حمض بورونيك مع اليود أو البروم، فإن الهاليدات المطابقة يمكن تحضيرها بهذه الطريقة بنسب عالية.

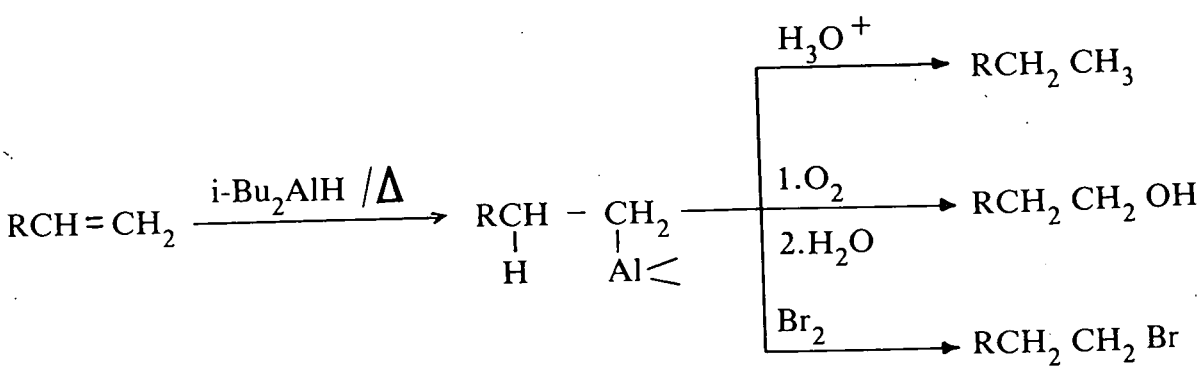


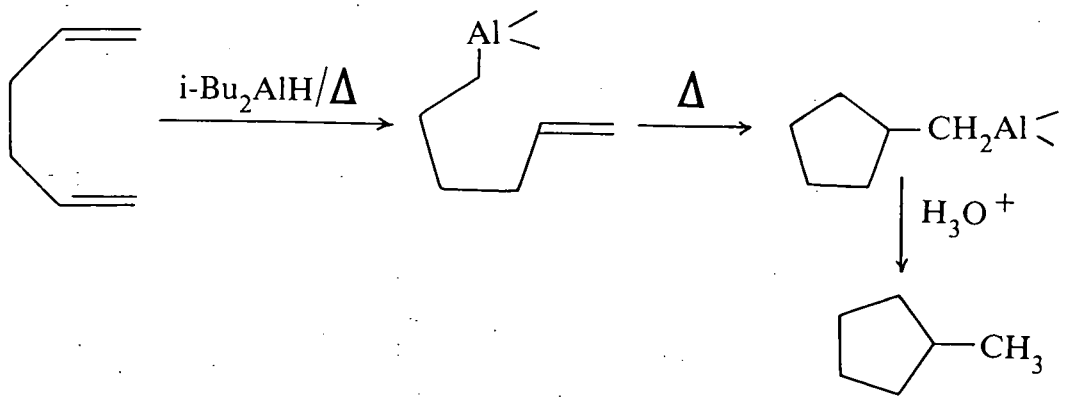
(ب) مركبات الألومنيوم العضوية

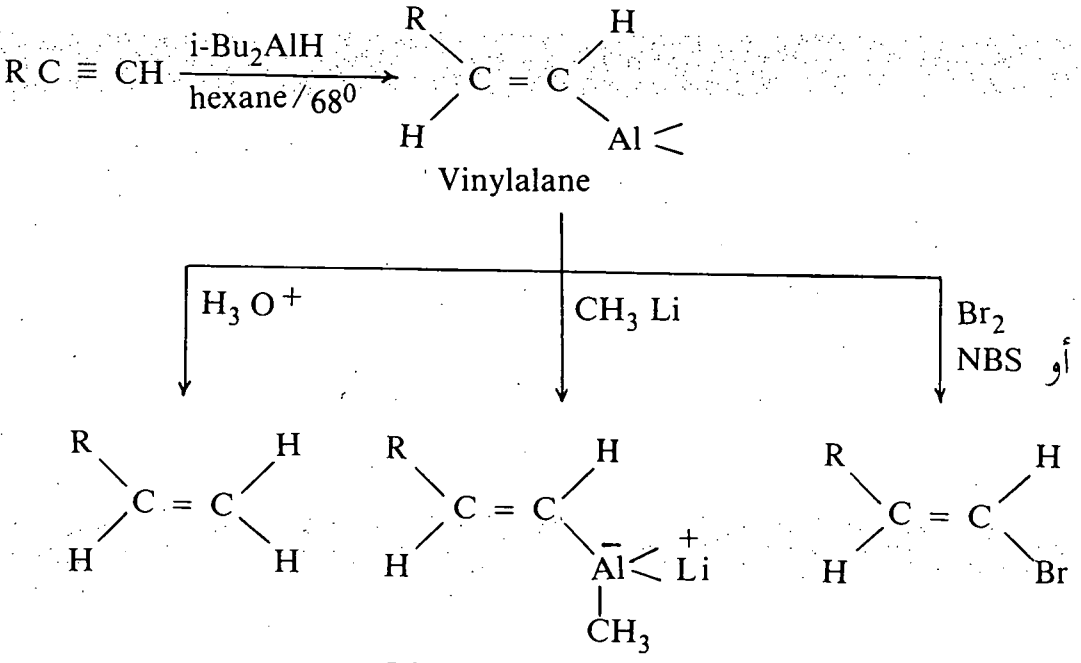
إن كلاً من مركبات الألومنيوم والبورون تخضع لتفاعلات متشابهة بسبب نقص المحتوى الالكتروني لغلافهما الخارجي. الاَّ أن مصدر الاختلاف بينهما هو كون الرابطة بين الألومنيوم والكربون أكثر قطبية من الرابطة بين البورون والكربون بسبب السالبية الكهربية المنخفضة نسبياً للألومنيوم (تساوي ٦ر١) مقارنة بالبورون (تساوى ٢). لذلك فان مركبات الألومنيوم العضوية تعتبر مصدراً أفضل للكربانيون مقارنة بمركبات البورون العضوية.

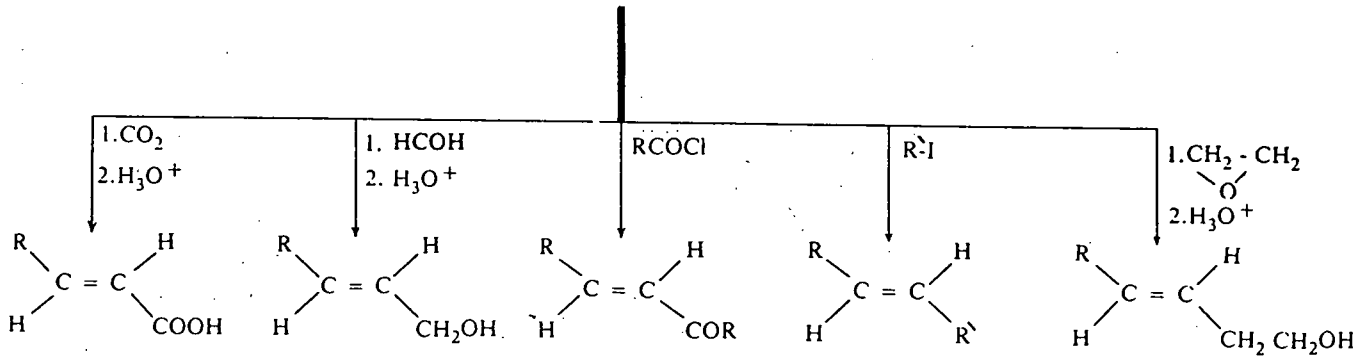
يمكن اضافة الهيدريد والألومنيوم أو الكربون والألومنيوم الى كل من الرابطة الثنائية والثلاثية عن طريق اضافة سيس وعكس قاعدة ماركونيكوف حيث ينضاف الألومنيوم الى الموقع الأقل ازدحاماً. وتتم الاضافة الى الرابطة الثلاثية بصورة أيسر بكثير من الاضافة الى الرابطة الثنائية. كما أن اضافة الهيدريد والألومنيوم يتم بصورة أيسر من اضافة الكربون والألومنيوم. ولتسهيل اضافة الكربون والألومنيوم الى الرابطة الثلاثية فانه عادة يضاف كمية مكافئة من ثنائي كلوريد تيتينوسين أو ثنائي كلوريد زركونوسين.

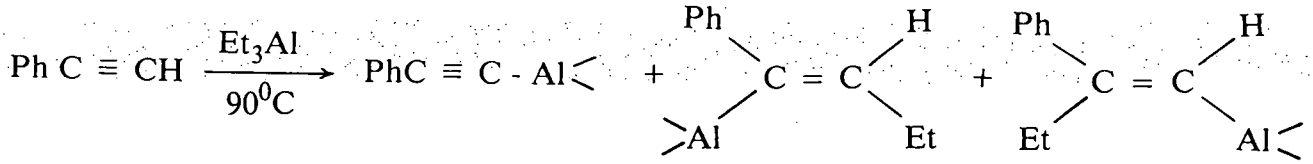
وكما سبق وان ذكرنا فانه نظراً للقطبية العالية نسبياً للرابطة بين الكربون والألومنيوم فان مركبات الألومنيوم العضوية الناتجة، سواءً من اضافة الكربون والألومنيوم أو الهيدريد والألومنيوم الى الرابطة الثنائية أو الثلاثية، تتفاعل مع كثير من الالكتروفيلات لينتج العديد من المركبات العضوية. هذا ويمكن تنشيط الرابطة بين الكربون والألومنيوم وجعلها أكثر استقطاباً بتحويل الآلين الى ألومينيت، وبالتالي تصبح الرابطة أكثر نشاطاً تجاه التفاعلات المختلفة مع الالكتروفيلات المتوسطة النشاط.

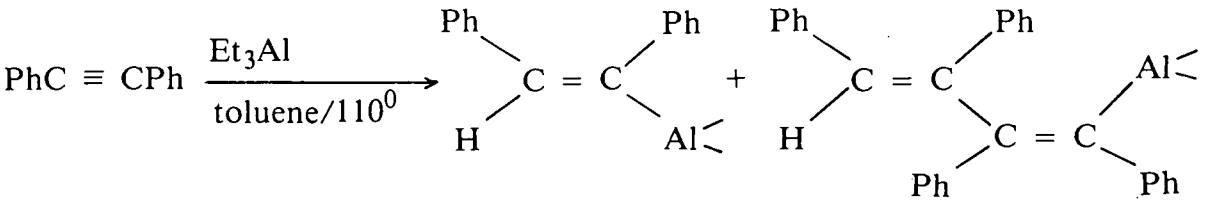



i-Bu2AlH/Δ
Al
Δ
CH2Al
H3O+
CH3

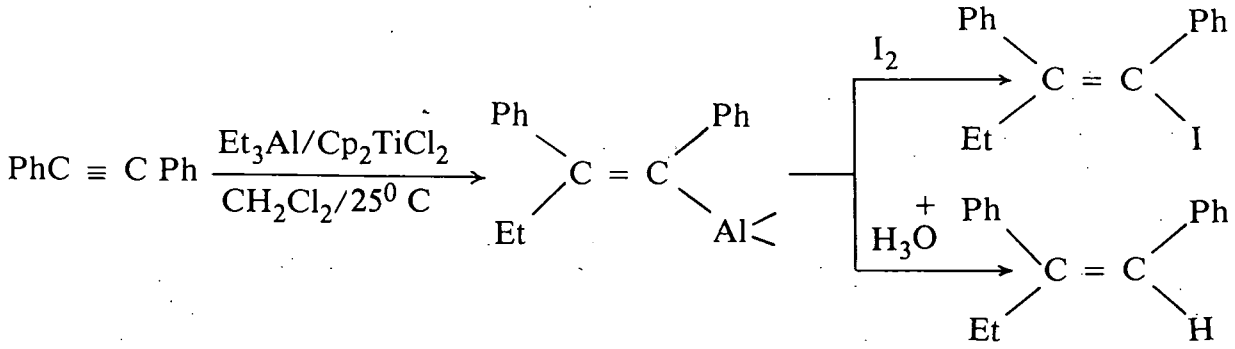

R C ≡ CH
i-Bu2AlH
hexane/68°
Vinylalane
H3 O+
CH3 Li
Br2
NBS أو
Vinylaluminate


1.CO2
2.H3O+
1. HCOH
2. H3O+
RCOCl
R-I
1.CH2 - CH2
O
2.H3O+

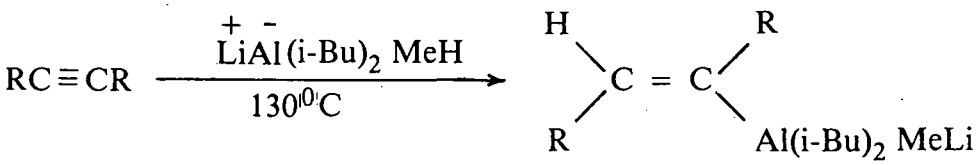

Ph C ≡ CH
Et3Al
90°C
PhC ≡ C - Al
Ph
Et
Al

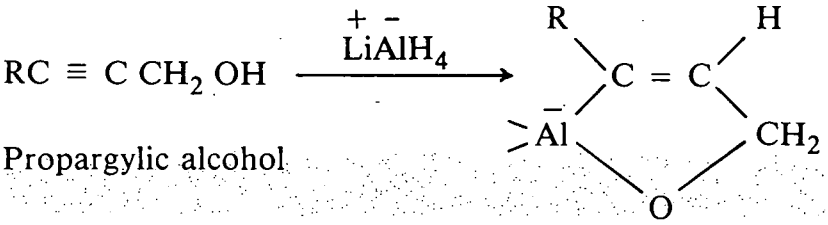


ناتج رئيسي ناتج جانبي

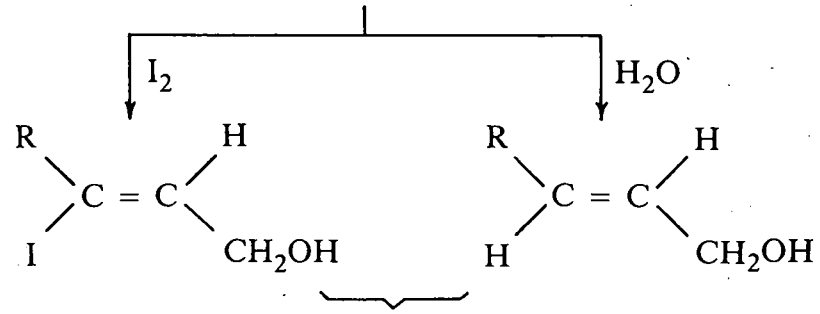


يمكن اضافة الهيدريد والألومنيوم الى الألكاينات ثنائية الاستبدال عن طريق اضافة ترانس باستخدام الألومينيت. أمّا الألكاينات الطرفية فانها مع الألومينيت تعطى الكاينايل ألومينيت.





Propargylic alcohol

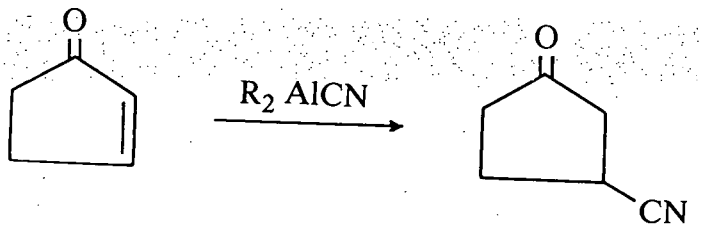


allylic alcohol

$$RC \equiv CH \xrightarrow[60^0C]{\overset{+}{Na}\overset{-}{AlR_3H}} R\,C \equiv C - Al\,Na\,R_3^{\backprime}$$

alkynylaluminates

يمكن اضافة السايانيد الى الفا ــ بيتا كربونيل غير مشبع باستخدام ثنائي ألكيل سيانو آلين.



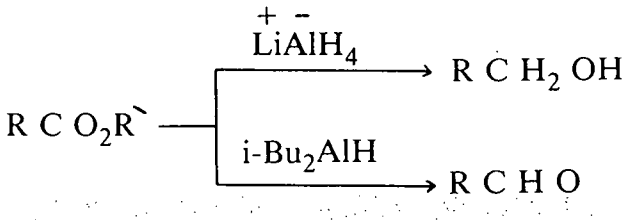
تقوم كل من الألينات (الكتروفيلات) والألومينات (نيكليوفيلات) باختزال الرابطة المضاعفة في مركبات الكربونيل والمركبات المشابهة كما هو الحال بالنسبة للبورينات والبوريتات إلاَّ أن مركبات الألومنيوم بشكل عام أكثر نشاطاً.

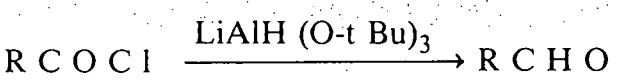
$$R\,C\,O\,R^{\backprime} \xrightarrow{LiAlH_4 \text{ أو } NaBH_4} R\,\underset{\underset{OH}{|}}{C}\,H\,R^{\backprime}$$

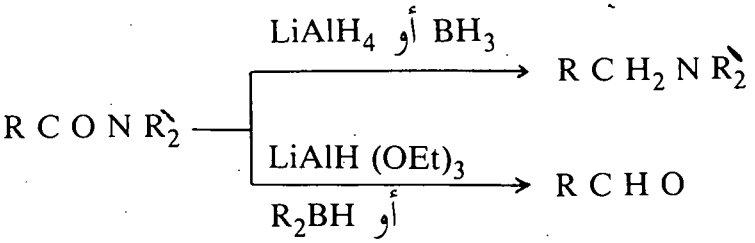
$$CH_3CH = \underset{\underset{O}{\|}}{CHCH} \quad (\alpha\text{-}\beta\text{-unsaturated carbonyl})$$

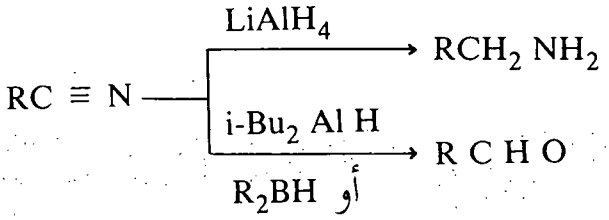
- $\xrightarrow{LiAlH_4}$ $CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,OH$ (اضافة مايكل)
- $\xrightarrow{i\text{-}Bu_2AlH}$ $CH_3CH = CH\,CH_2OH$
- $\xrightarrow{NaBH_4/Alcohol}$ $CH_3\,CH = CH\,CH_2\,OH$

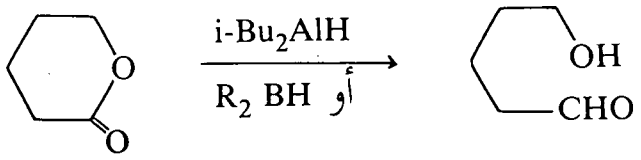
$$RCO_2H \xrightarrow{LiAlH_4 \text{ أو } BH_3} RCH_2\,OH + H_2O$$











Lactone

رابعاً : مركبات السليكون العضوية

يقع السليكون تحت الكربون مباشرة في المجموعة الرابعة في الجدول الدوري للعناصر، لذلك يتوقع أن تظهر مركبات السليكون تشابها في الخواص مع مركبات الكربون. وأوجه الاختلاف بين السليكون والكربون قليلة وترجع الى كبر حجم السليكون واحتمالية توفر مدارات 3d عليه. كما أن السالبية الكهربية للسليكون منخفضة نسبياً (تساوي ١ر٩) مقارنة بالكربون (تساوي ٢ر٥٥). ونظراً للفرق القليل في السالبية الكهربية بينهما فإن السليكون يكون رابطة ضعيفة القطبية مع الكربون، يحمل فيها الكربون جزئياً الشحنة السالبة بينما يحمل السليكون جزئياً الشحنة الموجبة.

ونظراً لإحتمالية توفر مدارات 3d على السليكون فإنه لديه القدره على تثبيت الأنيون على ذرة الكربون المجاورة، أي أن السليكون يثبت الفا ــ كربانيون وذلك راجع الى تداخل مدارات d للسليكون مع p للكربون كما يوضحه التأرجح التالي.

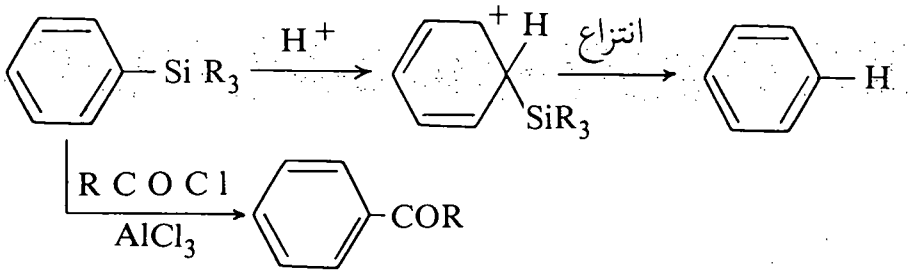
$$RC \equiv C - Si\,Me_3 \longleftrightarrow R\,C^+ = C^- - SiMe_3 \longleftrightarrow R\,C^+ = C = \bar{S}iMe_3$$

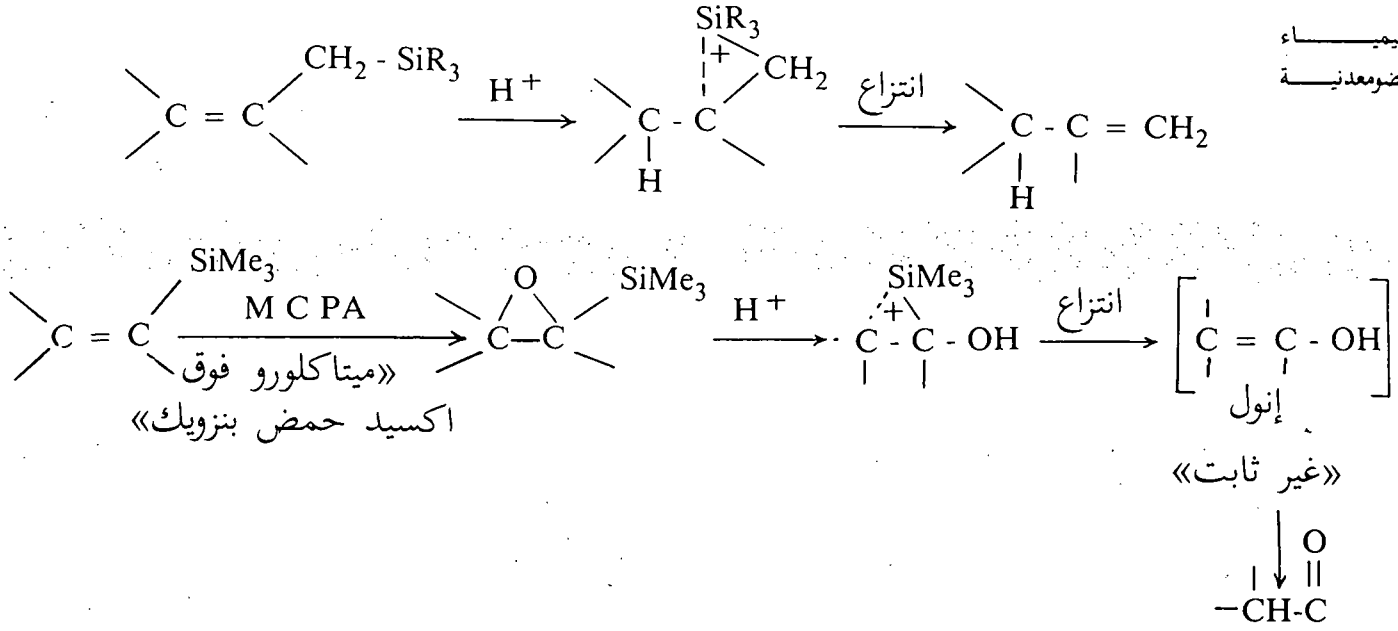
لذلك فإن إرتباط السليكون مثلاً بكربون الرابطة الثلاثية يجعل تفاعل إضافة الألومنيوم والهيدريد وكذلك إضافة الألومنيوم والكربون، خصوصى موضعي Regiospecific بحيث ينضاف الألومنيوم (جزئياً موجب) إلى ذرة كربون الرابطة الثلاثية المرتبطة بالسليكون.

$$R\,C \equiv C - SiMe_3 \xrightarrow[i\text{-}Bu_2AlH]{+\delta\,-\delta} \begin{matrix} R & & SiMe_3 \\ & C = C & \\ H & & Al \end{matrix}$$

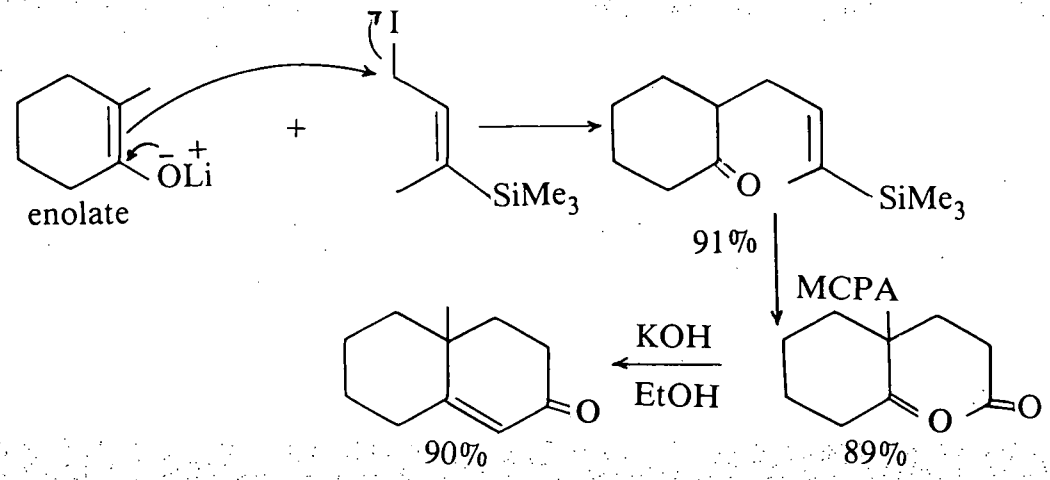
ومن الخصائص الأخرى المميزة للسليكون بالإضافة إلى تثبيته لألفا ــ كربانيون أنه يثبت أيون الكربونيوم في الموقع بيتا ويرجع ذلك إلى تكوين جسر مع السليكون أو نتيجة لتأثير فوق الأزدواج hyperconjugation، لذلك فإن كلاً من فاينل والكاينايل وفينل وأليّل وبنزيل سيالين نشيطة تجاه الالكتروفيلات. فمثلاً يمكن كسر الرابطة بين السليكون و الكربون في هذه المركبات بواسطة غاز الهيدروجين عن طريق إضافة البروتون إلى الرابطة المضاعفة بحيث يتكون بيتا ــ كربونيوم المثبت بواسطة السليكون يلي ذلك إنتزاع مجموعة السليكون. كما يمكن كسر الرابطة السابقة الذكر بأنواع أخرى من الالكتروفيلات.

$$C = C \xrightarrow{H^+} -C\overset{SiMe_3}{\overset{+}{-}}C-H \xrightarrow[(-Me_3SiCl)]{Cl^-} C = C \begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$$



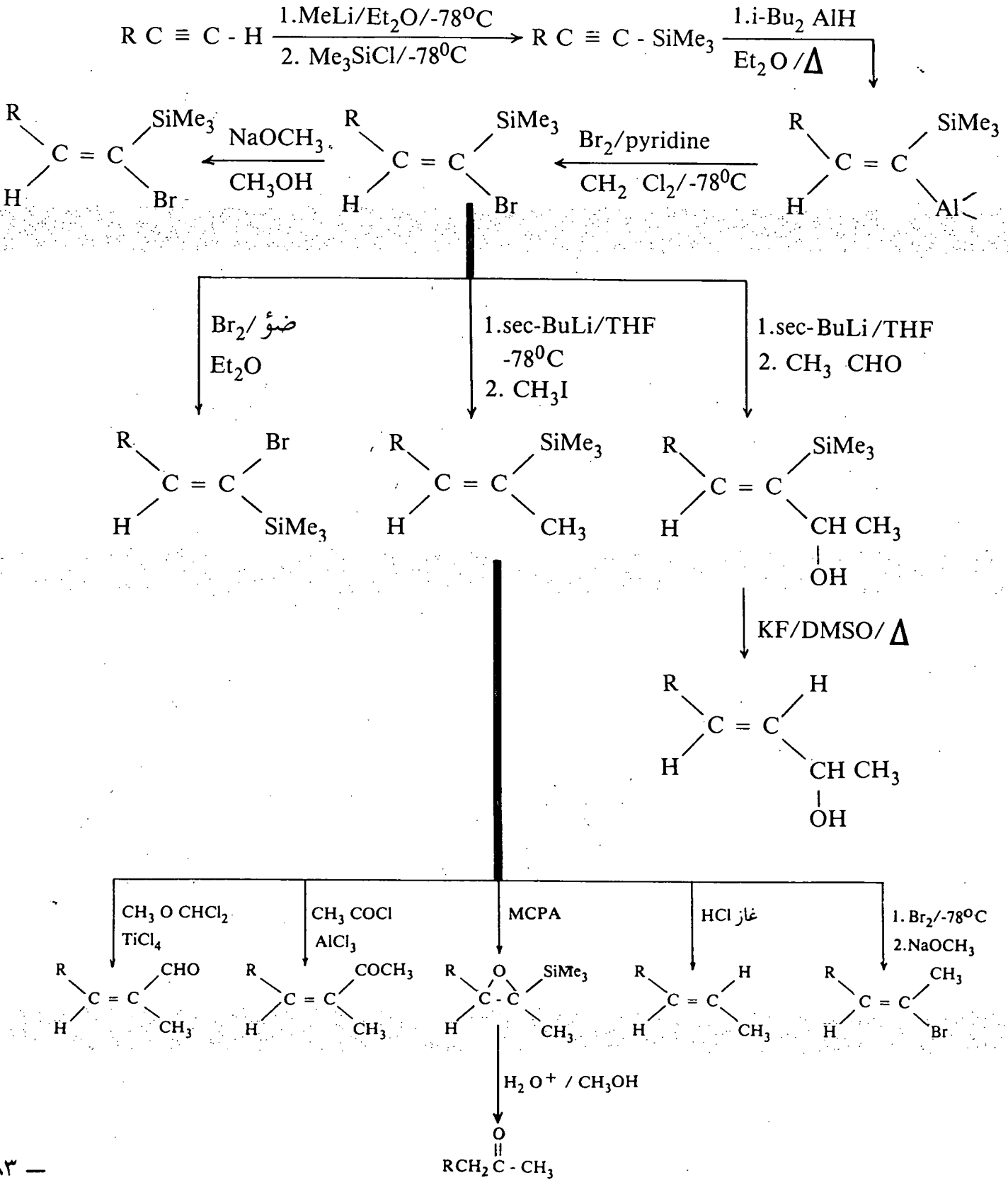


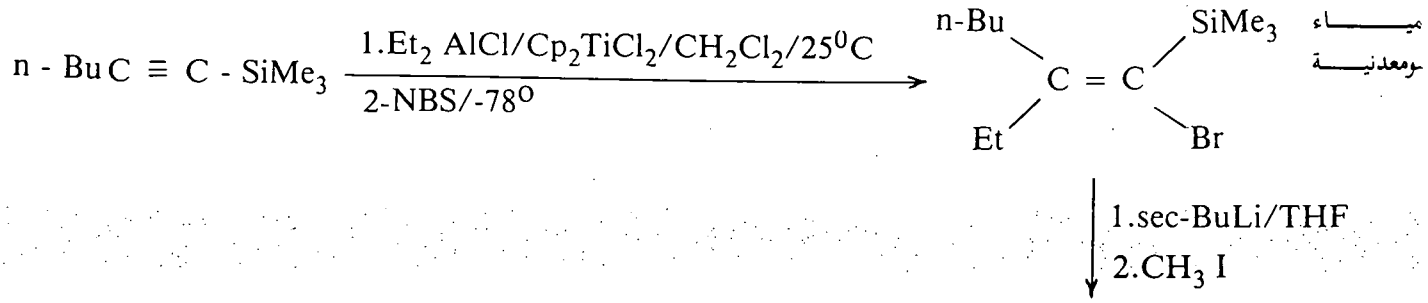
يتضح من المثال الأخير أن مركبات الفاينل سيالين يمكن أن تخدم كمركبات كربونيل وكمثال تطبيقي على هذه الظاهرة نورد تفاعل روبنسن Robinson annelation بإستخدام فاينل سيالين الذي يتم تحويله إلى كيتون كما يلي.

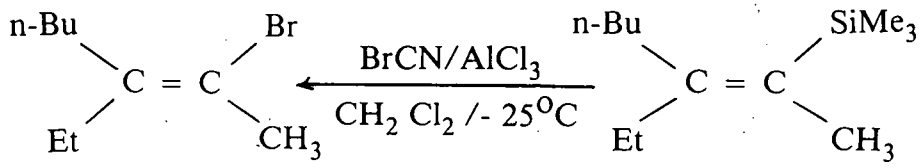


تجدر الإشارة هنا إلى أن مجموعة السليكون توضع بقصد في بعض المركبات لتوجه التفاعل فمثلاً توضع في الألكاينات لكي توجه الألومنيوم إلى المكان المطلوب بسبب خاصية السليكون في تثبيت ألفا ــ كربانيون، ثم بعد ذلك يتم التخلص من مجموعة السليكون بسهولة بعدة طرق سواءً بالالكتروفيلات وذلك إعتماداً على خاصية السليكون في تثبيت بيتا ــ كربونيوم أو بإستعمال النيكليوفيلات مثل الفلورين أو الألكوكسيدات التي تكون روابط قوية مع السليكون وبالتالي تنتزع مجموعة السليكون من الجزيء إلاّ أنه يجب التنويه على أن انتزاع

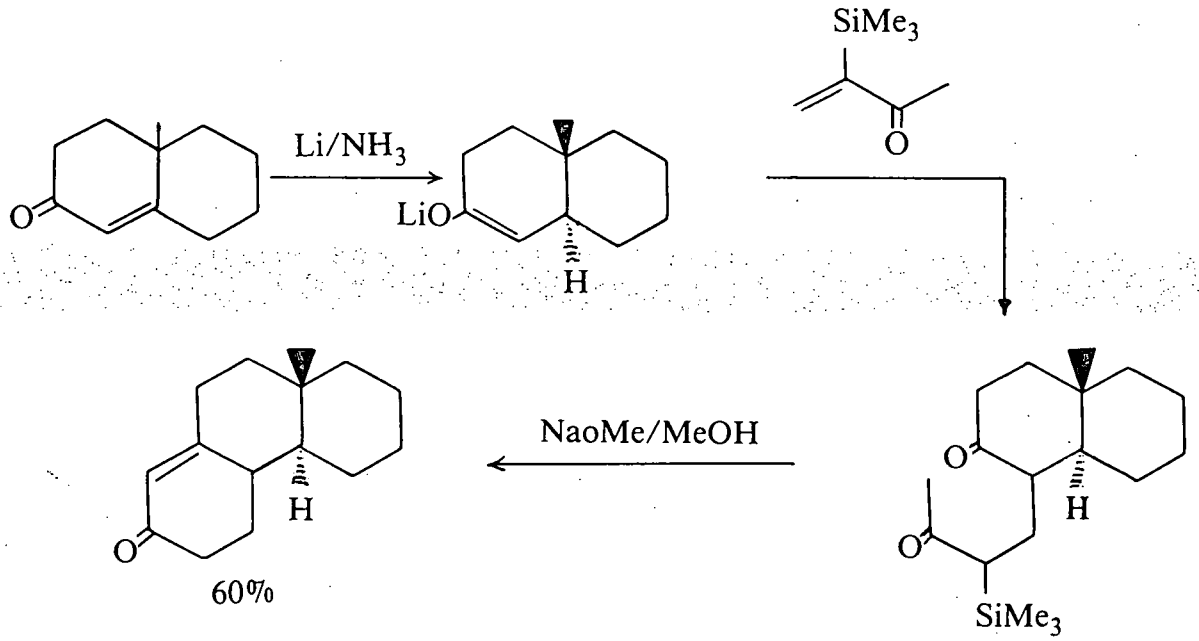
مجموعة السليكون بواسطة النيكليوفيلات لايتم إلاَّ إذا كان الأنيون الناتج بعد الانتزاع ثابت كما هو الحال في الكاينايل سيالين أو فاينل سيالين الذي يحتوى على مجموعة هيدروكسيل في الموقع بيتالكي تثبت الأنيون الناتج بعد الانتزاع.



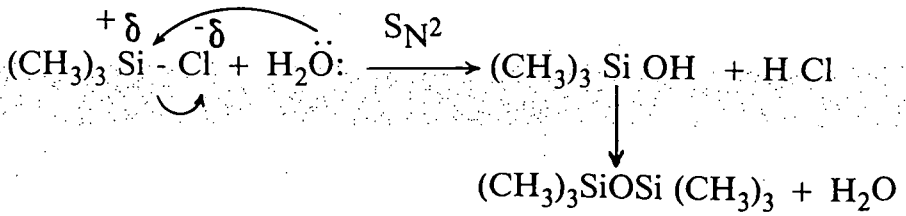




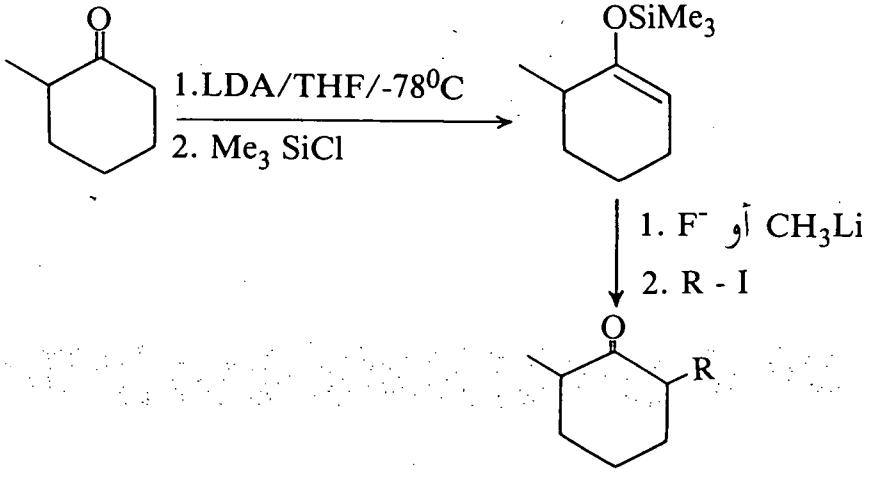
تستخدم أيضاً مجموعة ثلاثي ميثل سايليل في تفاعل روبنسن لتحفيز إضافة مايكل عن طريق تأثير السليكون في تثبيت الكربانيون، كما أن هذه المجموعة تعيق البلمرة للأنيون بسبب كبر حجمها.



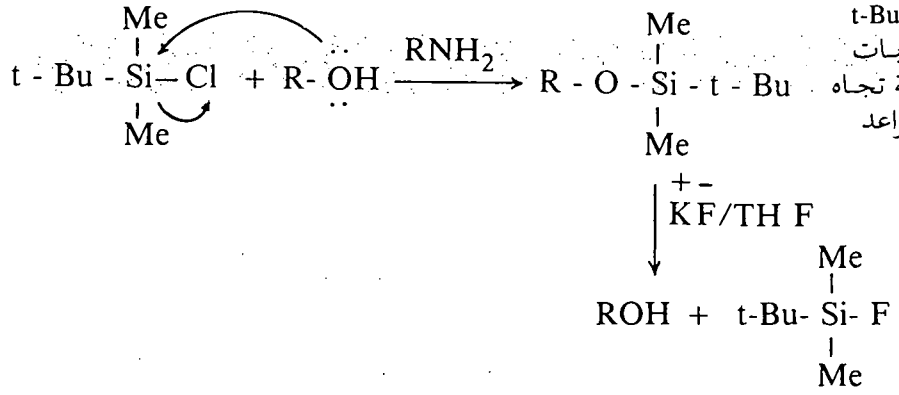
من الاختلافات الرئيسية بين مركبات الكربون ومركبات السليكون العضوية المطابقة، هو سهولة حصول الاستبدال النيكليوفيلي من الدرجة الثانية S_N2 على السليكون. فمثلاً ثلاثي ألكيل سايليل هاليد يحصل له استبدال نيكليوفيلي S_N2 بسهولة بينما مركب الكربون المطابق (R_3CX) أقل نشاطاً تجاه النيكليوفيلات وعادة يحصل له استبدال نيكلوفيلي من الدرجة الأولى S_N1.



لذلك فإن مجموعة ثلاثي ألكيل سايليل تستخدم كمجموعة حماية أفضل من مركبات الكربون المطابقة وذلك لسهولة التخلص منها. فمثلاً تستخدم كمجموعة حماية للإنولات. وتتميز مجموعة الحماية هذه بتثبيتها لأيون الإنولات وبالتالي يمكن تخزينة، كما أنها سهلة الإزاحة وذلك بمعاملة سايليل إنول ايثر المتكون بأيون الفلوريد الذي يرتبط بالسليكون برابطة قوية جداً (١٥٠ كيلو سعر حراري/مول) هذا بالاضافة إلى أنه يوجد طرق أخرى للتخلص من مجموعة الحماية هذه مثل معاملتها بـ ميثل ليثيوم.



كما تستخدم مجموعة ثلاثي ألكيل سايليل لحماية الكحولات.



٤ الفصل الرابع : المركبات العضومعدنية للمعادن الانتقالية

مقدمة

بالرغم من أهمية المركبات العضومعدنية للمعادن الانتقالية كعوامل مساعدة (حافزة) catalysts في الصناعات وفي التحضيرات العضوية، إلاَّ اننا سنتناول هذا الموضوع بشيء من الإختصار وذلك لكونه موضوعاً متشعباً يحتاج إلى مجلدات. فمثلاً تستخدم هذه المركبات كعوامل مساعدة في تصنيع العديد من المنتجات البتروكيميائية مثل استخدام حوافز زيجلر ــ ناتا Ziegler-Natta catalysts المكونة من ألكيلات الألومنيوم مع أملاح التيتينيوم لبلمرة الايثلين ومشتقاته.

$$\underset{\text{ethylene}}{CH_2 = CH_2} \xrightarrow{Et_3Al/Ti\,Cl_3} \underset{\text{Polyethylene}}{(CH_2 - CH_2)_n}$$

وكمثال آخر على إستخدامات مركبات المعادن الانتقالية في الصناعة هي طريقة واكر Wacker process لتحضير مركبات الكربونيل من الأوليفينات بإستخدام كلوريد البلاديوم مع كلوريد النحاسيك كعوامل مساعدة. يستخدم كلوريد النحاسيك في هذه الطريقة لأكسدة البلاديوم المختزل على النحو التالي.

$$CH_2 = CH_2 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow CH_3CHO + Pd + HCl$$

$$Pd + 2\,CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$2CuCl + 1/_2O_2 + 2HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

$$CH_2 = CH_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow CH_3\,CHO$$

خواص المركبات العضومعدنية للعناصر الانتقالية

تختلف مركبات المعادن الانتقالية عن مركبات المعادن الأساسية بكون الأولى لديها ميل للتداخل مع وتنشيط المجاميع التي تحوى أزواج الكترونية حرة مثل أول أكسيد الكربون، أو التي تحوى الكترونات باى مثل الأوليفينات والألكاينات والمركبات غير المشبعة الأخرى. بالإضافة إلى ذلك فإن المعادن الانتقالية لديها القدرة أن تمنح أو تأخذ الكترونات البدل العضوية وبالتالي تستطيع بسهولة تغيير تكافؤها أو حالتها التأكسدية، مما يسَّهل حدوث تفاعل أكسدة وإختزال عكسي. هذا يجعلها تلعب دوراً مهماً في التحضيرات العضوية كعوامل مساعدة، على عكس مركبات معظم المعادن الأساسية التي تدخل عادة في تحضير المركبات العضوية بكميات مكافئة وليست بكميات حافزة (قليلة). وتجدر الإشارة هنا إلى أن ميزة العوامل الحافزة (المساعدة) أنها تستخدم بكميات قليلة ويمكن إعادة تنشيطها على عكس الكميات المكافئة التي تستهلك في التفاعل.

تتميز المعادن الانتقالية بإحتوائها على مدارات d غير الممتلئة بالالكترونات، وحيث أن أكبر عدد من الالكترونات في غلاف التكافؤ الممتليء لعناصر الدورة الرابعة في الجدول الدورى هو ثمانية عشر الكتروناً، أي أن:

$$3d^{10}4s^24p^6 = 18 \text{ electrons}$$

فإن عناصر هذه الدورة تميل بأن يكون لديها ثمانية عشر الكتروناً في مدار التكافؤ لكي تصل إلى الترتيب الالكتروني للغاز الخامل في نفس الدورة، مثلها مثل عناصر الدورة الثانية (المعادن الأساسية) في الجدول الدورى التي تميل بأن يكون لديها ثمانية الكترونات لتصل إلى الترتيب الالكتروني للغاز الخامل في نفس الدورة.

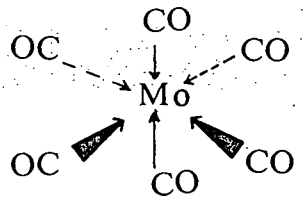
معظم المركبات العضومعدنية للمعادن الانتقالية يحتوى فيها المعدن على ستة عشر أو ثمانية عشر الكتروناً في مدار التكافؤ. ويستفاد من هذه القاعدة (قاعدة ١٦ أو ١٨ الكترون للمعادن الانتقالية) في متابعة وتفسير التفاعلات، حيث أن المعدن يميل إلى تحقيق هذه القاعدة والوصول إلى تركيب الغاز الخامل (١٨ الكترون). وعلى الرغم من أن المعادن الانتقالية عديدة كما هو موضح في الجدول الدوري للعناصر إلاَّ أن المعادن الانتقالية التي تتفق في معظم الحالات مع هذه القاعدة موضحة في الجدول ٤ ــ ١

جدول ٤ ــ ١ المعادن الانتقالية التي تتفق مع القاعدة ١٨/١٦

عدد الالكترونات في الغلاف الالكتروني الخارجي					
٥	٦	٧	٨	٩	١٠
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

يمكن حساب عدد الالكترونات في غلاف التكافؤ للمعادن الانتقالية في مركباتها العضومعدنية بنفس الطريقة المتبعة لحساب الالكترونات في تركيب لويس للمعادن الأساسية، فيما عدا وجود روابط مانحة dative (donor) bonds بصورة أكثر شيوعاً في حالة المركبات العضومعدنية للمعادن الانتقالية. ويكون المعدن هذه الروابط المانحة مع الجزيئات التي تحتوى على زوج الكتروني حر مثل R_3P:، $O = C$: ، R_3N: ، H_2O: ، أو التي تحتوى على روابط باى مثل الرابطة الثنائية والثلاثية. تسمى هذه الجزيئات بـ ليجاند ligand. وتدعى الروابط المانحة بـ سيجما إذا كانت الليجاند تحتوى على زوج الكتروني حر، أما اذا كانت الليجاند مكونة من الرابطة الثنائية أو الثلاثية فإنها تكون روابط مانحة باى.

لو أخذنا مثلاً مركب موليبدينيوم هكساكربونيل، فإنه يمكن حساب عدد الالكترونات في مدار التكافؤ لمعدن الموليبدينيوم كالتالي:



Molybdenum hexacarbonyl

٦ على Mo $(4d^5 5s^1)$

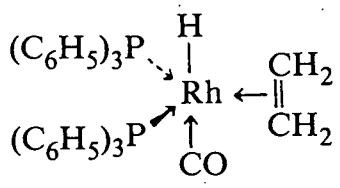
٢ × ٦ = ١٢ من ليجاند أول أكسيد الكربون

المجموع ١٨ الكترون

لذلك يعتبر المركب مشبع

وتجدر الإشارة هنا إلى أن أياً من الكترونات أول أكسيد الكربون CO الإثنى عشر لاتخص معدن الموليبدينيوم، لذلك فإن هذا المعدن في المركب السابق لديه الكتروناته الستة الخاصة به ويعتبر متعادل، فهو لم يمنح ولم يعطي الكترون في رابطة أيونية.

وفي حالة المركب التالي للروديوم الذي يأخذ شحنة متعادلة فإنه يمكن حساب عدد الالكترونات في غلاف التكافؤ للمعدن على النحو التالي.



٩ على الروديوم $(4d^8 5s^1)$

٢ × ٢ = ٤ من ليجاند الفوسفين

٢ من ليجاند أول أكسيد الكربون

٢ من ليجاند رابطة باى للايثيلين

١ من رابطة سيجما العادية بين الروديوم والهيدروجين

المجموع ١٨ الكترون

«لذلك يعتبر المركب مشبع»

أمَّا بالنسبة للحالة التأكسدية Oxidation state للمعدنين السابقين فإنها تعتبر صفر في حالة المركب الأول لمعدن الموليبدينيوم لأن الروابط المانحة لا تغير حالة

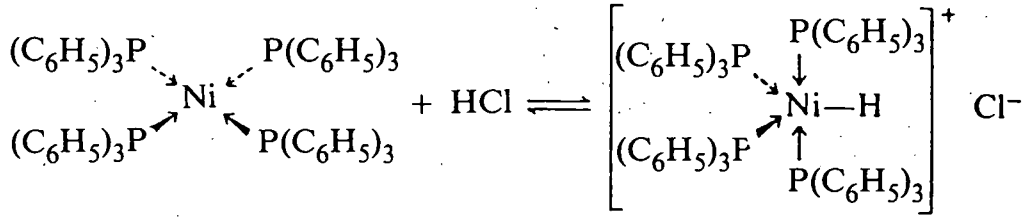
التأكسد للمعدن. هذا وتعتبر الحالة التأكسدية لمعدن الروديوم في المركب الثاني تساوى + ١ وذلك بسبب وجود رابطة سيجما عادية بين الروديوم والهيدروجين. وذلك إستناداً على أن جميع المجاميع التي تستطيع تكوين رابطة سيجما مع المعدن لها سالبية كهربية أعلى من المعدن نفسه، لذلك فإن المعدن يأخذ حالة تأكسد + ١ عن كل رابطة سيجما عادية. وتصبح الحالة التأكسدية للمعدن هي مجموع روابط سيجما العادية مطروحاً منها أي شحنة سالبة على الجزيء ككل أو مجموع عليها أي شحنة موجبة على الجزيء. يجب التنوية هنا على أنه عادة يشار إلى الرابطة المانحة بسهم (←) بينما يشار إلى رابطة سيجما العادية بخط (—).

تفاعلات المركبات العضومعدنية للمعادن الانتقالية.

تخضع هذه المركبات لعدد لا محدود من التفاعلات معظمها يأخذ صبغة صناعية حيث تستخدم كعوامل مساعدة. هذا وسنوجز أهم أنواع هذه التفاعلات.

١ ــ ارتباط وانفصال حموض لويس

تتفاعل بعض المركبات العضومعدنية للمعادن الانتقالية مع حموض لويس وترتبط معها، كما أن الناتج يمكن أن تنفصل منه حموض لويس كما يبينه الاتزان الكيميائي التالي الناتج من معاملة رباعي (ثلاثي فينل فوسفين) نيكل مع حمض الهيدروكلوريك. علماً بأن عدد الكترونات المعدن لايتغير في مثل هذا التفاعل.



tetrakis (triphenylphosphine) nickel

١٨ الكترون «مشبع»

١٨ الكترون «مشبع»

٢ ــ ارتباط وانفصال قاعدة لويس

يعتبر هذا التفاعل من أكثر تفاعلات المركبات العضومعدنية للمعادن الانتقالية شيوعاً. وكمثال على ذلك تفاعل نيكل رباعي كربونيل مع ثلاثي فوسفين. يتكون هذا التفاعل من خطوتين، الأولى انفصال ليجاند أول أكسيد الكربون من النيكل ليعطي المركب الوسطي غير المشبع (١٦ الكترون) . أمَّا الخطوة الثانية فهي عبارة عن تفاعل المركب الوسطى غير المشبع مع ثلاثي فينل فوسفين ليعطى مركب مشبع، وبذلك تتغير عدد الكترونات المعدن بمقدار ± ٢.

$$Ni(CO)_4 \longrightarrow Ni(CO)_3 + :CO$$

nickeltetracarbonyl — nickeltricarbonyl

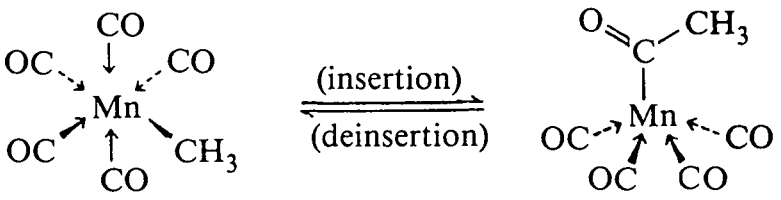
١٨ الكترون (مشبع) — ١٦ الكترون (غير مشبع)

$$Ni(CO)_3 + Ph_3P: \longrightarrow Ph_3P\,Ni(CO)_3$$

١٦ الكترون (غير مشبع) — ١٨ الكترون (مشبع)

٣ ــ الربط والفصل

في بعض الحالات يمكن لليجاند المانحة أن ترتبط برابطة سيجما بالمعدن وبذرة أخرى (تفاعل ربط Insertion) لذلك فإن الكترونات المعدن سوف تنقص بمقدار ٢. وفي التفاعل العكسي (الفصل Deinsertion) فإن الكترونات المعدن سوف تزيد بمقدار ٢. وكمثال على ذلك تحوَّل ميثل منجنيز خماسي كربونيل إلى أسيتيل منجنيز رباعي كربونيل في تفاعل عكسي.

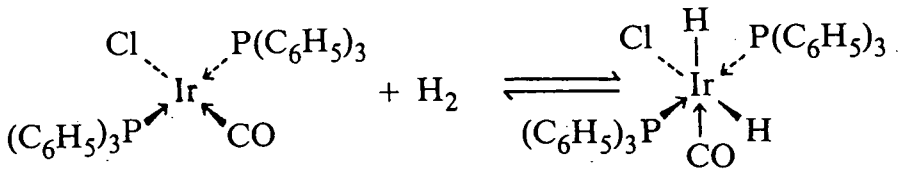


methylmanganese pentacarbonyl — acetylmanganese tetracarbonyl

(١٨ الكترون) — (١٦ الكترون)

٤ ــ الاضافة التأكسدية والانتزاع الاختزالي

يمكن إضافة رابطة سيجما إلى كثير من المعادن الانتقالية في مركباتها العضومعدنية وكمثال على ذلك تفاعل الهيدروجين مع ثلاثي (ثلاثي فينل فوسفين) كلوروايريديوم كربونيل. حيث ينفصل في البداية مجموعة ثلاثي فينل فوسفين لكبر حجمها وبذلك يصبح المركب غير مشبع (١٦الكترون) يلي ذلك الإضافة التأكسدية Oxidative addition للهيدروجين حيث يكوّن المعدن رابطتي سيجما مع ذرتي هيدروجين، وبذلك يصبح عدد الكترونات المعدن ١٨ الكتروناً. يسمى هذا التفاعل إضافة تأكسدية لأن الحالة التأكسدية للمعدن تغيرت من + ١ إلى + ٣.



١٦ الكترون ١٨ الكترون

أماً التفاعل العكسي الذي ينتج عنه انفصال جزيء هيدروجين فإنه يسمى انتزاع اختزالي reductive elimination ، لأن الحالة التأكسدية للمعدن تغّيرت من + ٣ إلى + ١ أي أنه حصل إختزال. هنا يجب التنويه إلى الفرق بين تغّير عدد الالكترونات وبين تغّير الحالة التأكسدية، حيث أن الأخيرة تعتمد على تغّير روابط سيجما العادية أمّا عدد الالكترونات فإنه يعتمد على تغّير روابط سيجما العادية والمانحة.

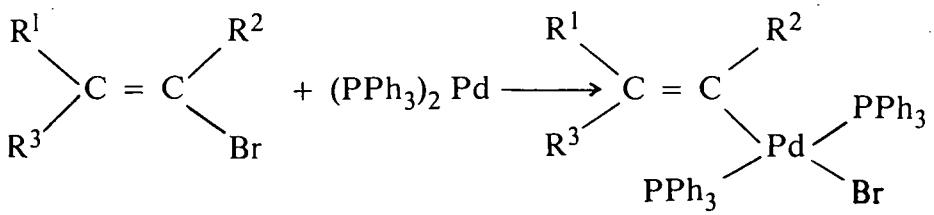
ولعّل ابرز مثال تطبيقي على استخدام الإضافة التأكسدية والإنتزاع الاختزالي هو تفاعل ربط ذرتي الكربون بإستخدام مركبات البلاديوم (صفر) أو النيكل (صفر) كعوامل مساعدة. فمثلاً هاليدات الفينل والفاينل تعتبر خاملة تجاه الاستبدال النيكليوفيلي، ولكنها تكون أكثر نشاطاً من هاليدات الألكيل في حالة استخدام مركبات المعادن الانتقالية كعوامل مساعدة، حيث أنها تتفاعل بسهولة عن طريق الأكسدة الاضافية مع معقد البلايوم (صفر) مثل رباعي (ثلاثي فينل فوسفين)

بلاديوم. ويتم هذا التفاعل في خطوتين الأولى عبارة عن تحوّل مركب البلاديوم المشبع إلى غير المشبع وذلك بإنفصال مجموعتي فوسفين في محلول التفاعل. أمّا الخطوة الثانية فتشمل تفاعل أكسدة اضافية بين مركب البلاديوم غير المشبع وهاليد الفينل أو الفاينل.

$$(PPh_3)_4\ Pd \longrightarrow (PPh_3)_2\,Pd + 2\ PPh_3$$

Tetrakis (Triphenylphosphine)-

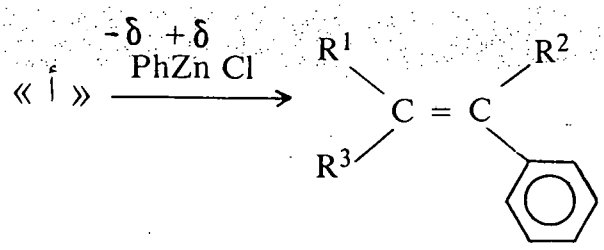
Palladium



معقد البلاديوم (+٢)

(أ)

يلي ذلك تفاعل معقد البلاديوم الناتج (أ) مع المركبات العضومعدنية للألومنيوم أو الزنك وفي بعض الأحيان مع المركبات العضومعدنية للزركونيوم أو المغنسيوم أو الليثيوم. هذا التفاعل الأخير يتم عن طريق الاستبدال النيكليوفيلي ليعطي ربط بين ذرتي الكربون مع حدوث انتزاع اختزالي للبلاديوم حيث يتحول إلى بلاديوم صفر بدلاً من بلاديوم + ٢.



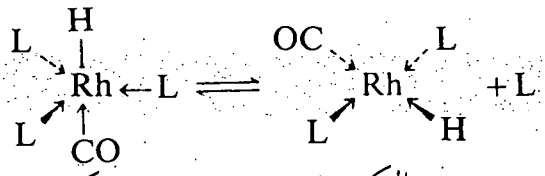
لهذا النوع من التفاعلات تطبيقات عديدة لتحضير أوليفينات ذات نشاط حيوى وتحتوى على أربع مجاميع بديلة. سوف نتناول هذه التطبيقات بإختصار

وذلك بعد شرح مثال يوضح ميكانية استخدام المركبات العضومعدنية للمعادن الانتقالية كعوامل مساعدة. وكمثال على ذلك، هدرجة الألكينات بإستخدام العامل المساعد ثلاثي (ثلاثي فينل فوسفين) كربونيل روديوم هيدريد.

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{(PPh_3)_3\ Rh\ HCO} CH_3\ CH_3$$

يمكن توضيح ميكانية التفاعل السابق على النحو التالي.

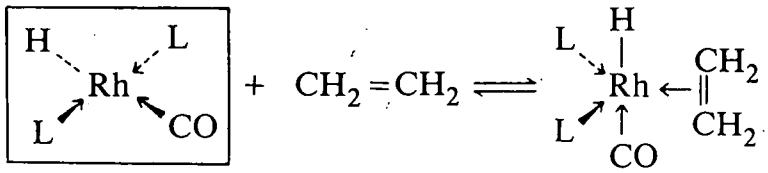
١ ــ انفصال قاعدة لويس.



١٨ الكترون ١٦ الكترون

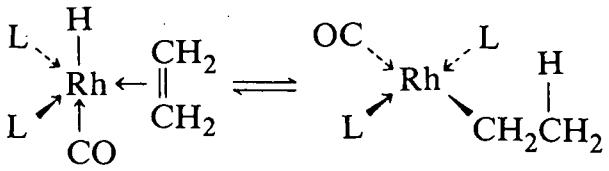
$L \equiv PPh_3$

٢ ــ ارتباط قاعدة لويس.



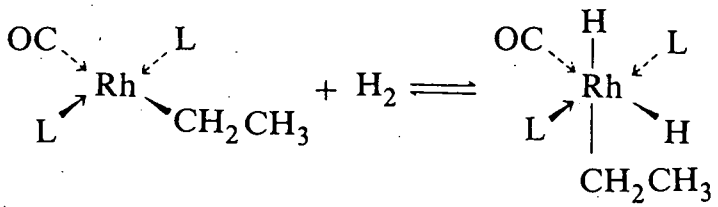
١٦ الكترون ١٨ الكترون

٣ ــ الربط.



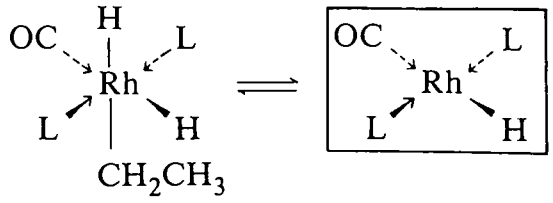
١٨ الكترون ١٦ الكترون

٤ ــ اضافة تأكسدية.



١٦ الكترون ١٨ الكترون

٥ ــ انتزاع اختزالي.



١٨ الكترون ١٦ الكترون

يتضح من الخطوات السابقة أن ناتج الخطوة الخامسة هو الالكان والعامل المساعد النشيط (غير المشبع) الذي بدوره سيرتبط مع جزيء ايثلين كما في الخطوة الثانية وهكذا تتكرر الخطوات ٢ إلى ٥ حتى ينتهي التفاعل.

تطبيقات على استخدامات المركبات العضومعدنية في تحضير أوليفينات ذات نشاط حيوي .

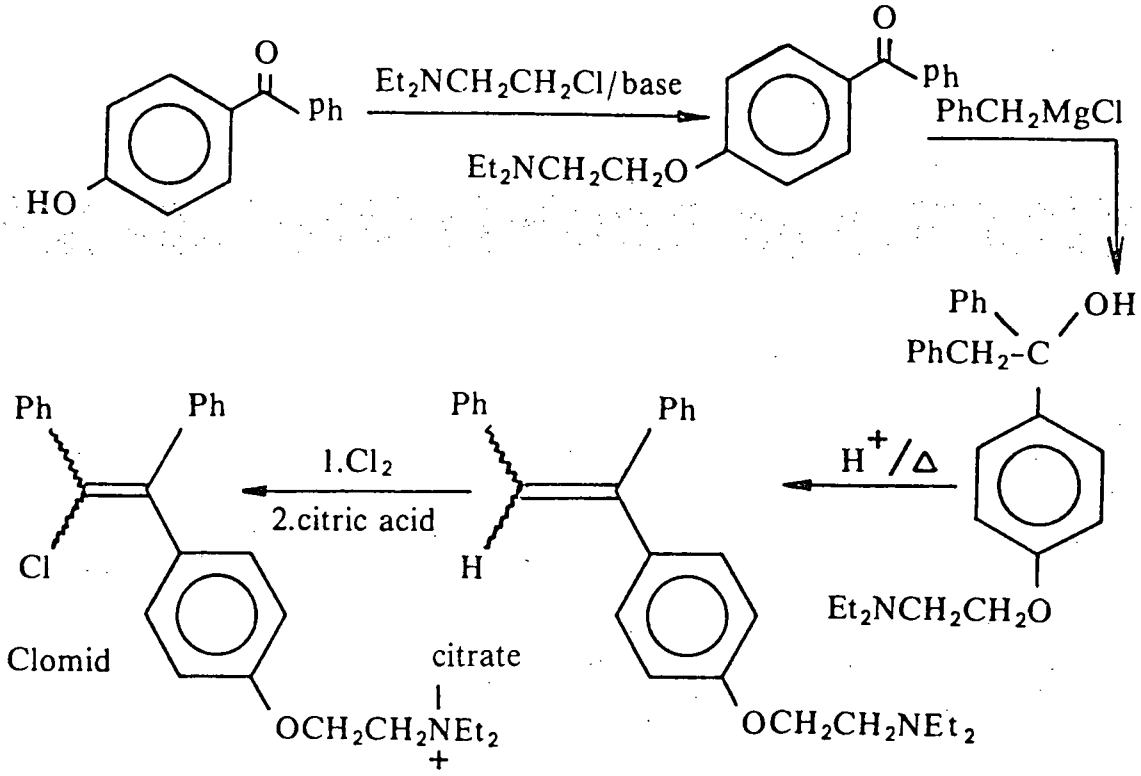
هناك العديد من الاستخدامات المختلفة للمركبات العضـومعدنية في تطوير طرق جديدة لتحضير العديد من المركبات، إلا أننا سوف نقتصر على ذكر بعض هذه التطبيقات في تحضير الأوليفينات ذات النشاط الحيوي والمستبدلة بأربع مجاميع بديلة، وذلك نظراً لأهمية هذه المركبات في مجال الطب. لعل أبرز هذه الأوليفينات هي كل من كلوميد(*) (يستخدم ضد العقم)، تاموكسفين(*) (يستخدم ضد العقم وكذلك مضاد لسرطان الثدي)، وبروباروسترول(*) (يستخدم في علاج بعض الأمراض الجلدية). سبق وأن تم تحضير هذه المركبات باستخدام تفاعلات مركبات جرينارد مع الكيتونات.إلا أنه حديثاً تم تطوير طرق جديدة لتحضير هذه المركبات باستخدام مركبات الألومنيوم العضوية في وجود البلاديوم (صفر) كعامل مساعد.

أولاً : تحضير كلوميد :

يمكن تحضير كلوميد عن طريق تفاعل مركب جرينارد مع مشتق البنزوفينون يلي ذلك انتزاع الماء ثم كلورة الأوليفين الناتج ليعطي كلوموفين والذي يعامل بحمض الستريك ليعطي كلوميد (ملح كلوموفين).

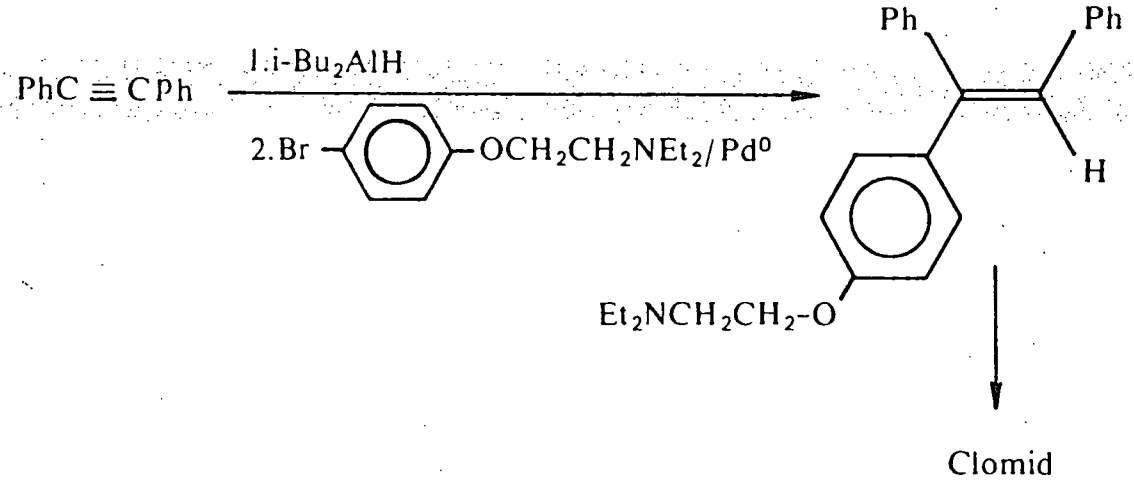
(*) المذكور عبارة عن الأسماء التجارية لهذه المركبات ولمعرفة المزيد عن استخداماتها وطرق تحضيرها يرجع إلى :

M.I. Al-Hassan, The Utility of Palladium - Catalyzed Cross-Coupling in the Synthesis of Substituted Olefins, J. Organomet. Chem. (1988).



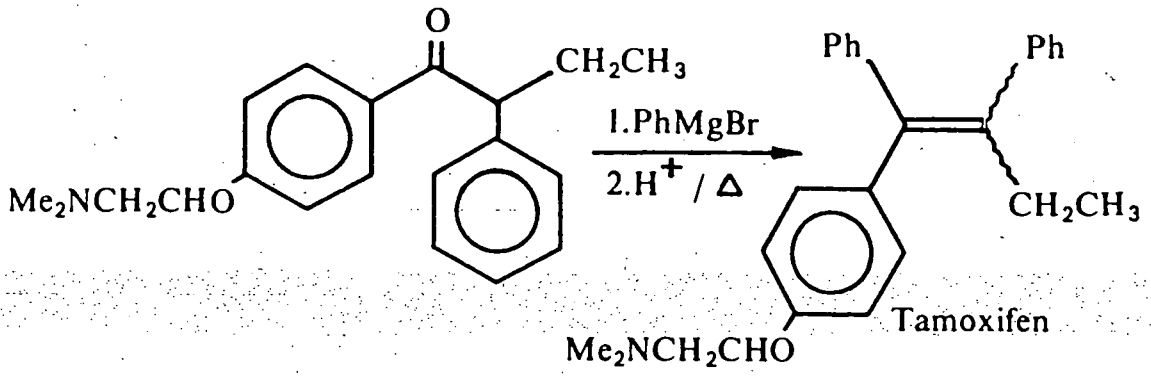
(خليط من سيس وترانس) (خليط من سيس وترانس)

إلا أنه حديثاً تم تطوير طريقة جديدة لتحضير كلوميد عن طريق إضافة الهيدريد والألومنيوم إلى ثنائي فينل أسيتلين يلي ذلك استبدال الألومنيوم بواسطة ٤ — [٢ — (ثنائي ايثل أمينو) ايثوكسي] فينل بروميد عن طريق استخدام البلاديوم كعامل مساعد. المركب الناتج يعامل بالكلور ثم بحمض الستريك كما سبق.



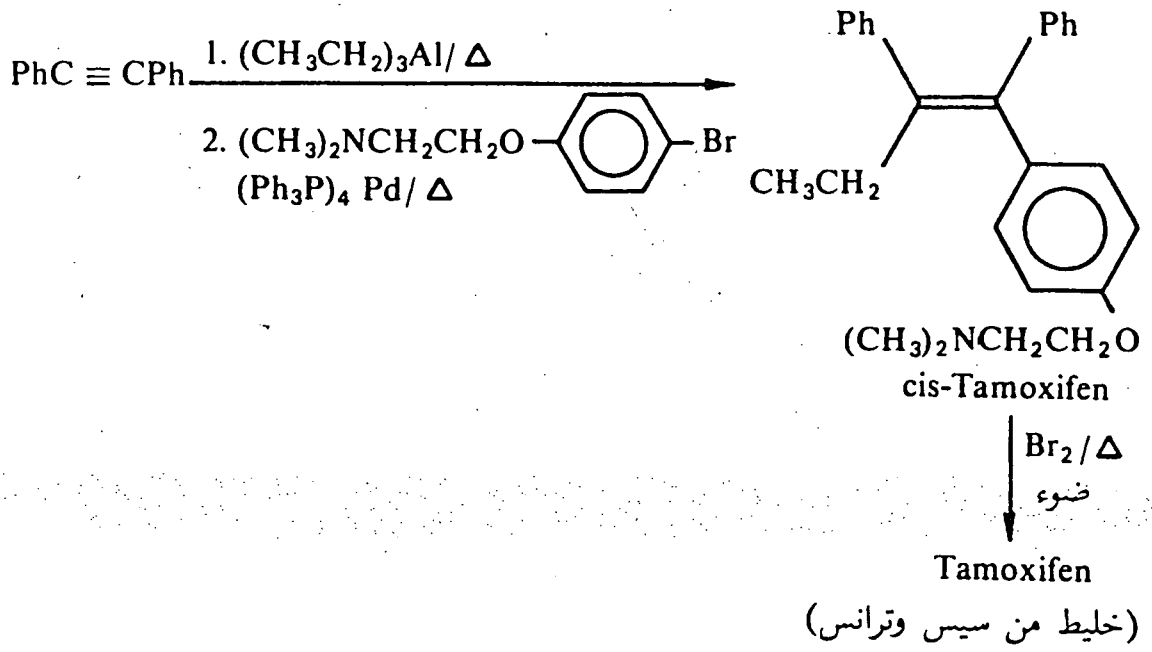
ثانياً : تحضير تاموكسفين :

يمكن تحضيره عن طريق تفاعل مركب جرينارد مع مجموعة الكربونيل للمركب الموضح بالمعادلة التالية :



(خليط من سيس وترانس)

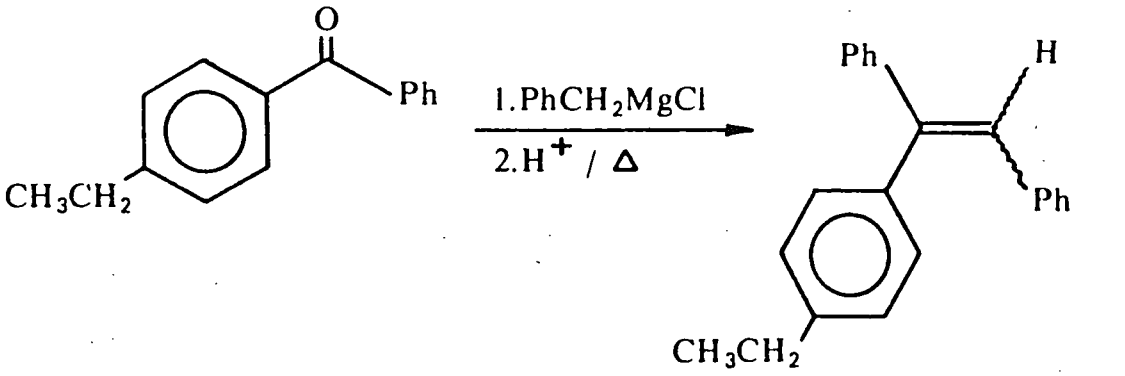
وقد تم تطوير طريقة جديدة لتحضير تاموكسفين عن طريق إضافة الألومنيوم والكربون إلى ثنائي فينل أسيتيلين يلي ذلك استبدال الألومنيوم بواسطة ٤ ــ [٢ ــ (ثنائي ميثل أمينو) أيثوكسي] فينل بروميد عن طريق استخدام البلاديوم كعامل مساعد. يمكن تحويل سيس ــ تاموكسفين الناتج (ليس له نشاط حيوي) إلى ترانس ــ تاموكسفين (مركب فعّال حيوياً) بعدة طرق مثل معاملة سيس ــ تاموكسفين بكمية قليلة جداً من البروم في وجود الضوء والحرارة.

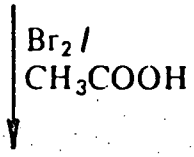


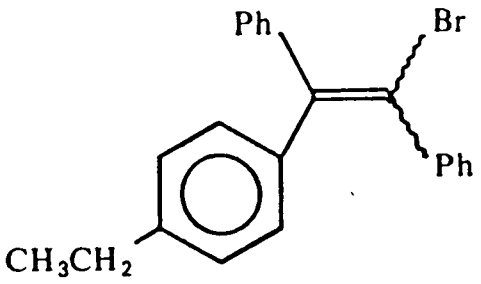
(خليط من سيس وترانس)

ثالثاً : تحضير بروبارسترول :

يمكن تحضيره عن طريق تفاعل مركب جرينارد مع مشتق البنزوفينون يلي ذلك انتزاع الماء ثم برومة الأوليفين الناتج ليعطي بروبارسترول..



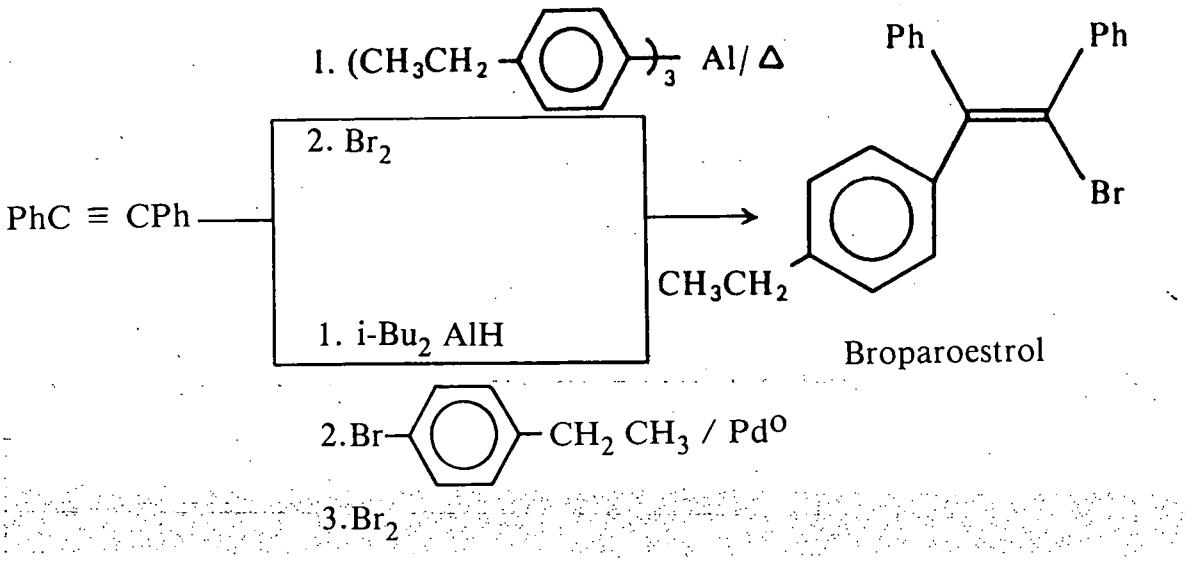




Broparoestrol

(خليط من سيس وترانس)

هذا، وقد أمكن تطوير طريقة جديدة لتحضيره عن طريق إضافة الكربون والألومنيوم إلى ثنائي فينل أسيتيلين يلي ذلك استبدال الألومنيوم بواسطة البروم. أو عن طريق إضافة الهيدريد والألومنيوم إلى ثنائي فينل اسيتلين، يلي ذلك استبدال الألومنيوم بواسطة بار ـــ ايثل بروموبنزين عن طريق استخدام البلاديوم (صفر) كعامل مساعد ثم معاملة الناتج بالبروم.

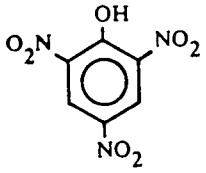
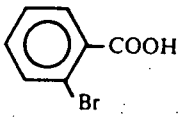
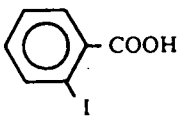
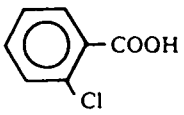
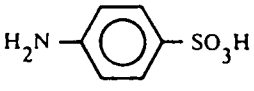
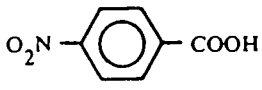
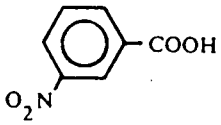


Broparoestrol

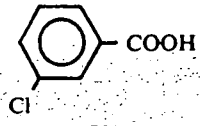
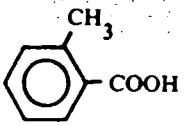
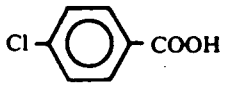
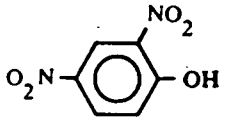
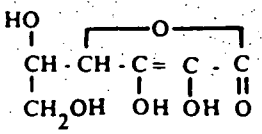
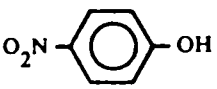
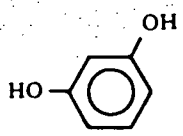
ملحق (١)

قيمة pK_a لبعض المركبات العضوية عند درجة حرارة ٢٥°م

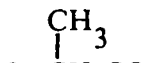
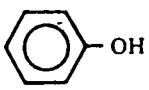
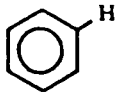
(pK_a للماء = ١٥ر٧)

اسم المركب	الصيغـة	قيمة pK_a
ثلاثي فلورو حمض الخل	CF_3COOH	٠ر٢
حمض بيكريك		٠ر٢٥
ارثو برومو حمض بنزويك		٢ر٨٤
ارثوا يودو حمض بنزويك		٢ر٨٥
كلورو حمض الخل	$ClCH_2COOH$	٢ر٨٥
ارثو كلورو حمض بنزويك		٢ر٩٢
ايودو حمض الخل	ICH_2COOH	٣ر١٢
حمض سلفانيليك		٣ر٢٣
بارانيترو حمض بنزويك		٣ر٤١
ميتانيترو حمض بنزويك		٣ر٤٧

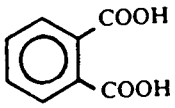
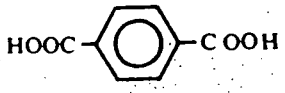
تابع ملحق (١)

اسم المركب	الصيغة	قيمة pK_a
ميتا كلورو حمض بنزويك		٣ر٨٢
حمض ارثو تولويك		٣ر٩١
بارا كلورو حمض بنزويك		٣ر٩٨
٤،٢ ــ ثنائي نيتروفينول		٤ر٠٩
حمض اسكوربيك		٤ر١٠
حمض بنزويك	C_6H_5COOH	٤ر١٩
حمض الخل	$CH_3\ COOH$	٤ر٧٤
حمض بروبيونيك	CH_3CH_2COOH	٤ر٨٧
بارانيتروفينول		٧ر١٥
جلايسين	$H_2N - CH_2COOH$	٩ر٧٨
ريزورسينول		٩ر٨١

تابع ملحق (١)

اسم المركب	الصيغـة	قيمة pK_a
الآنين		٩٫٨٧
فينول		١٠٫٠٠
ثلاثي فلورو حمض بروبيونيك	CF_3CH_2COOH	١٢٫٤
ميثانول	CH_3OH	١٥٫٥
إيثانول	CH_3CH_2OH	١٥٫٩
كحول بيوتيل ثالثي	$(CH_3)_3\ COH$	١٨٫٠
سيكلو بنتادايئين		١٨٫٠
أسيتون	CH_3COCH_3	٢٠٫٠
إيثل اسيتات	$CH_3COOCH_2CH_3$	٢٥٫٠
اسيتونيترايل	$CH_3C \equiv N$	٢٥٫٠
اسيتيلين	$HC \equiv CH$	٢٥٫٠
إيثل أمين	$CH_3CH_2NH_2$	٣٥٫٠
بنـــزين		٤٣٫٠
إيثيلين	$H_2C = CH_2$	٤٤٫٠
ميثان	CH_4	٤٩٫٠
إيثان	CH_3CH_3	٥٠٫٠

تابع ملحق (١)

اسم المركب	الصيغة	قيمة pK_a
حمض اكساليك	HOOC - COOH	١ر٢٣ (٤ر١٩)
حمض مالونيك	HOOC - CH_2 - COOH	٢ر٨٣ (٥ر٦٩)
حمض ارثوفثاليك		٢ر٨٩ (٤ر٣٤)
حمض الطرطريك	HOOC CH-CH-COOH HO OH	٢ر٩٨ (٤ر٣٤)
حمض ميزو طرطريك	« « «	٣ر٢٢ (٤ر٨٢)
حمض بارافثاليك		٣ر٥١ (٤ر٨٢)
حمض سكسينيك	HOOC - CH_2CH_2 - COOH	٤ر١٦ (٥ر٦١)

ملحق (٢)

الترتيب الالكتروني لذرات العناصر

رمز العنصر	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	عدد الألكترونات
H	1									1
He	2									2
Li	2	1								3
Be	2	2								4
B	2	2	1							5
C	2	2	2							6
N	2	2	3							7
O	2	2	4							8
F	2	2	5							9
Ne	2	2	6							10
Na	2	2	6	1						11
Mg	2	2	6	2						12
Al	2	2	6	2	1					13
Si	2	2	6	2	2					14
P	2	2	6	2	3					15
S	2	2	6	2	4					16
Cl	2	2	6	2	5					17
Ar	2	2	6	2	6					18
K	2	2	6	2	6		1			19
Ca	2	2	6	2	6		2			20
Sc	2	2	6	2	6	1	2			21
Ti	2	2	6	2	6	2	2			22
V	2	2	6	2	6	3	2			23
Cr	2	2	6	2	6	5	1			24
Mn	2	2	6	2	6	5	2			25
Fe	2	2	6	2	6	6	2			26
CO	2	2	6	2	6	7	2			27
Ni	2	2	6	2	6	8	2			28

تابع ملحق (٢)

رمز العنصر	K	L	M	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	عدد الالكترونات
Cu	2	8	18	1												29
Zn	2	8	18	2												30
Ga	2	8	18	2	1											31
Ge	2	8	18	2	2											32
As	2	8	18	2	3											33
Se	2	8	18	2	4											34
Br	2	8	18	2	5											35
Kr	2	8	18	2	6											36
Rb	2	8	18	2	6			1								37
Sr	2	8	18	2	6			2								38
Y	2	8	18	2	6	1		2								39
Zr	2	8	18	2	6	2		2								40
Nb	2	8	18	2	6	4		1								41
Mo	2	8	18	2	6	5		1								42
Tc	2	8	18	2	6	6		1								43
Ru	2	8	18	2	6	7		1								44
Rh	2	8	18	2	6	8		1								45
Pd	2	8	18	2	6	10										46
Ag	2	8	18	2	6	10		1								47
Cd	2	8	18	2	6	10		2								48
In	2	8	18	2	6	10		2	1							49
Sn	2	8	18	2	6	10		2	2							50
Sb	2	8	18	2	6	10		2	3							51
Te	2	8	18	2	6	10		2	4							52
I	2	8	18	2	6	10		2	5							53
Xe	2	8	18	2	6	10		2	6							54
Cs	2	8	18	2	6	10		2	6				1			55
Ba	2	8	18	2	6	10		2	6				2			56
La	2	8	18	2	6	10		2	6	1			2			57
Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6				2			58
Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6				2			59
Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6				2			60
Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6				2			61
Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6				2			62

تابع ملحق (٢)

رمز العنصر	K	L	M	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	7s	عدد الالكترونات
Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6				2				63
Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1			2				64
Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6				2				65
Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6				2				66
Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6				2				67
Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6				2				68
Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6				2				69
Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6				2				70
Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1			2				71
Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2			2				72
Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3			2				73
W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4			2				74
Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5			2				75
Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6			2				76
Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7			2				77
Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9			1				78
Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			1				79
Hg	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2				80
Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	1			81
Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	2			82
Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	3			83
Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	4			84
At	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	5			85
Rn	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6			86
Fr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6		1	87
Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6		2	88
Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6	1	2	89
Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6	2	2	90

تابع ملحق (٢)

رمز العنصر	K	L	M	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	7s	عدد الالكترونات
a	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2	6	1	2	91
J	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		3	2	6	1	2	92
Jp	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		5	2	6		2	93
'u	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		6	2	6		2	94
\m	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		7	2	6		2	95
Cm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		7	2	6	1	2	96.
Bk	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		8	2	6	1	2	97.
Cf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		10	2	6		2	98.
Es	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		11	2	6		2	99.
Fm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		12	2	6		2	100
Md	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		13	2	6		2	101
No	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		14	2	6		2	102
Lr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		14	2	6	1	2	103
Unq	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		14	2	6	2	2	104
Unp	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		14	2	6	3	2	105
Unh	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		14	2	6	4	2	106

ملحق (٣)

n	نظامي (عادي) normal
t	ثالثي tertiary
sec	ثانوي secondary
Atm.	ضغط جوي atmosphere
hr.	ساعة hour
Δ	حرارة heat
^0C	درجة حرارة مئوية
aq	مائي aqueous
dil.	مخفف diluted
conc.	مركّز concentrated
Ac	أسيتيل CH_3CO-
Ts	بارا ــ تولوئين سلفونيل P - $CH_3C_6H_4SO_2$-
TMS	رباعي ميثل سيالين $(CH_3)_4Si$
THF	رباعي هيدروفيوران
Bz	بنزيل Benzyl
Me	ميثل CH_3-
Et	ايثل CH_3CH_2-
i-pr	ايزوبروبيل $(CH_3)_2CH$-
n-Bu	عـ ــ بيوتيل $CH_3CH_2CH_2CH_2$-
t-Bu	ثالثي بيوتيل $(CH_3)_3$ -C-
R	مجموعة ألكيل
Ar	مجموعة أريل
Ph	فينل C_6H_5-
X	هالوجين I, Br, Cl, F
LDA	ليثيوم ثنائي أيزوبروبيل أميد $[(CH_3)_2 CH]_2 NLi$

المراجـــع

أولاً : العربية

١ ــ محمد الحسن، حسن الحازمي، **أسس الكيمياء العضوية**، مكتبة الخريجي الرياض، ١٤٠٦هـ.

٢ ــ حسن الحازمي، محمد الحسن، **الكيمياء العضوية**، مكتبة الخريجي، الرياض، ١٤٠٦هـ.

٣ ــ محمد الحسن، **الصناعات الكيميائية ومستقبلها في المملكة**، دار القاموس للنشر والتوزيع، الرياض، ١٤٠٥هـ.

٤ ــ محمد الحسن، **الأسلحة الكيميائية والجرثومية والنووية**، دار القاموس للنشر والتوزيع، الرياض، ١٤٠٦هـ.

٥ ــ محمد الحسن، حمد اللحيدان، سالم الذياب، **المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية**، جامعة الملك سعود، الرياض، ١٤٠٧هـ.

٦ ــ محمد الحسن، سالم الذياب، حمد اللحيدان، **الكيمياء العضوية الأروماتية**، جامعة الملك سعود، الرياض، ١٤٠٨هـ.

٧ ــ ت. جراهام سولومونز، ترجمة عادل جرار، **الكيمياء العضوية**، دار جون وايلي وأولاده، نيويورك، ١٩٨٠م.

ثانياً: الأجنبية

1. M.I. AL- Hassan, The Utility of Bromovinylsilane in Organic Synthesis. (Ph. D. Dissertation, Univ. of California, Davis, 1982).
2. M.I. Al - Hassan, G. McGarvey and R.B. Miller, A Single Synthon for Both the Carbonyl Anion and Cation, Synth. Commun.13, 696 (1983).
3. M.I. Al- Hassan and R.B. Miller, A Single Synthon for the (E)- β -Formylvinyl Anion and Cation, Tetrahedron Lett., 2055 (1983).
4. M.I. Al- Hassan and R.B. Miller, Stereospecific Synthesis of Hydroxyl Differentiated (E)- and (Z)- 1,4- Enediols, J.Org. Chem., 48, 4113 (1983).

5. M.I. Al-Hassan and R.B. Miller, A Highly Stereoselective Synthesis of 1-Halo-1-(Trimethylsilyl)-2,2-dialkyl Olefins, J.Org.Chem., 49, 725 (1984).

6. M.I.Al-Hassan and R.B. Miller, A Stereospecific Synthesis of Z-Tamoxifen via Carbometallation of Alkynylsilanes, J.Org. Chem., 50, 2121 (1985).

7 M.I.Al-Hassan, Carboalumination of Alkynes-Synthesis of Substituted Olefins, J.Coll. Sci., KSU, 16, 243 (1985).

8. M.I. Al-Hassan and R.B. Miller,A Highly Stereoselective Synthesis of Tetrasubstituted Olefins via Carbometallation of Alkynylsilanes, (sent for Publication).

9. M.I.Al-Hassan, Synthesis of Highly Substituted, Sterically Hindered Olefins Via C-C Coupling Using pd° as Catalyst, J.Coll. Sci., KSU, 18, 103 (1987).

10. M.I. Al-Hassan, Stereospecific Oxidation Of Allylic Alcohols, Gazzetta Chimica Italian, 115,441 (1985).

11. M.I. Al-Hassan, Synthesis of 1,1-Dihalo-2,2-Dialkyl Olefins, J.Chem. Soc. Pak. (1986).

12. M.I.Al-Hassan, Hydroalumination of Diphenylacetylene, Synthetic Commun., 16, 353 (1986).

13. M.I. Al-Hassan and R.B.Miller, Cleavage of Vinyl Carbon-Silicon Bonds in β-trimethylsilyl Allylic Alcohols, (In Press).

14. M.I.Al-Hassan and R.B.Miller, A Highly Stereoselective Synthesis of β-mono- and β,β-Disubstituted Acroleins via Vinylsilane Intermediates, (In press).

15. M.I.Al-Hassan, A Single Step Synthesis of Broparestrol, Synthesis (1987).

16. M.I.Al-Hasssan, Synthesis of Broparestrol Using Palladium-Catalyzed Cross-coupling, J. Organomet. Chem. (1987).

17. M.I. Al-Hassan, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Vinylalanes with Aryl Halides, J. Organomet. Chem. (1987).

18. M.I. Al-Hassan, Synthesis of Clomid Using Palladium-Catalyzed Cross-Coupling, J. Org. Chem. (1987).

19. M.I. Al-Hassan, Synthesis of cis and trans Tamoxifen, Synthesis (1987).

20. M.I. Al-Hassan, The Utility of Palladium-Catalyzed Cross-Coupling in the Synthesis of Substituted Olefins, J. Organomet. Chem. (1988).

21. M.I. Al-Hassan, Selective Aromatization of Cyclohexenone, Gazzetta Chemica Italian (1987).

22. M.I. Al-Hassan, Carboalumination of Diphenylacetylene synthetic Commun. (1987).

23. M.I.Al-Hassan, A Single step synthesis of Tamaxifen, J. Org. Chem. (1987).

24. M.I. Al-Hassan, A single step synthesis of Broparestrol (In press).

25. J. Roberts and M. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, W.A. Benjamin Inc., USA, 1964.

26. A. Streitwieser, Jr. and C. Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, Macmillan Publishing Co. Inc., U.S.A., Second edition, 1981.

27. E. Negishi, Organometallics in Organic Synthesis , volume one, John Wiley and Sons, New York, 1980.

28. J. Tsuji, Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes, Sprfinger-Verlag, 1975.

29. E. Colvin, Silicon in Organic Synthesis, Butterworths, 1981.

30. G.D. Stephen, Organotransition Metal Chemistry Applications to Organic Synthesis, Pergamon Press, 1982.

31. B.J. Wakefield , The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, 1974.

الجـــدول

★ العناصر التي تقع على يمين الخط السميك تصنف على أنها لا معادن، والتي تقع على اليسار تصنف على أنها معادن

١أ						٨أ
						هيليـــوم ٢ He — — ٤ر٠
						نيـــون ١٠ Ne — — ٢٠ر٢
						فلـــور ٩ F ٣ر٩٨ ١ ١٩ر٠
						أكســـجين ٨ O ٣ر٤٤ ٢ ١٦ر٠
						نيتـــروجين ٧ N ٣ر٠٤ ٥،٤،٣،٢ ١٤ر٠١
						كربـــون ٦ C ٢ر٥٥ ٤،٢ ١٢ر٠١
						بـــورون ٥ B ٢ر٠٤ ٣ ١٠ر٨
						أرجـــون ١٨ Ar — — ٣٩ر٩٥
						كلـــور ١٧ Cl ٣ر١٦ ٧،٥،٣،١ ٣٥ر٥
						كبـــريت ١٦ S ٢ر٥٨ ٦،٤،٢ ٣٢ر١
						فوسفـــور ١٥ P ٢ر١٩ ٥،٤،٣ ٣١ر٠
						سيليكـــون ١٤ Si ١ر٩٠ ٤ ٢٨ر١
						ألومنيـــوم ١٣ Al ١ر٦١ ٣ ٢٦ر٩٨
						كريبتـــون ٣٦ Kr — — ٨٣ر٨
						بـــروم ٣٥ Br ٢ر٩٦ ٥،١ ٧٩ر٩
						سيلينيـــوم ٣٤ Se ٢ر٥٥ ٦،٤،٢ ٧٩ر٠
						زرنيـــخ ٣٣ As ٢ر١٨ ٥ر٣ ٧٤ر٩٢
						جرمانيـــون ٣٢ Ge ٢ر٠١ ٤ ٧٢ر٦
						جاليـــوم ٣١ Ga ١ر٨١ ٣ ٦٩ر٧
						خـــارصين ٣٠ Zn ١ر٦٥ ٢ ٦٥ر٤
						نحـــاس ٢٩ Cu ١ر٩٠ ٢،١ ٦٣ر٥
						نيكـــل ٢٨ Ni ١ر٩١ ٣،٢ ٥٨ر٧
						زينـــون ٥٤ Xe — — ١٣١ر٣
						يـــود ٥٣ I ٢ر٦٦ ٧،٥،١ ١٢٦ر٩
						تيلوريـــوم ٥٢ Te ٢ر١ ٦،٤،٢ ١٢٧ر٦
						أنتيمـــون ٥١ Sb ٢ر٠٥ ٥ر٣ ١٢١ر٧٥
						قصديـــر ٥٠ Sn ١ر٩٦ ٤،٢ ١١٨ر٧
						إنديـــوم ٤٩ In ١ر٧٨ ٣ ١١٤ر٨
						كادميـــوم ٤٨ Cd ١ر٦٩ ٢ ١١٢ر٤
						فضـــة ٤٧ Ag ١ر٩٣ ١ ١٠٧ر٩
						بلاديـــوم ٤٦ Pd ٢ر٢٠ ٤،٢ ١٠٦ر٤
						رادون ٨٦ Rn — — (٢٢٢)
						استـــاتين ٨٥ At ٢ر٢ ٧،٥،٣،١ (٢١٠)
						بولونيـــوم ٨٤ Po ٢ر٠ ٤،٢ (٢٠٩)
						بزمـــوث ٨٣ Bi ٢ر٠٢ ٥،٣ ٢٠٩ر٠
						رصـــاص ٨٢ Pb ٢ر٣٣ ٤،٢ ٢٠٧ر٢
						ثاليـــوم ٨١ Tl ٢ر٠٤ ٣،١ ٢٠٤ر٤
						زئبـــق ٨٠ Hg ٢ر٠٠ ٢،١ ٢٠٠ر٦
						ذهـــب ٧٩ Au ٢ر٥٤ ٣،١ ١٩٧ر٠
						بـــلاتين ٧٨ Pt ٢ر٢٨ ٤،٢ ١٩٥ر١
						١١٢	١١١	١١٠

لوتيتـــيوم ٧١ Lu ١ر٢٧ ٣ ١٧٥ر٠	يتربـــيوم ٧٠ Yb ١ر١ ٣،٢ ١٧٣ر٠	ثـــوليـــوم ٦٩ Tm ١ر٢٥ ٣،٢ ١٦٨ر٩	اربـــيوم ٦٨ Er ١ر٢٤ ٣ ١٦٧ر٣	هولميـــوم ٦٧ Ho ١ر٢٣ ٣ ١٦٤ر٩	دسبروزيـــوم ٦٦ Dy ١ر٢٢ ٣ ١٦٢ر٥	تربيـــوم ٦٥ Tb ١ر٢ ٤،٣ ١٥٨ر٩	جادولينيـــوم ٦٤ Gd ١ر٢٠ ٣ ١٥٧ر٣
لورنسيـــوم ١٠٣ Lr — — (٢٦٠)	نوبليـــوم ١٠٢ No ١ر٣ — (٢٥٩)	مندليفيـــوم ١٠١ Md ١ر٣ — (٢٥٨)	فرميـــوم ١٠٠ Fm ١ر٣ — (٢٥٧)	اينشتانيـــوم ٩٩ Es ١ر٣ — (٢٥٤)	كاليفورنيـــوم ٩٨ Cf ١ر٣ ٣ (٢٥١)	بركليـــوم ٩٧ Bk ١ر٣ ٤،٣ (٢٤٧)	كوريـــوم ٩٦ Cm ١ر٣ ٣ (٢٤٧)