

الباب الخامس

عناصر المجموعة الثالثة

obeikandi.com

الباب الخامس

" عناصر المجموعة الثالثة "

الصفات العامة للمجموعة :-

البورون في هذه المجموعة ذو صفات لا فلزية نظراً لصغر حجم ذرته ولكون شحنة نواتها ذات تركيز عال ، وأن معظم المركبات التي يكونها البورون ذات طبيعة تساهمية . أما بقية عناصر هذه المجموعة فهي عناصر فلزية فعالة وخاصة في المحلول المائي . وعنصر الالومنيوم . رغم تكوينه لبعض المركبات ذات الطبيعة التساهمية ، فهو ذو كهروموجبة عالية بعكس البورون ذي الكهروسالبية العالية .

ووجد ان كيمياء البورون تشابه كيمياء عنصر السليكون من المجموعة الرابعة أكثر من مشابهتها لكيمياء عناصر مجموعته كما أشير إليه في الباب الأول . حيث أن هاليدات البورون والسليكون وباستثناء ثالث فلوريد البورون و(BI) تتحلل تحللاً مائياً بسهولة غير أن هاليدات الالومنيوم هي مركبات صلبة تتحلل تحللاً مائياً جزئياً .

وهاليدات البورون والسليكون مركبات تساهمية متطايرة تشتعل ذاتياً في الهواء . وتتحلل تحللاً مائياً مباشراً . غير أن هايدريد الالومنيوم مركب بوليمري صيفته العامة $(AlH_3)_2$.

لأوكسيدى البورون B_2O_3 والسليكون SiO_2 صفات حامضية ، وتستعمل أكاسيد هذين العنصرين مع عدد من الأكاسيد الفلزية في صناعة الزجاج و البورون و السليكون لا يحرران الهيدروجين من الأحماض ، غير أنهما يتفاعلان مع القواعد لتحرير الهيدروجين وتكوين البورات borates أو السليكات Silicates .

وتبين أن البورون لا يوجد بشكل أيون موجب B^{+3} في مركبات كما لا يوجد السيلكون بشكل الأيون الموجب Si^{+3} وإنما يبلغان حالتى تأكسدهما بتكوين مركبات تساهمية . ويبين الجدول التالي بعض الصفات لعناصر المجموعة الرئيسية الثالثة .

بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الثالثة

Tl	In	Ga	Al	B	الصفات
11.85	7.30	5.91	2.70	2.4	الكثافة (جم / سم ³)
17.25	15.74	11.76	9.99	4.64	الحجم الذري (سم ³)
303.5	155	29.75	659	2300	درجة الانصهار (منوية)
1457	1450	2070	2270	2550	درجة الغليان (منوية)
0.95	0.81	0.62	0.50	0.20	نصف قطر الأيون $M^{+3}(A^-)$
1.549	1.497	1.245	1.248	0.80	نصف القطر التساهمي (A^0)
-	-	-	1.5	2.0	الكهروسالبية
					<u>جهد التأين (PV)</u>
6.07	5.76	5.97	5.96	8.33 ^o	الأول
20.32	18.79	20.43	18.75	23.98	الثاني
29.71	27.9	30.60	28.32	37.75	الثالث
					جهد القطب القياسي E
0.72-	0.34+	0.52+	1.69+	0.73+	(فولت) للتفاعل
					$M \rightarrow M(H_2O)_6^{+3} + 3e$
					حرارة تميز الأيونات بحالتها
984 -	994 -	1124 -	1121 -	-	الغازية (كيلو سعر / مول)

وتزداد كثافة العناصر وكذلك حجمها الذرية والأيونية بازدياد أعدادها أو أوزانها الذرية . ودرجة انصهار البورون عالية على نحو شاذ عن بقية العناصر مما يؤكد وجود ارتباط شديد بين ذرات البورون فى الحالة الصلبة ، أما الشبكيات البلورية لبقيّة عناصر هذه المجموعة فيسهل تشويشها لأن الأرتباط بين الذرات فيها اضعف وذلك لأن درجات انصهارها أقل.

ويلاحظ بصورة عامة أن درجات غليان هذه العناصر عالية وتتناقص بصورة عامة بازدياد الوزن الذرى . وجهود تأين هذه العناصر عالية أيضاً ، غير أن ابعاد الكترون واحد من اى عنصر منها يتطلب طاقة أقل من تلك التى يتطلبها ابعاد الكترون واحد من العناصر التى تجاورها فى الجدول الدورى . والكهروموجبة **Electropositivity** العالية لعناصر هذه المجموعة باستثناء عنصر الثاليوم تعزى بصورة رئيسة إلى حرارة التميؤ **Heat of hydration** العالية التى تصاحب الأيونات فى حالتها الغازية.

وعنصر البورون نو كهروسالبية **Electronegativity** أعلى من بقية عناصر مجموعته بحيث يستطيع وحده أن يوجد فى حالة تأكسد سالبة وذلك فى مركبات مثل البوريدات **Borides** التى تحتوى على عناصر ذات كهروموجبية عالية كالعناصر الانتقالية مثل **CrB , MnB , CoB , FeB** حيث يوجد البورون فى هذه المركبات بحالة التأكسد -3 إضافة إلى تكوينه بوريدات غير نسبية **Non - Stoicheometric** مثل **AlB₁₂ , BaB₆**

والبورون أيضاً يقاوم تفاعل الأحماض غير المؤكسدة معه رغم أن جهد القطب القياسى يحدد تحوله إلى حامض البوريك **H₃BO₃** . يوجد البورون فى حالته الصلبة بهيئة متبلورة وأخرى غير متبلورة **Isomorphous** فى حين أن بقية عناصر المجموعة توجد بهيئة متبلورة. وثالث لوكسيد البورون **B₂O₃** حامضى فى تأثيره وهو الاوكسيد اللامائى لسلسلة من أحماض ضعيفة أهمها حامض البوريك.



أما الأكاسيد اللامائية لعنصرى الألمنيوم والجاليوم فهى أكاسيد امفوتيرية **Amphoteric** فى طبيعتها واكسيد الانديوم In_2O_3 قاعدى التآثير بصورة رئيسية ، فهو يذوب بسهولة فى الأحماض لكنه قليل الذوبان جداً فى المحاليل القاعدية . أما اكسيد الثاليوم Tl_2O_3 فهو قاعدى إلى درجة تامة.

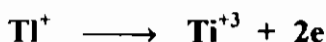
وجد أن حالة التأكسد العامة لعناصر هذه المجموعة هى $+3$ ، إلا أن الايونات الناتجة صغيرة الحجم بحيث لا تميل للوجود بشكل أيونات بسيطة إلا قليلاً ، وتلك حقيقة يؤيدها مجموع قيم جهود التأين الثلاثة اللازمة لبلوغ حالة التأكسد هذه ، ولهذا السبب ذا فالمركبات البسيطة للعناصر فى حالة التأكسد هذه تساهمية فى طبيعتها على الأغلب وخاصة لعنصر البورون وتوضيحاً . لهذه الحقيقة ندرج فى أنناه مقارنة بين درجات انصهار هاليد هذه المجموعة والمجموعة الثانية التى تتصف بكونها أيونية فى طبيعتها على الاغلب كما الجدول التالى :

درجات انصهار هاليدات المجموعة الرئيسية الثالثة بالمقياس المتوي		درجات انصهار هاليدات المجموعة الرئيسية الثالثة بالمقياس المتوي	
BeCl_2	440	BCl_3	107 -
MgCl_2	708	AlCl_3	192.6
CaCl_2	772	GaCl_3	77.9
SrCl_2	873	InCl_3	586
BaCl_2	962	TiCl_3	25

وأيونات عناصر هذه المجموعة فى حالة التأكسد $+3$ ذات قدرة استقطاب عالية ويؤيد هذه الحقيقة جهود أقطاب التأكسد القياسية . ونتيجة لذلك تنمياً هذه الأيونات بسهولة ويكون تميؤها مصحوباً بانبعثات كميات كبيرة من الطاقة الحرارية . ويبدو

أيضاً من قدرة الاستقطاب العالية أن هذه الايونات ذات ميل شديد لتكوين مركبات معقدة .

وعلى عكس المجموعتين الاولى والثانية اللتين تتصفان بحالة تأكسد معينة لكل منهما فإن لبعض عناصر هذه المجموعة أكثر من حالة تأكسد واحدة فلعنصر الثاليوم حالة التأكسد +1 وهي أكثر استقراراً من حالة التأكسد +3 له . ويؤيد هذه الحقيقة جهد التأكسد $E^{\circ} = -1.25$ الكترون - فولت



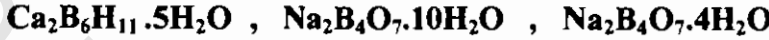
والقيمة السالبة لجهد التأكسد تعنى أن أيون الثاليوم Ti^{+} لا ينفصل أو يتحول إلى الايون Ti^{3+} وأن حالة التأكسد +1 للثاليوم مستقرة حتى في المحلول المائي ، إذ أن مركباته لا تنوب في الماء على غرار هاليدات الفضة ويعقد المركب $\text{Ti}(\text{OH})$ الكتروليتاً قوياً . وتعرف للاندسيوم مركبات قليلة لحالة التأكسد +1 وخاصة مركباته الهاليدية في الحالة الصلبة.

كما تعرف مركبات قليلة جداً لعنصر الجاليوم (مثل كبريتيد الجاليوم) لحالة التأكسد هذه وبالنسبة لعنصر الألمنيوم فإن حالة التأكسد +1 أقل استقراراً بكثير من حالة التأكسد +3 وخاصة للمركبات في حالتها الغازية . أما في الحالة الصلبة فيكون الألمنيوم مركبات هاليدية لحالة التأكسد +1 إلا أنها أقل استقراراً بقليل من المركبات الهاليدية المماثلة لحالة التأكسد +3 ولا تعرف لعنصر البورون مركبات لحالة التأكسد هذه.

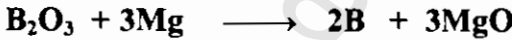
ويبدو واضحاً أن استقرار حالة للتأكسد +1 لعناصر هذه المجموعة يزداد بصورة منتظمة بازدياد الوزن للذرى . ومعنى ذلك أن زوج الالكترونات الخامل في مدار تكافؤ هذه العناصر يصبح أكثر أهمية في إضفاء الاستقرار لحالة التأكسد +1 لدى العناصر الأثقل في المجموعة ويقابل تزايد استقرار حالة للتأكسد +1 بين كل عنصر والذي يليه ، تضاول في هذه العناصر لتكوين حالة للتأكسد +3 ابتداءً من عنصر الألمنيوم إلى عنصر الثاليوم.

البورون :-

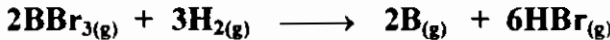
يشكل البورون حوالي 3×10^{-4} من قشرة الأرض ، وهو لا يوجد بصورة حرة فى الطبيعة، وخاماته الرئيسية هى البورات **Borates** وهذه توجد بصيغ مختلفة مثل :



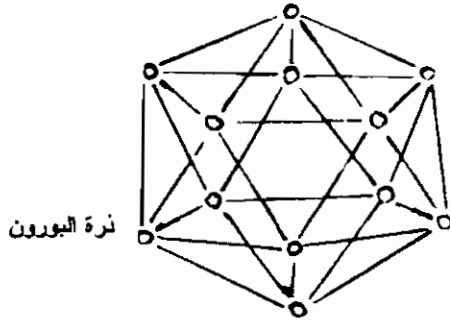
وتصاحب عملية تحضير البورون صعوبة كبيرة وذلك لأن درجة انصهاره عالية ولأن بنية غامقة وذلك بتسخين ثلاثى أوكسيد البورون فى درجات حرارية عالية مع مسحوق المغنيسيوم أو مع مادة مختزلة أخرى ثم تصفى بورات المغنيسيوم الناتجة بغسلها مع مزيج من الماء وحامض الهيدروفلوريك وهيدروكسيد الصوديوم حيث يبقى البورون غير متأثر كمادة صلبة.



كما يحضر أيضا من اختزال فلوروبورات البوتاسيوم KBF_4 بواسطة البوتاسيوم. أما بحالته النقية المتكورة فيحصل عليه من اختزال ثلاثى بروميد البورون BBr_3 بواسطة الهيدروجين وذلك بامرار مزيج منها فوق سلك من التتجستن المسخن إلى حوالي 1500 م كما يلي:



لقد أمكن تشخيص ثلاثة أنواع من بلورات البورون ، وفى جميع هذه الشبكيات البلورية توجد مجاميع من وحدات مؤلفة من اثنتى عشرة ذرة من البورون (B_{12}) ترتبط مع بعضها تساهمياً وتحتل مواقعها فى رؤوس شكل منتظم ذى عشرين وجهاً مثلث الشكل يسمى **Icosahedron** موضحاً فى الشكل التالى .



جزينة البورون في الحالة البلورية

وذرة البورون الواحدة، إضافة إلى ارتباطها تساهمياً مع ذات البورون الأخرى ضمن الشكل الذي يحتويها ، فهي ترتبط مع ذرة بورون أخرى في شكل مشابه آخر. ولهذا فإن الروابط العادية ثنائية الإلكترون لا تستطيع أن تفسر الترابط الكيميائي بين مجاميع ذرات البورون في هذه الأشكال المرتبطة بعضها ببعض ، لا سيما وأن مدار تكافؤ البورون يحتوى على ثلاثة إلكترونات وأربعة مدارات $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)$ فقط .

ولقد أمكن تفسير الترابط الكيميائي بين ذرات البورون في حالته الصلبة ، وكذلك في كثير من مركباته كما سنرى ، بدلالة الروابط ثلاثية المركز **3-Center bonds** إضافة إلى الروابط ثنائية المركز **2-Center bonds** وفي الرابطة ثلاثية المركز يوجد إلكترونان يشغلان مداراً جزئياً واحداً يربط ثلاث ذرات من البورون مع بعضها والمدار الجزئى الذى يضم هذين الإلكترونين يتكون من تلاحم **Overlap** ثلاثة مدارات ذرية توفرها ذرات البورون الثلاث .

وتعزى فعالية البورون الكيميائية بصورة رئيسة إلى صغر حجم ذرته وارتفاع جهد تأينها وإن ربط هذين العاملين يعامل تشابه كهروسالبية البورون مع كهروسالبية

الكاربون والهيدروجين أدى إلى ظهور كيمياء تساهمة واسعة للبورون . والتركيب الإلكتروني للبورون $2s^2.2p^1$ يحتم تكوينه لحالة التأكسد +1 بصورة عامة في جميع مركباته ولا يحدّ تكوين حالة التأكسد +1 التي تزداد أهميتها تدريجياً بسبب تناقص جهد التأين لدى عناصر مجموعته. أي أن توفر ثلاثة الكترونات في مدار التكافؤ الذي يتألف من أربعة مدارات يمنح البورون مجموعة أخرى من الصفات وهي :

أ- يسلك سلوك حامض لويس بتقبله زوجاً من الإلكترونات .

ب- يكون روابط متعددة المركز (بسبب نقصه الإلكتروني).

ج- يصبح ذا الفة شديدة نحو الأوكسجين ، وهذه الصفة تعتبر الأساس في تكوين مركبات كثيرة جداً كالبورات والمركبات المشتقة منها. كما أن صغر حجم ذرة

البورون يساعد على تكوين عدد من المركبات الخالية **Interstitial compounds** وعدد من بوريدات الفلزات الشبيهة بالسبائك .

وهذه المركبات قد تكون شبكيات ثلاثية البعد **3 Dimensiona** أو مستوية **Planar** أو ذات شكل خطي **Linear** وتتصف هذه المركبات بأنها ذات استقرار كبير أن تستوعب في فجوات شبكياتها عدداً من ذرات الفلزات وينسب مختلفة.

ويمكن تمييز خمسة أنواع من مركبات البورون ولكل نوع منها صفاته وطريقة ارتباطه الكيميائي وتفاعلاته وطرق تحضيره الخاصة به . وهذه المركبات هي :

- بوريدات الفلزات **Metal borides** وهي شمل مركبات يتراوح تركيبها ما بين **M₅B** إلى **MB₆₆** (أو حتى **MB₁₀₀**)

- هايدريدات البورون المسماة البورينات **Boranes** ومركباتها المعقدة والكاربورينات **Carboranes**

- هاليدات البورون ومركبات الإضافة **Adducts** ومشتقاتها.

- مركبات الاوكسجين **Oxo - camdounds** بما فيها البورات والبوروسيليكات
. Borosilicates

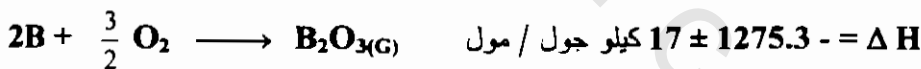
- المركبات العضوية المعدنية للبورور والمركبات التي تحتوى على الرابطة .

ويتفاعل البورون مع الفلور في درجات الحرارة العادية . ويتأثر سطحياً بالأوكسجين. لكنه خامل مع بقية العناصر اللافلزية دون درجة 300 مئوية . والبورون لا يتفاعل مباشرة مع الهيدروجين والغازات النادرة ، لكنه يتفاعل مع بقية اللافلزات (باستثناء الجرمانيوم والتورنيوم) عند ظروف ملائمة يتفاعل مع الهالوجينات وفقاً للمعادلة :

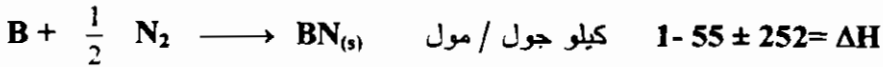


ويتفاعل مسحوق البورور ذاتياً مع الفلور في درجة حرارة 20 مئوية ومع الكلور في درجة حرارة 400 مئوية ومع البروم في درجة حرارة 600 مئوية . ومع اليود في درجة حرارة 700 مئوية . أما البورون المتبلور فيتطلب درجات اعلى للتفاعل مع الهالوجينات في كل حالة .

ولكن تفاعله مع الأوكسجين فهو :



ويتفاعل مع الكبريت في درجة حرارة 600 مئوية ليعطى المركب B_2S_3 ، ومع السليينيوم في درجة حرارة اعلى ليعطى المركب B_2Se_3 اما منصهر للتورنيوم فلا يتفاعل مع البورون . فإذا سخن مزيج من البورون والكبريت بنسبة 1:12 إلى درجة حرارة 700 مئوية يتكون المركب $B_{12}S$. ويتكون نايتريد البورون عند تسخين مسحوق البورون مع النايتروجين بين درجتى حرارة 1050 - 1200 مئوية :



أما فوسفيد البورون BP فيتكون من تفاعل العنصرين في درجة حرارة 1000 مئوية وزرنيخيد البورون BAs يتكون من تفاعل العنصرين في درجة حرارة 800 مئوية . ويتفاعل البورون مع الماس فوق درجة حرارة 900 مئوية لتكوين كربيد $B_{12}C_3$. ومع السيلكون عند درجة حرارة 1370 مئوية بتكوين المركب B_4Si وفوق درجة حرارة 1370 مئوية لتكوين المركب B_6Si كما يتفاعل البورون مع عدد من الفلزات لتكوين البوريدات .

تفاعل البورون مع بعض المركبات :-

يتفاعل البورون مع عدد من الاكاسيد في درجات الحرارة العالية لتكوين ثالث اوكسيد البورون B_2O_3 او مشتقاته . والماء المغلي يهاجم البورون ببطء ويصبح هذا التفاعل اشد عنفاً في درجة الحرارة الحمراء عند امرار تيار من بخار الماء في درجة حرارة 830 مئوية فوق البورون . وعند ضغط 10^{-3} إلى 10^{-6} جو يتكون المركب $B_3O_3H_3$ وقليل من المركب $B_3O_4H_3$.

ويتأكسد مسحوق البورون المتبلور ببطء بواسطة بيروكسيد الهيدروجين المركز أو بواسطة مزيج يتألف من 30% بيروكسيد الهيدروجين وحامض النايترك المركز ، لكنه لا يتفاعل أو بواسطة مزيج يتألف من 30% بيروكسيد الهيدروجين وحامض النايترك المخفف . ويتفاعل البورون مع أول اوكسيد الكربون في درجة حرارة 1200 مئوية ويحترق في ثاني لوكسيد الكربون في درجة الحرارة الحمراء لتكوين حامض البوريك والكربون .

وتم استعمال البورون في اختزال اكاسيد النحاس والقصدير والرصاص والأنتيمون والبيزموت والحديد والكوبلت إلى العناصر الفلزية . ولا يتفاعل البورون مع المحاليل المائية للأحماض غير المؤكسدة مثل HF , HCl , HI لكنه يتفاعل مع

حامض الهيدروفلوريك HF غير المائي لتكوين BF_3 وتعتمد فعالية البورون مع حامض النايتريك على مجموعة HF غير المائي لتكوين BF_3 وتعتمد فعالية البورون مع حامض النايتريك على مجموعة من العوامل منها تركيز الحامض ودرجة الحرارة ودرجة نقاوة البورون ومساحته السطحية .

وقد وجد أن حامض النايتريك الساخن المخفف بنسبة 1:1 هو أكثر فعالية للتفاعل مع البورون . ويفضل استعمال مزيج يتألف بنسبة 1:2 من حامض الكبريتيك والنايتريك المركزين لا ذابة البورون للأغراض التحليلية ، فى حين لوحظ أن حامض الكبريتيك المركز الساخن أو مزيجاً من حامض الكبريتيك والكروميك لن يتمكننا من اذابة البورون لهذه الأغراض.

والبورون المتبلور يقاوم التفاعل مع محلول يغلى من هيدروكسيد الصوديوم المركز ، أما مع منصهر هيدروكسيد الصوديوم فتستمر مقاومة البورون فى درجة حرارة 500 مئوية يتفاعل كبريتد الهيدروجين المخفف بالهيدروجين مع البورون فى درجة حرارة 1500 مئوية لتكوين B_2S_3 ويتفاعل البورون فوق درجة انصهاره مع فلوريد الكالسيوم لتكوين CaB_6 . BF_3

البوريدات :-

تشكل البوريدات مجموعة مهمة من المركبات ثنائية العنصر يبلغ عددها حوالى 290 مركباً ذات أشكال متعددة ، يوجد العنصران فيها بنسب متفاوتة . كما يوجد بوريدات ثلاثية العنصر وهذه اكثر تعقيداً إذ يشترك فى تكوينها أكثر من عنصر واحد مع البورون.

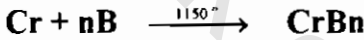
واغلب المعلومات المتوفرة عن البوريدات جاءت من دراسات حيود الأشعة السينية ، و لقد نالت هذه المركبات فى الأونة الأخيرة اهتماماً متزايداً وذلك بسبب طبيعة الارتباط الكيميائى فيها والذي يتطلب مزيداً من الدراسات النظرية ، وكذلك بسبب الأهمية الصناعية التى اكتسبتها من لفرداها بصفات فيزيائية وكيميائية متميزة .

تحضير البوريدات :-

تتوفر ثمانى طرق عامة لتحضير البوريدات . والطرق الأربعة الأولى المدرجة ادناه تقتصر على التحضيرات المعملية لكميات محدودة ، أما الطرق الأربعة الأخيرة فتستعمل لتحضير كميات على النطاق التجارى ، وليس من السهولة تحضير البوريدات نقية وذلك بسبب الدرجات الحرارية العالية المستعملة وبسبب كون المركبات الناتجة غير متطايرة أما طرق التحضير وحسب التسلسل الذى ذكرناه فهى :

(1)الاتحاد المباشر بين العناصر:

وهذه الطريقة من اوسع الطرق المعملية انتشارا وخاصة لتحضير كميات قليلة لأغراض البحث والمركبات الناتجة ذات تراكيب نسبية محددة كما يلى :

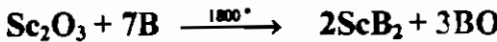


أما نقاوة المركب فتعتمد على نقاء الفلز المستعمل ، علماً بأن الشوائب الموجودة مع البورون تتبخر فى ظروف التفاعل المستعملة ، وكبديل من الفلز يستعمل هايدريده الذى يتجزأ عند التسخين كما يلى:

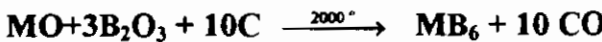


(2)اختزال اوكسيد الفلز بواسطة البورون او بواسطة البورون والكربون :

وهى طريقة مهمة فى تحضير بوريدات نقية جداً، يزال الأوكسجين بهينة اكاسيد متطايرة للبورون كما يلى :

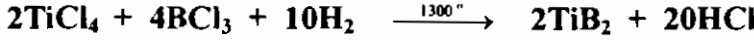


أما استعمال الكربون عاملاً مختزلاً مرافقاً كما يلى:



(3) الاختزال بواسطة الهيدروجين :

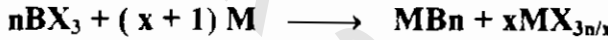
أمكن تحضير كميات قليلة على درجة عالية من النقاوة بواسطة التهشيم الحرارى لمزيج من هاليد البورون وهاليد فلز فى محيط من الهيدروجين كما يلى :



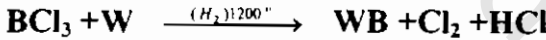
ويستعمل لهذا الغرض شعيرة من فلز أو انابيب ساخنة أو مصابيح من البلازما .

(4) اختزال هاليد البورون بواسطة فلز :-

تتفاعل بعض الفلزات مع هاليدات البورون فى درجات حرارية عالية لتكوين بوريد الفلز وهاليد الفلز الذى ينفصل بالتبخير .



وتستعمل بعض العناصر الانتقالية كالمولبيدينيوم والتنجستن لتجنب تكوين هاليد الفلز وبصورة خاصة عند وجود الهيدروجين

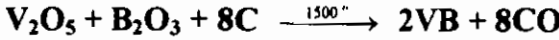


(5) الترسيب الالكترولى لمنصهرات الأملاح :-

عند إذابة ثالث اوكسيد البورون او البوراكس فى منصهر ملح ملائم كمنصهر ملح لعنصر قلوئى أو قلوئى ترابى ، يمكن أن تجرى عملية التحلل الكهربائى لهاليد فلزى أو الملح آخر مثل فلوروبورات ذلك الفلز بين درجتى حرارة 700 – 1000 مئوية باستعمال قطبين من الجرافيت ويترسب الفلز عند القطب السالب . وهذه الطريقة فعالة على النطاق التجارى لتحضير سادس بوريدات العناصر القلوية الترابية والترابية النادرة ، وكذلك لتحضير بوريدات عناصر الحديد والكوبلت والنيكل والمولبيدينيوم والتنجستن .

(6) الاختزال بواسطة الكربون :-

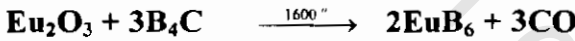
تحضر بعض البوريدات باختزال مزيج من ثالث اوكسيد البورون وأكسيد مناسب لأحد الفلزات وذلك بواسطة الكربون في درجات الحرارة العالية كما يلي :



وتستعمل هذه الطريقة لتحضير ثانی بوريدات عناصر التيتانيوم والزركونيوم والفناديوم والكروم.

(7) اختزال أوكسيد الفلز بواسطة كربيد البورون :

يعد كربيد البورون مصدراً اقتصادياً للحصول على البورون ، وهو يتفاعل مع اغلب الفلزات أو أكاسيدها ويستعمل لغرض تحضير بوريدات الفلزات الكميات المقدره حسابياً من المواد المتفاعلة . ويضاف أحياناً أما ثلاثي أوكسيد البورون أو الكربون لضمان الازالة التامة للأوكسجين أو الكربون بهيئة أول أوكسيد الكربون كما يلي:



(8) اختزال مزيج من الاكاسد الفلزية بواسطة الفلزات.

وفي هذه الطريقة أما أن يختزل مزيج من ثالث أوكسيد البورون والكمية المقدره حسابياً من أوكسيد الفلز بواسطة عنصر المغنيسيوم أو الالمنيوم ، أو أن يختزل ثالث أوكسيد البورون بواسطة فلز نريد تحضير بوريده . وقد أمكن استعمال العناصر القلوية والكالسيوم كعوامل مختزلة كمثل اختزال $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ بواسطة منصهر الصوديوم لتكوين TiB_2

الصفات الكيميائية للبوريدات :-

تتصف البوريدات بكونها بصورة عامة ، وخاصة بالنسبة للمواد غير المؤكسدة إما فى الظروف المؤكسدة يزداد خمولها بإندياذ كمية البورون فيها. وبالنسبة لقابلية ذوبانها فى حامضى الكبريتك والهيدروكلوريك فهناك أساسان هما :

أ- تقاوم بوريدات عناصر المجاميع الرئيسية تأثير هذين الحامضين وذلك بازدياد كمية البورون فى البوريد .

ب- تقاوم بوريدات العناصر الانتقالية فعل هذين الحامضين وذلك العدد الذرى للفلز سواء فى الدورة الواحدة أم فى المجموعة الواحدة فى الجدول الدورى .

وجميع البوريدات تتفاعل مع حامض النايترك باسثناء بوريدات الكروم التى تتفاعل مع الحامض المغلى . ويتفاعل حامض الهيدروفلوريك مع البوريدات مثل FeB, VB غير أنه لا يؤثر على أغلب البوريدات العالية مثل TiB_2, VB_2 . وتزوب جميع البوريدات فى مزيج من الأحماض المؤكسدة كالماء الملكى ومزيج من حامضى النايترك والكبريتيك أو مزيج من بيروكسيد الهيدروجين وحامض النايترك تقاوم اغلب البوريدات التفاعل مع المحاليل المائية القلوية ، غير أن بعضها يتفاعل ببطء مثل MnB_2, VB_2, VB, TiB_2 .

وتتفاعل الأحماض اللامائية أحيانا مع بعض بوريدات الفلزات ، إذا يتفاعل ثانى بوريد الكروم CrB_2 مثلا مع هيدروكلوريد البيريدين عند درجة حرارة 200 مئوية لتكوين المركب Py_3CrCl_3 أما بوريد النيكل NiB فيكون مزيجا من المركبين $(PyH)_2NiCl_4, Py_4NiCl_2$ ويتفاعل حامض الكلوروكبريتيك كليا فى درجة حرارة 140 مئوية مع $NbB_2, VB_2, CaB_6, CrB_2$ ليعطى غاز أوكسيد الكبريت وكلوريد الهيدروجين ، يتكون أيضاً كلوريد السلفوريل ويحرر غاز الكلور ، أما للبوريدات المتعاطلة فتتحول حسب تسلسلها اعلاه إلى $MoB, CaSO_4, Nb_2O_5, VCl_4, Cr(SO_4)_3$ يتفاعل فلوريد الهيدروجين غير المائى مع MnB, TiB, CaB_6 فى درجة الحرارة الحمراء .

ونواتج هذه التفاعلات عادة هي BCl_3, H_2 والكلوريدات الأقل لتلك الفلزات يتفاعل الفلور بشدة مع جميع أنواع البوريدات أما بقية الهالوجينات فأقل فعالية ويتطلب تفاعلها درجات حرارية عالية . ووقد وصف تفاعل الكلور $CrBMnB$ حيث يتحولان إلى $CrCl_2, MnCl_2$

والبوريدات تقاوم التأكسد في الهواء الجوى عند الظروف العادية ، لكنها تتأكسد في درجات الحرارة العالية ، أما معدلات تأكسدها فمتغيرة وتعتمد بصورة رئيسية على درجة نقاوة البوريد وصفات الفلز المكون له وتتفاعل جميع أنواع البوريدات مع منصهرات الأملاح المؤكسدة كالهيدروكسيدات والنترات ، وتعد هذه التفاعلات الطريقة الشائعة لتجزئة البوريدات لأغراض التحليل الكيميائى.

هايدريدات البورون (البورينات) :-

يكون البورون سلسلة من الهايدريدات التى تسمى بورينات ولقد امكن تحديد اكثر من عشرين مركباً جزيئياً من البورينات والتي تشمل الجدول التالي :

B_6H_{10}	B_5H_{11}	B_5H_9	B_4H_{10}	B_2H_6
B_8H_{12}	B_8H_{16}	B_8H_{14}	B_8H_{12}	B_6H_{12}
$\alpha-B_{10}H_{18}$	$B_{10}H_{16}$	$B_{10}H_{14}$	$\alpha-B_9H_{15}$	B_9H_{15}
$\alpha-B_{18}H_{22}$	$B_{18}H_{22}$	$B_{16}H_{20}$	$B_{10}H_{20}$	$\beta-B_{10}H_{18}$
				$B_{20}H_{16}$

والبورينات كمجموعة قائمة بذاتها من المركبات تتصف بصفتين رئيسيتين وهما :

- 1- أنها ذات تركيب منفرد ومتميز خاص بها ، إذ توجد بهيئة مجاميع عنقودية مؤلفة من وحدات مجسمة لا أشكال متعددة الوجوه تترتب منها ذرات البورون. والوحدة البنائية لها تتمثل بالشكل المصم ذى العشرين وجهاً.

ب- يصاحب تركيبها غير المعتاد هذا (المتمثل لشحنة الالكترونات ، أى قلة عدد الكترولونات التكافؤ بالنسبة لعدد الروابط الكيميائية) بمشاكل لنظريات الترابط الكيميائى كان من مبررات تلافئها تظوير نظرية المدار الجزئى لتكون قادرة على تفسير التركيب الهندسى لهذه المركبات وتعليل استقرارها الكيميائى وإضافة إلى البورينات الجزئئية (التساهمية) المذكورة اعلاه يفرع منها هايدريدات سالبة الشحنة الايونية تقع فى ثلاث مجموعات وهى :

أ- الأيونات ذات الصيغة $B_nH_n^{-2}$ والتي أمكن تشخيصها وتشمل :



أن تركيب هذه الأيونات يشابه تركيب البورينات الجزئئية وكذلك الحال بالنسبة للترابط الكيميائى فيها . نطلب كيمياء هذه الأيونات أن تكون الالكترونات فيها غير موضعية إلى حد كبير يمكن مقارنته بلا موضعية الالكترونات فى مركبات الكربون الاروماتية.

ب- أيونات سالبة مشققة تركيبيا أو كيميائيا من بورينات افتراضية أو معروفة وذلك بسحب بروتون H^+ منها أو إضافة أيون هايدريد إليها . ومن أمثلة هذه الايونات
 $BH_4^- , B_2H_7^- , B_3H_8^- , B_4H_7^- , B_5H_8^- , B_5H_{10}^-$

ج- أيونات سالبة مشققة تركيبيا وحدات لهايدريدات البورون المرتبطة ببعضها .
 ومن أمثلة هذه الايونات السالبة $B_{18}H_{21}^{-4}, B_{20}H_{18}^{-4}, B_{20}H_{18}^{-4}, B_{24}H_{23}^{-3}$.

ومن المركبات ذات الشبة القريب بهذه الأيونات السالبة مركبات تسمى الكاربورينات والتي يحصل عليها بالتعويض عن أيون واحد من B^- أو لأكثر فيها بذرة أو أكثر من الكربون $B_nC_2H_{n+2}$

التركيب و الترابط الكيميائى فى هايدريدات البورون :-

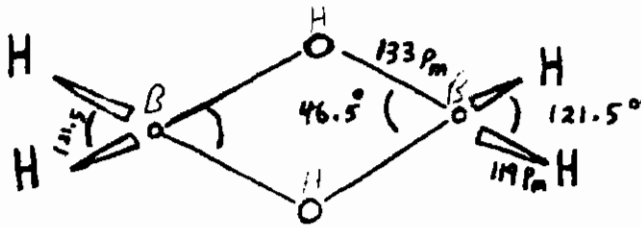
لقد أمكن تبيان وجود الوحدة البنائية للشكل المدغم ذى العشرين وجهاً للديكابورين 14- وكذلك وجود روابط جسرية من ذرات الهيدروجين فيه وفى عام 1951 تم اقتراح وجود روابط جسرية من ذرات الهيدروجين فى جزيئة الدايبورين 6 وكذلك فى جزيئة البنتابورين 9 ويوضح الشكل الموجود فى الصفحة التالية اشكال هذه الجزيئات .

ولشرح الترابط الكيمايى فى البورينات يجب أن يبدأ مع ثنائى البوران -6 لأنه أول مركب تم شرح الترابط الكيمايى فيه بصورة مرضية حيث تم تقديم فكرة الروابط ثلاثية المركز B-H-B والتي يشترك فى تكوينها الكترونان فقط . كما تم تطوير فكرة الرابطة ثلاثية المركز والرابطة متعددة المركز فى البورينات العالية . وتتكون المدارات الجزيئية فى الترابط التساهمى البسيط ، من عملية الحجم الخطى للمدارات الذرية وأن اندماج مدارين ذريين مثلاً يعطى أحدهما ترابطى Bonding والآخر مضاد للترابط .

وطبيعى أن الالكترونين يشغلان المدار الجزيئى ذى الطاقة الأقل والمثال الذى قدمناه يعد حالة خاصة لوضعية أكثر عمومية تتمثل باندماج عدد من المدارات الذرية بطريقة الجمع الخطى لتكوين عدد متساو من المدارات الجزيئية ذات الطاقات المختلفة ، يمثل بعضها مدارات ترابطية وبعضها مدارات مضادة للترابط والبعض الآخر مدارات لا ترابطية وبهذه الطريقة نستطيع أن نفسر تكوين الروابط متعددة المركز .

وتتسم البورينات بوجود ثلاثة أنواع من الروابط ثلاثية المركز وهى رابطة الجسرية لذرة الهيدروجين التى ترتبط بدرتى بورون B-H-B والرابطة ثلاثية المركز المغلقة (وتسمى أيضاً المركزية Central $B \begin{matrix} B \\ B \end{matrix}$ الرابطة ثلاثية المركز المفتوحة $B \begin{matrix} B \\ B \end{matrix}$)

وفى النوع الأول من هذه الروابط B-H-B يندمج فى عملية جمع خطى مداران هجينان لذرتى البورون O_{B_1} O_{B_2} مدار ذرة الهيدروجين O_H ينتج عن احتمالات الاندماج المختلفة ثلاث مدارات جزيئية يمثل احدها المدار الجزيئى

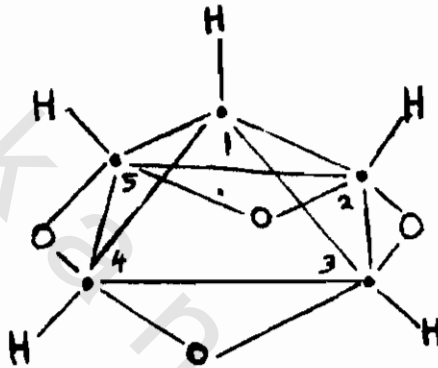


تركيب جزئية ثنائي البوران - 6

$1.77 \text{ \AA} = \text{B} - \text{O}$

$1.33 \text{ \AA} = \text{B} - \text{H}$ رابطة جسرية

$1.19 \text{ \AA} = \text{B} - \text{O}$ رابطة طرفية



• = B ذرة

o = H ذرة

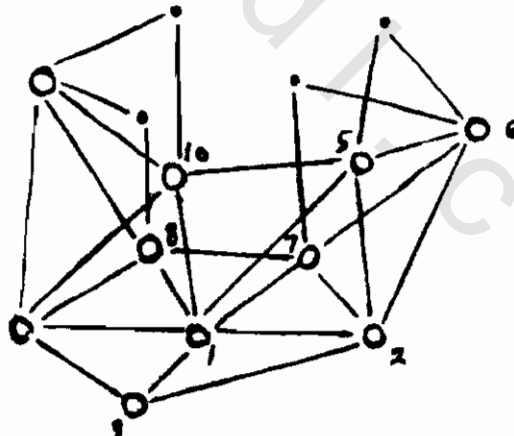
$1.66 \text{ \AA} = \text{B}_1 - \text{B}_2$

$1.77 \text{ \AA} = \text{B}_2 - \text{B}_3$

$1.20 \text{ \AA} = \text{B}_2 - \text{H} = \text{B}_2 - \text{H}$

$1.35 \text{ \AA} = \text{B}_2 - \text{H}_\beta$

تركيب جزئية خماسي البوران - 9



تركيب جزئية عشري البوران

تركيب جزئيات ثنائي البوران - 6 وخماسي البوران - 9 وعشري البوران - 14

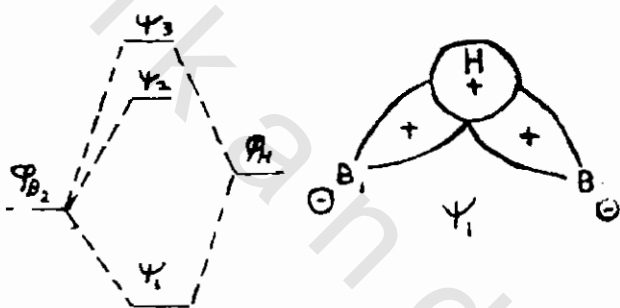
الترابطي ψ_1 ويمثل الشئ المدار الجزيئي اللاترابطي ψ_2 أما الثالث فيمثل المدار الجزيئي المضاد للترابط ψ_3 كما المعادلات الآتية :-

$$\psi_1 = (\phi_{B1} + \phi_{B2}) + \phi_H$$

$$\psi_2 = (\phi_{B1} + \phi_{B2})$$

$$\psi_3 = (\phi_{B1} + \phi_{B2}) - \phi_H$$

والشكل التالي يوضح تكوين المدار الجزيئي الترابطي ψ_1 كما يبين بدلالة مستويات الطاقة جميع الاوربتالات الجزيئية الناتجة



الرابعة B - H - B والمدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة

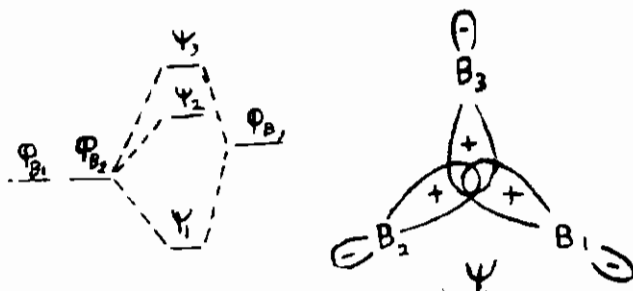
وبطريقة مماثلة تتكون الرابضة ثلاثية المركز بين ثلاث ذرات من البورون تندمج في عملية جمع خطى ثلاثة مدارات هجينة من نوع sp^3 لذرات البورون الثلاثة ، وهذه المدارات الهجينة هي ϕ_{B3} ϕ_{B2} ϕ_{B1} أما المدارات الجزيئية الناتجة فيمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية :

$$\psi_1 = \phi_{B1} + \phi_{B2} + \phi_{B3}$$

$$\psi_2 = \phi_{B1} + \phi_{B2}$$

$$\psi_3 = \phi_{B1} + \phi_{B2} - \phi_{B3}$$

أما شكل المدار الجزيئي الترابطي ψ_1 فموضح في الشكل التالي الذى يمثل المدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة .



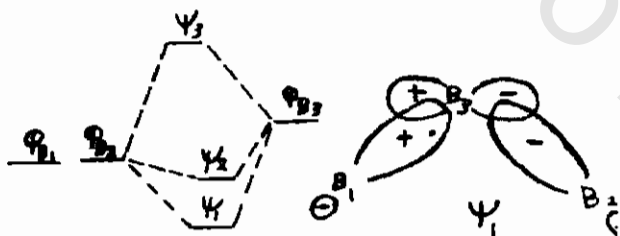
الرابعة B - B - B ثلاثية المراكز المغلفة والمدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة

وفى الرابعة B - B - B ثلاثية المركز المفتوحة يشترك فى عملية الاندماج الخطى مداران هجينان لذرتين من البورون ، ويقضى التناظر والشكل الهندسى أن تستعمل ذرة البورون الثالثة فى هذا الاندماج الاوربتال الذرى $2p_z$ المدار الجزيئى الارتباطى ψ_1 الناتج والموضح بالشكل التالى الذى يمثل المدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة . أما احتمالات اندماج المدارات الذرية فهى الرابطة B-B-B ثلاثية المركز المفتوحة المدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة أما احتمالات اندماج المدارات الذرية فهى :

$$\psi_1 = (\phi_{B_1} + \phi_{B_2}) + \phi_{B_3}$$

$$\psi_2 = (\phi_{B_1} + \phi_{B_2})$$

$$\psi_3 = (\phi_{B_1} + \phi_{B_2}) - \phi_{B_3}$$



الرابعة B - B - B ثلاثية المراكز المفتوحة والمدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة

واستناداً إلى هذا التفسير نستطيع أن نصف الترابط الكيميائي في البورينات ومشتقاتها بأن نقول أن جميع المدارات الجزيئية الترابطية مشغولة بأزواج من الإلكترونات. أما الجزيئة المضادة للترابط مشغولة بالإلكترونات.

ثنائي البوران B_2H_6 :

هو غاز عديم اللون ونظراً لوجوده في الحالة الغازية فقد أمكن دراسته بصورة موسعة بواسطة كثير من الطرق الفيزيائية . ووجد أن المسافة بين ذرتي البوران تساوي 1.77 أنجستروم (ذرتا البوران في في هذه الجزيئة غير مرتبطتين ببعضهما) وهي تساوي تقريباً المسافة بين ذرتي بورون مرتبطتين ببعضهما ويوصف الترابط الكيميائي في جزيئة الدايبورين بدلالة نظرية الرابطة التكافؤية كالتالي :

أ- عدد الإلكترونات المتاحة 12 الكترونات، وهي ثلاثة من كل ذرة بورون ، وواحد من كل ذرة هيدروجين.

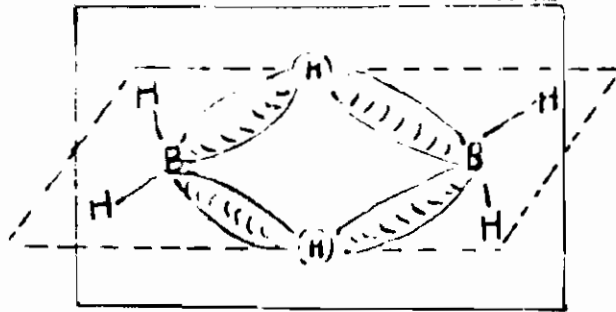
ب- تستعمل ذرة البوران الواحدة الاوربتالات الهجينة Sp_3

ج- لتكوين الروابط الطرفية BH_2 التي هي من النوع الاعتيادي ذي المركزين .

وتستعمل كل ذرة بورون اثنتين من مدارتها الهجينة للاندماج مع المدار Is من كل ذرة هيدروجين وعدد الإلكترونات المستغلة لتكوين هذه الروابط 8 الكترونات . المتبقى من الإلكترونات المتاحة 4 الكترونات .

ولتكوين الرابطين الجسريتين $B - H - B$ في ضوء نظرية المدار الجزيئي وتعتبر هذه الرابطة الجسرية ذات للمراكز الثلاث مكونة من تلاحم المدار SP^3 من كل ذرة بورون مدار S من ذرة الهيدروجين . يشغل هاتين الرابطين أربع الكترونات تتوزع بواقع الكترونين لكل رابطة جسرية ثلاثية المركز . وبهذا يتم استغلال جميع الإلكترونات المتاحة لملء المدارات الجزيئية الارتباطية . أما المدارات الجزيئية اللاترابطية والمضادة للترابط فتبقى فارغة . ينتج عن هذا الوصف أن يكون مستوى

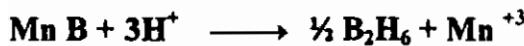
الرابضتين الجسريتين عمودياً على المستوى الذى يحتوى على الروابط الطرفية BH_2 كما فى الشكل التالى :



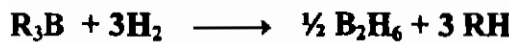
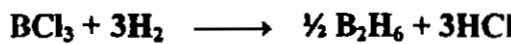
تحضير ثنائى البوران :-

تمت دراسة تحضير ثنائى البوران B_2H_6 بصورة موسعة جداً لأهميتها الخاصة بإعتباره المادة الأولية لتحضير هيدريدات البوران المتعددة الأخرى ، وتعتمد طريقة التحضير على كمية المادة المطلوبة . كما تعتمد على درجة نقاوة المركب المراد تحضيره وتوجد طرق عامة لتحضيره . فى الطرق الثلاث الاولى تتكون الروابط $B-H$ بتفاعل مركبات البوران مع البروتونات ، أو بالتفاعل مع الهيدروجين الجزيئى ، أو بالتفاعل مع أيون الهايدريد أما فى الطرق الثلاث الخيرة فتحتوى احدى المواد المتفاعلة على BH_3 والذى يتم اطلاقه أما بالتفاعل مع البروتون أو بالتحلل الكهربائى أو بتكوينه مركباً تناسقياً أو بواسطة التكمسير الحرارى **Pyrolysis** وفيما يلى نماذج للتفاعلات المتبعة فى هذه الطرق :

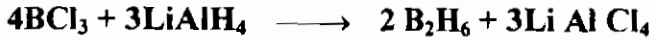
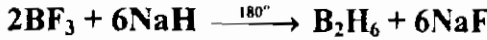
التفاعل مع البروتون :



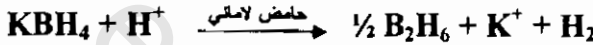
التفاعل مع الهيدروجين :



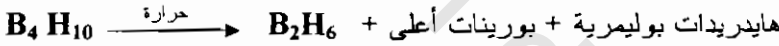
التفاعل مع أيون الهيدريد :



إزالة أيون الهيدريد من أيون البوروهيدريد BH_4^- أما التفاعل مع البروتون أو بواسطة التحلل الكهربائي ، أو مع ثلاثي فلوريد البورون في محيط لا مائي مثل ثنائي ايثيلين يلا يكون ثنائي مثيل ايثر (DGDE)



التكسير الحرارى للبورينات العالية :

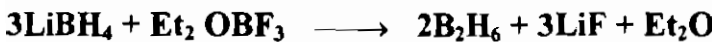


تكسير البورينات العالية يتكوين مركبات تناسقية:

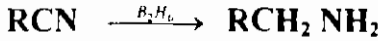
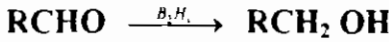


لقد حضر ثنائي البوران وذلك بواسطة التحلل المائي لبوريد المغنيسيوم والذي يلحق بالتكسير الحرارى للديبكا بورين الناتج عن التحلل المائي .

وقد أمكن ادخال تحسينات على طرق التحضير بواسطة التفاعل



بهذا التفاعل يمكن الحصول على ثنائي البوران بدرجة عالية من النقاوة تتراوح بين 90 إلى 59% ولقد وجد أن ثنائي البوران كاشف مهم في تحضير البورانات العضوية إضافة لاستخدامه في عمليات اختزال بعض المجموع العضوية كما فى التفاعلين :



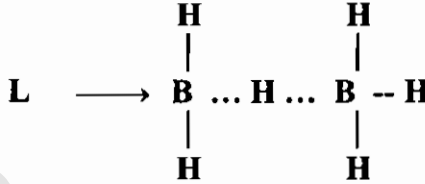
ويعد ثنائي البوران مصدراً رئيسياً لتحضير كثير من البورينات العالية . وقد تمت دراسة المذيبات وقد عرف منذ زمن قديم أن النواتج من التكسير الحرارى له تحت ظروف مختلفة من درجات الحرارة والضغط والزمن وفعالية المذيب . وقد عرف منذ زمن قديم أن النواتج من التكسير الحرارى هذا تحت ظروف معتدلة تشمل بصورة رئيسية الهيدورجين ورباعى البوران وخماسى البوران وعاشرى البوران وبعض المكبات الصلبة غير المتطايرة ويمكن التحكم فى ظروف التفاعل لتفضيل الحصول على مركب المطلوب بنسبة كبيرة نون الأخر .

وتفاعل ثنائي البوران مع كثير من المركبات اللاعضوية والعضوية وفى احيان كثيرة عند درجة الحرارة العادية أو دونها . وتعزى فعالية ثنائي البوران إلى الفة البورون الشديدة نحو الفلز والأوكسجين والنايتروجين والفوسفور . وتصنف تفاعلاته بصورة عامة إلى :

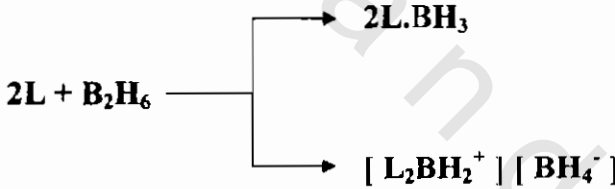
1. تكوين مركبات الإضافة
2. تفاعلات الاستبدال
3. الإضافة إلى الروابط غير المشبعة
4. تفاعلات الاختزال

تكوين مركبات الإضافة :-

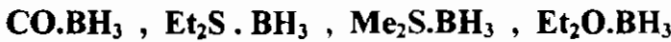
يتفاعل ثنائي البوران أحيانا مع بعض الليجندات مكوناً معها مركبات إضافة ومن هذه الليجانندات البيريدين وثالث اثيل امين Et_3N والامونيا ومثيل أمين $MeNH_2$ وثالث مثيل أمين Me_3N ويوصف تركيب المركبات الناتجة بالصيغة :



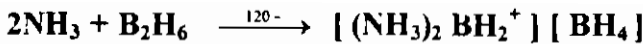
ويمثل الحرف L إحدى تلك الليجانندات وفي بعض الاحيان يذهب التفاعل إلى أبعد من ذلك بارتباط جزيئة أخرى من الليجانند ويحتمل أن ترتبط جزيئة الليجانند الثانية بنفس ذرة البوران أو بذرة البوران الثانية .



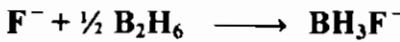
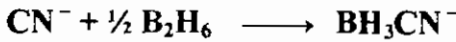
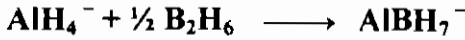
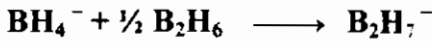
ويلاحظ أن تفاعل جزيئة الليجانند الثانية مع ذرة البوران الثانية يؤدي إلى انشطار جزيئة ثنائي البوران بصورة متناظرة إلى المجموعتين BH_3 ومن أمثلة مركبات الإضافة التي يحصل عليها بهذه كيفية نذكر:



أما إضافة جزيئة الليجانند الثانية إلى نفس ذرة البوران فتؤدي إلى انشطار جزيئة ثنائي البوران بصورة غير متناظرة وكمثال على هذا التفاعل نذكر تفاعل الأمونيا مع ثنائي البوران :



وتتفاعل مع ثنائي البوران أيضاً ليجاندات أيونية سالبة كما يلي :

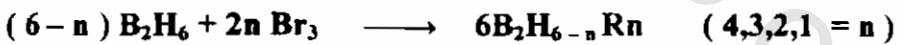


كما يتفاعل ثنائي البوران مع الأيونات السالبة لكاربونيولات الفلزات وقد امكن وصف المركبات الأيونية الناتجة مثل :



تفاعلات الاستبدال :-

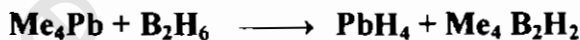
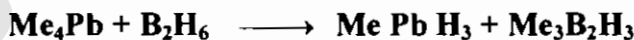
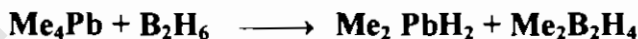
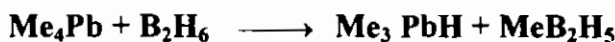
يمكن التعويض عن ذرات الهيدروجين الطرفية في جزيئة ثنائي البوران كلياً أو جزئياً ببعض الجزيئات العضوية ، غير أنه لا يمكن التعويض عن ذرتي الهيدروجين الجسريتين ما لم يؤدي الأمر إلى كسر هاتين الرابطين ، أو ما لم يؤدي ذلك إلى تكوين جسرين أقوى منهما .



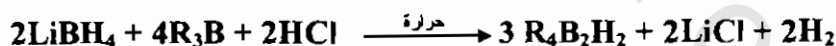
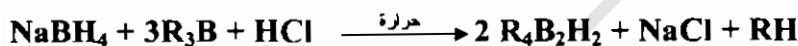
وقد سجلت هذه التفاعلات في بادئ الامر مع مركبات الميثيل ، وهي تعد طريقه مهمة وسهلة لتحضير المشتقات العضوية لثنائي البورون . وقد تعانى بعض المشتقات العضوية الناتجة تجزؤاً كما يلي :



إلا أن هذا التجزؤ بطئ في أحيان كثيرة بحيث ينتج فصل المركبات العضوية المطلوبة ويمكن بطريقة بديلة الحصول على المشتقات العضوية لثنائي البوران أن يتم نقل المجموعة العضوية إليه بواسطة بعض المركبات الفلزية كما يلي :

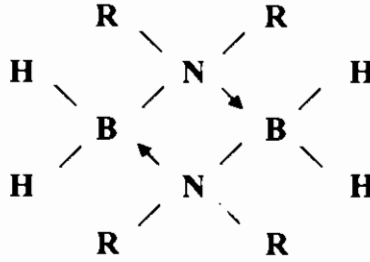


وبنفس هذه الطريقة يمكن نقل مجموعة الفينيل ($\text{CH}_2=\text{CH}$) من المركب $(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{Pb}$ إلى ثنائي البوران للحصول على بعض المشتقات العضوية الأخرى . ويمكن الحصول على الكيلات ثنائي البوران أيضاً بالاختزال المباشر مع الأيون BH_4^- لكن مثل هذه التفاعلات لا تتضمن في بادئ الأمر تعويضاً في ثنائي البوران . والمشتقات الأمينية لثنائي البوران هي مركبات تنتج من التعويض عن ذرة الهيدروجين الجسرية في ثنائي البوران :



وإن المجموعة الجسرية البديل B-N-B هو أقوى من المجموعة B-H-B المستعاض عنها .

أما التعويض عن المجموعة الجسرية B-H-B الثانية في ثنائي البوران فيعطى مركبات ثنائية الجزيئة من ثنائي الكيل امينوبورنيات صيغتها $(\text{R}_2\text{NBH}_2)_2$ والتي تحتوى على المجموعة الحلقية الرباعية B_2N_2



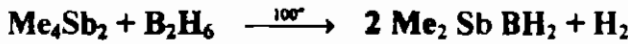
والمركبات المماثلة ، التي يكونها ثنائي البوران مع مركبات الفوسفور مثل ثاني الكيل فوسفينوبورينات فلا توجد بهيئة دايمر وانما توجد على درجة كبيرة ثلاثية الجزئية $(Me_2PBH_2)_3$ وعلى درجة أقل بهيئة رباعية الجزئيات وتحضر مركبات الفوسفور هذه عادة من ازالة الهيدروجين بفعل الحرارة على مركبات الإضافة المتكونة من البورين BH_3 وثنائي الكيل فوسفين R_2PH كما يلي :



وتحضر مركبات الزرنيخ المماثلة بنفس الطريقة لكنها تتحرزأ بالتسخين بسرعة

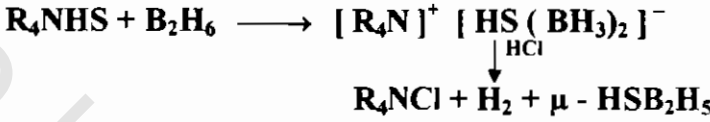


والمركب Me_2SbBH_2 ذو هيئة احادية الجزئية ويحضر مباشرة من تفاعل ثنائي البورون مع Me_4Sb_2 كما يلي :

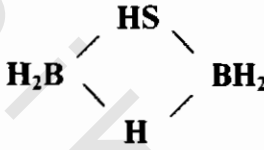


ويتفاعل ثنائي البوران بسهولة مع مركبات تحتوي على عناصر من المجموعة السادسة لكن المركبت المحتوية على الأوكسجين تؤدي إلى تكوين مشتقات للبورين BH_3 أما التحلل المائي فيؤدي إلى تكوين حامض البوريك $B(OH)_3$ وتفاعل

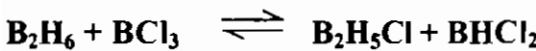
المركبات المحتوية على الاوكسجين مع ثنائي البوران المعروض مجاميع الكيلية يؤدي إلى تكوين حامض البورونيك $RB(OH)_2$ وحامض البورينيك R_2BOH وقد أمكن كذلك تحضير مركب يحتوى على مجموعة المركبتان بشكل مجموعة جسرية كما يلي :



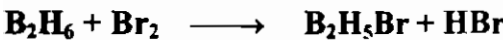
والمركب الأخير ذو تركيب نذكره أدناه



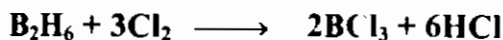
ويتفاعل ثنائي البوران مع مركبات تحتوى على عناصر من المجموعة السابعة . لكن التفاعل مع هذه المركبات يحدث بالتعويض عن ذرة هيدروجين طرفية فقط . وقد أمكن فصل مركبات مثل B_2H_5Cl , B_2H_5Br , B_2H_5I أما المركب B_2H_5F فغير معروف . ومن أقل هذه المركبات استقراراً هو المركب B_2H_5Cl وقد أمكن تحضيره بالتفريع الكهربائي لثالث كلوريد البورون بوجود مزيد من الهيدروجين . وعلى ذكر تفاعلات التعويض بتفاعل BCl_3 مع ثنائي البوران لتكوين المركب B_2H_5Cl وفقاً للتوازن التالى:



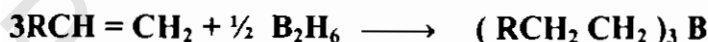
ويحضر المركب B_2H_5Br بكل سهولة من تفاعل BBR_3 مع ثنائي البوران بنفس الطريقة السابقة والمركب B_2H_5Br هو المركب الوحيد من بين هذه المركبات والذي يمكن تحضيره بالتفاعل المباشر بين البروم وثنائي البوران كما يلي :



ووجد أن الكلور فعال جداً في تفاعله ثنائي البوران ولا ينتج عن هذا التفاعل

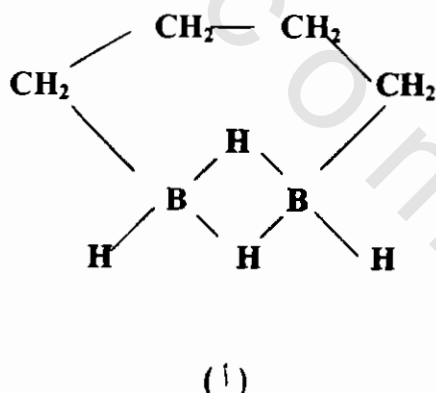
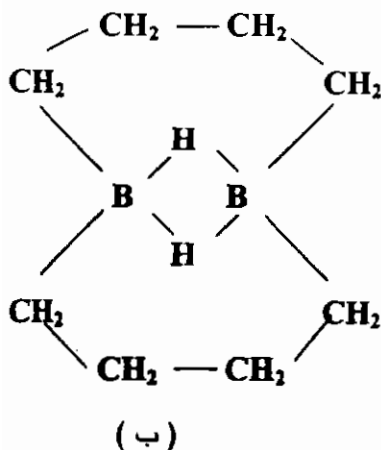


وأنما يستعمل ثنائي البوران بصورة واسعة جداً في تخليق المركبات العضوية إذا يمكن لجزيئة ثنائي البوران أن تصيف نفسها وبسهولة إلى الاوليفينات في درجة حرارة الغرفة لتكوين المركبات العضوية للبوريات :

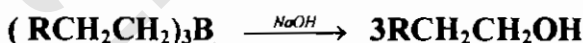
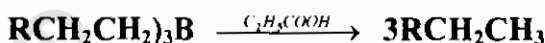


وتحصل عملية الإضافة في الموقعين اى بعكس إضافة ماركونيكوف والاوليفينات المحتوية على رابطتين مزدوجتين متبادلتين تتفاعل عند موقعى هاتين الرابطتين على الرغم من أن الأنظمة المقرونة أقل فعالية لهذا التفاعل ، وبصورة خاصة المركبات ذات الحلقات الاروماتية .

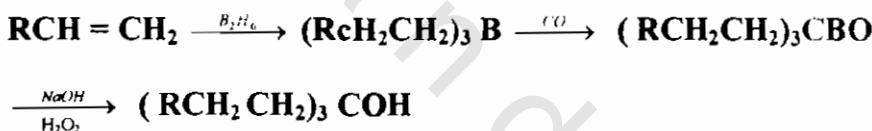
والاسيتيلينات فعالة لهذا التفاعل إذا تحصص الإضافة إليها مرتين بسبب وجود الرابطة الثلاثية ونذكر مثالا على تفاعل الروابط المزدوجة المقرونة التفاعل مع البيوتاديين . حيث يتفاعل مع ثنائي البوران بنسبة 1:1 ليعطى المركب (أ) أو يتفاعل بنسبة 1:2 ليعطى المركب (ب) .



وتتجلى أهمية هذه التفاعلات بسهولة الحصول على المركبات العضوية للبورينات والتي يمكن أن تستعمل فيما بعد فى تفاعلات تخليقية مختلفة فإذا عوملت مثل هذه المركبات مع حامض كربوكسيلي لا مائى لغرض إدخال بروتون إليها يتكون عن هذا التفاعل هيدروكربون مشبع وإذا عوملت مع محلول قاعدى من بيروكسيد الهيدروجين يتكون كحول اولى وكلا المركبين الناتجين عن التفاعلين الاخيرين يحتويان على نفس عدد ذرات الكربون الموجود فى الاوليفين المتفاعل مع ثنائى البوران كما يلى :



وتتفاعل المركبات العضوية للبورينات مع أول أكسيد الكربون وينتج عن أكسدة ناتج التفاعل بواسطة بيروكسيد الهيدروجين كحولات ثالثية

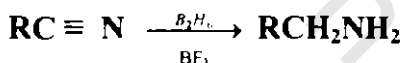
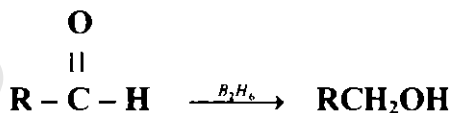


وبالنظر إلى هذا التفاعل أن المجموعة العضوية المتصلة بذرة البورون قد انتقلت إلى ذرة الكربون العائدة لجزئية أول أكسيد الكربون

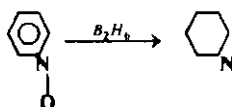
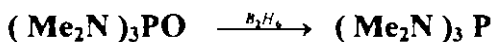
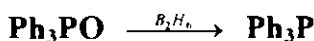
تفاعلات الاختزال :

تعد جزئية ثنائى البوران كاشفا الكتروفيليا مختزلا وهذه الجزئية تفضل مهاجمة الجزيئات الأخرى عند المواقع ذات الكثافة الالكترونية العالية . تختزل الاوليفينات والاسيتيلينات بواسطة ثنائى البوران إلى هيدروكربونات مشبعة بإضافة نرتى هيدروجين أو اربع ذرات هيدروجين على التوالى دون أن تكسر الرابطة 2-2 . وإذا كانت الرابطة مستقطبة (مزوجة أو ثلاثية) فإن مجموعة البوريل BH_2 تضيف نفسها إلى الموقع الغنى بالكثافة الالكترونية (أى إلى ذرة الأوكسجين فى

مجموعة الكربون إلى وإلى ذرة النايتروجين في مجموعة السيانيد ، بحيث يؤدي تفاعلها مع حامض بعد ذلك إلى تحول الالديهيدت إلى كحولات أولية ، والكيتونات إلى كحولات ثانوية . ويقوم ثنائي البوران بوجود ثالث فلوريد البورون باختزال مجموعة الكربونيل $C = O$ اختزالاً تاماً إلى CH_2 ومجموعة السيانيد في $RC \equiv N$ مثلاً إلى الامينات RCH_2NH_2 .



وثنائي البوران أيضاً يقوم بعملية الاختزال بإزالة ذرة أوكسجين



رباعي البوران B_4H_{10} :-

هو سائل أو غاز عديم اللون يطفئ في درجة حرارة الغرفة ، وهو ذو رائحة غير مقبولة ينصهر في درجة حرارة -120 مئوية وهو ذو كثافة منخفضة بحيث يطفئ

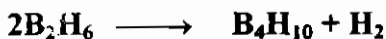
على سطح الماء البارد ويعانى تحللاً بطيئاً ، ينوب فى البنزين وفى ثانى كبريتد الكربون وأمكن معرفة تركيبه الجزيئى من دراسة حيود الأشعة السينية فى درجات الحرارة المنخفضة .

وتبين أنه يوجد فى الجزيئة اربع مجاميع جسرية من ذرات الهيدروجين ، غير أن هذه الجسور أقل تناظراً فى ثنائى البوران . تحمل ذرة البورون الثانية وكذلك الرابعة زوجاً من ذرات الهيدروجين الطرفية ، أما ذرتا البورون الأولى والثالثة فتحمل كل منهما ذرة هيدروجين طرفية واحدة وتوجد مباشرة بين ذرتى البورون الأولى والثالثة .

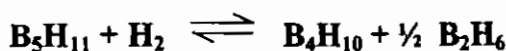
تحضيره :-

يحضر النترابورين كما يلى :

يكتف كيلو جرام واحد من ثنائى البوران فى أنبوبة أسطوانية الشكل تحت ضغط 150 جو وتحفظ لمدة عشرة أيام فى درجة حرارة 25 مئوية وبعدها تبرد إلى درجة حرارة 78 مئوية ويختزل الضغط إلى 3.5 جو وذلك بالسماح لبعض الهيدروجين وثنائى البوران بالهروب ثم تقطر المادة المترسبة تجزئياً للحصول على -175جرام من النترابورين وبهذه الطريقة يمكن استرداد ما بين 800-900 جرام من ثنائى البوران :



إما إذا الحصول على كميات قليلة من رباعى البوران فتمتعلم طريقة التهشيم الحرارى لخماسى البوران لمدة عشر دقائق وفى درجة الحرارة 100 مئوية بوجود الهيدروجين .

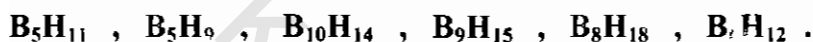


أما استمرار التكسير الحرارى فيؤدى إلى تكوين خماسى البوران وعاشرى البوران .

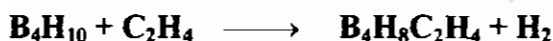
ويحصل على رباعى البوران أيضاً عندما يمكن التحكم فى التحلل المائى لخماسى البوران فى حالته الغازية عند ضغط يتراوح بين 15-50 ملم زئبق وفى درجة حرارة تقع بين درجة الصفر المنوى و25 منوية ولمدة دقيقة واحدة :



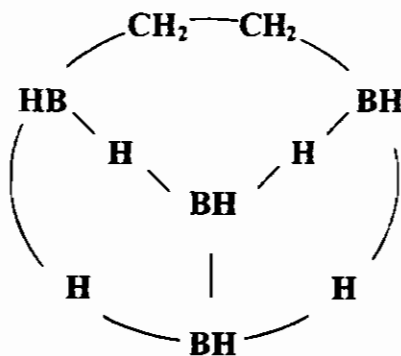
يتجزأ السترايورين فى درجة حرارة الغرفة إلى ثنائى البوران والهيدروجين أما هى الدرجات الحرارية المعتدلة فيشتمل ناتج تجزئته مجموعة من الهيدريدات على



ويحصل على مشتقاته الاكيلية مثل $2\text{-MeB}_4\text{H}_9$ وذلك بالسعوض عن ذرتى الهيدروجين الطرفيتين لذرتى البورون الثانية والرابعة فى رباعى البوران بالتفاعل مع ثانى مثيل الزئبق وتستطيع جزيئة الاثيلين أن تضيف نفسها إلى رباعى البوران بوجود ALCL_3 لتفعل المركب $\text{B}_4\text{H}_8\text{C}_2\text{H}_4$:



وللمركب الأخير الصيغة التركيبية التالية :

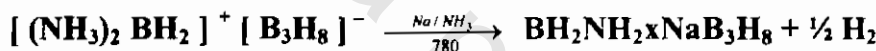


لا يشتعل رباعي البوران النقي في الهواء غير أن حرقه يؤدي إلى تكوين ثنائي البوران والهيدروجين و $H_2B_2O_3$ ويتحلل تحللاً مائياً بطيئاً يؤدي إلى تكوين حامض البوريك كما أن تفاعله مع الكحول الايثيلي يؤدي إلى تكوين $B(OEt)_3$

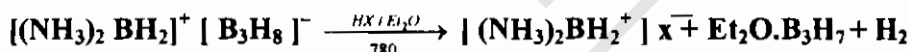
ويتفاعل البروم مع رباعي البوران في غضون 12 إلى 18 ساعة وعند درجة حرارة -15 مئوية ليعطي المركب $2-BrB_4H_9$ ويتفاعل مع HCL ببطء وبوجود $AlCl_3$ ليعطي BCl_3 ويتفاعل مع الأمونيا أحدي قواعد لويس القوية ليعطي المركب $[B_3H_8] [(NH_3)_2BH^+]$:



وعند معاملة المركب الناتج مع الصوديوم بوجود الأمونيا في درجة حرارة -78 مئوية يحصل التفاعل الآتي :-



أما عند معاملته مع حامض معدني بوجود الاثير فيحصل التفاعل الآتي :



البنتابورين B_5H_9 :-

هو مركب ذو فعالية كبيرة وهو سائل متطاير وينجمد في درجة حرارة 46.8 مئوية ويغلي في درجة حرارة 60 مئوية . وقد أمكن تحديد تركيبه الجزيئي بواسطة حيود الاشعة السينية والحيود الالكتروني . تترتب ذرات البورون في رؤوس هرم رباعي القاعدة ويتصل بكل منها ذرة هيدروجين طرفية . وتحتوي جزيئه على أربعة جسور من ذرات الهيدروجين تربط بين ذرات بورون القاعدة .

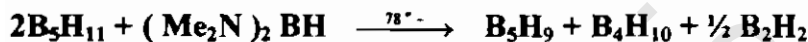
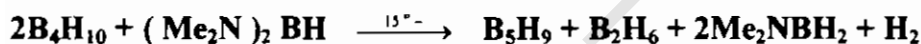
تحضيره :-

بواسطة التكسير الحرارى لثنائى البوران أما تحضيره على النطاق الصناعى فيتم بمزج ثنائى البوران مع خمسة أضعاف حجمه من الهيدروجين ويسخن المزيج عند ضغط لا يقل عن ضغط جوى واحد ثلاث ثوانى وفى درجة حرارة 250 مئوية أو لمدة 15 ثانية فى درجة حرارة 250 مئوية حيث يتحول 30% من ثنائى البوران إلى خماسى البوران ويحضر خماسى البوران أيضاً من انخال بروتون إلى الأيون $B_5H_8^-$.

وخماسى البوران هو احد نواتج إضافة البروتون إلى الأيون $B_3H_8^-$ أو إلى الأيون B_9H_{14} وذلك بواسطة حامض الفوسفوريك المتعدد فى إناء مفرغ . تعمل مركبات الإضافة LB_3H عاملاً مساعداً على تحويل رباعى البوران إلى خماسى البوران كما يلى :

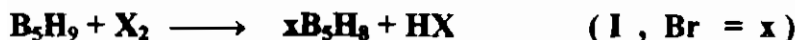


كما يعمل المركب $(Me_2N)_2BH$ عاملاً مساعداً أيضاً على تحويل رباعى البوران أو خماسى البوران إلى خماسى البوران كما يلى :



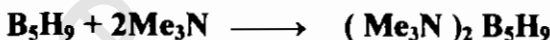
تفاعلاته الكيميائية :

يتفاعل مع الهالوجينات مباشرة ويحصل التعويض عند ذرة الهيدروجين المتصلة بذرة البورون فى قمة الهرم الرباعى كما يلى :



والمركب المائل الناتج من تفاعل خماسى البوران مع الكلور يحضر فى درجة
الصفى المنوى بوجود BCL_3 , $AlCl_3$ ويتفاعل خماسى البوران مع هاليدات الكلى
ويحصل تعويض مجاميع الاكيل عند قمة الهرم الرباعى . وعند هذا الموقع أيضاً
تتفاعل الاوليفينات بوجود $AlCl_3$.

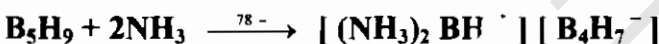
ويتفاعل مع بخار الكربون مكونا الكربورينات ذات الصيغ الكيمائية $C_2B_5H_7$
, CB_5H_7 ويكون مركب إضافة بتفاعله مع ثالث مثيل امين كما يلى :



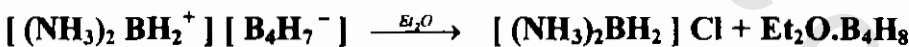
أما وجود زيادة من ثالث مثيل امين فتؤدى إلى تجزؤ المركب الناتج من
التفاعل السابق وتكون مركبات إضافة أخرى كما يلى :



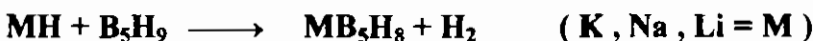
ويتفاعل خماسى البوران مع الأمونيا لتكوين المركب الأتى :



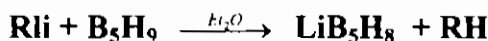
ويتفاعل المركب الأخير مع HCl بوجو . الايثر كما يلى :



وتتفاعل هايدريدات العناصر القلوية مع خماسى البوران إذا يتحرر الهيدروجين
وتتكون أملاح للأيون $B_5H_8^-$ كما يلى :



ويتفاعل مثيل ليثيوم أو بيوتيل ليثيوم بطريقة مشابهة كما يلي :

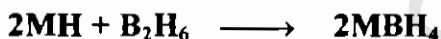


البوروهيدريدات :-

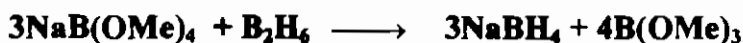
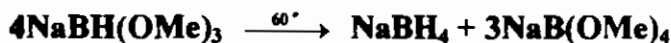
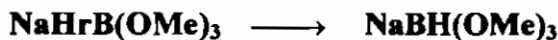
وهى من المشتقات المهمة للبورفيات وقد استعملت بصورة رئيسية فى تحضير كثير من المركبات المعقدة والمركبات العضوية . وأيون البور . وهيدريد BH_4^- كاشف نيوكليوفيلى يهاجم الجزيئات التى يتفاعل معها عند المواقع ذات الشحنة الالكترونية وهو مادة مختزلة إذ يقوم بتجهيز أيون الهيدريد H^- فى الكيمياء اللاعضوية والعضوية بوروهيدريدات العناصر القلوية MBH_3 لها أهميتها فى كثير من التفاعلات الكيميائية وهى عبارة عن مركبات صلبة مائياً ببطء فى الهواء وتقل قابلية تحللها المائى بازدياد الوزن الذرى للفلز .

تحضيرها :-

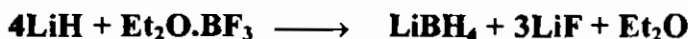
بالاتحاد المباشر بين هيدريد الفلز وثنائى البوران فى محاليل ايثرية :



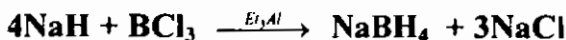
ويعد بوروهيدريد الليثيوم اسهل تحضيراً بهذه الطريقة وفى درجة حرارة الغرفة أما بوروهيدريد الصوديوم فيحضر بوجود ثالثا مثيل بورات كما يلي :



من تفاعل هيدريد الفلز مع ثالث فلوريد البورون الايثرى كما يلي :



وتحضر بهذه الطريقة جميع بوروهيدريدات العناصر القلوية ويمكن الاستعاضة عن ثالث فلوريد البورون بثالث كلوريد البورون كما يلي :



ويمكن أن يحصل التفاعل بالاتحاد المباشر بين العنصر القلوي وثالث هاليد البورون بوجود الهيدروجين كما يلي :



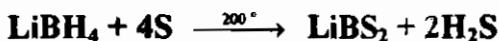
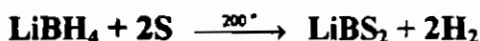
من تفاعل بعض البوروهيدريدات فى المحاليل المائية الكحولية والقاعدية كما يلي :

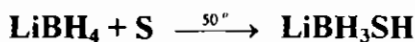


ويفضل استعمال هذه الطريقة لتحضير بوروهيدريدات البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم وذلك لأن أملاح هذه العناصر أقل نوبانا فى المحلول المائى من أملاح الليثيوم والصوديوم .

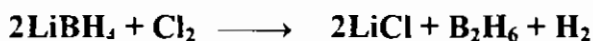
تفاعله الكيميائية :-

تشتعل فى الهواء عند الدرجات الحرارية العالية ويكون للناتج النهائى لاشتعالها ميتابورات الفلز MBO_2 ويعتمد تفاعلها مع الكبريت على نسبة المولد المتفاعلة ونوع المذيب ودرجة الحرارة كمايلي:

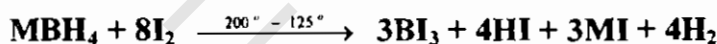




ويتفاعل بوروهيدريد الليثيوم مع الكلور في درجة حرارة -60 مئوية كما يلي :

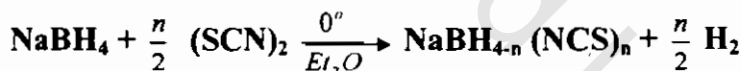


أما البروم فلا يتفاعل مع NaBH_4 دون درجة 80 مئوية ، غير أنه يتفاعل بشدة مع KBH_4 في درجة حرارة الغرفة مكوناً KBr ، B_2H_6 ، HBr وكميات قليلة جداً من BBr_3 أما اليود فيكون مع هذه البوروهيدريدات BI_3 بصورة رئيسية .



وتتفاعل الهالوجينات البينية لتعطي البوروهيدريدات المعوضة جزئياً

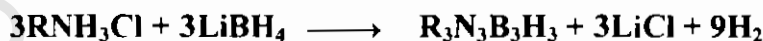
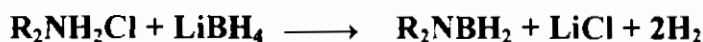
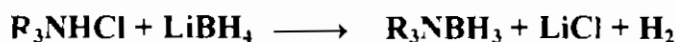
كما يلي :



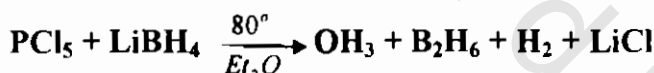
ويعتمد تفاعل بوروهيدريدات العناصر القلوية مع هاليدات الأمونيوم على مقدار التعويض في جذر الأمونيوم. وعندما يكون جذر الأمونيوم تام التعويض تتكون بوروهيدريدات جذر الأمونيوم تام التعويض كما يلي :



ومع جذر الأمونيوم المعوض جزيئاً تحصل التفاعلات الآتية .



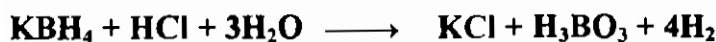
وتتفاعل مركبات الفوسفور الثلاثى التكافؤ مع بوروهيدريدات العناصر القلوية ، ويتكون عن هذه التفاعلات الفوسفين PH_3 والفوسفين المعوض ومركبات إضافة أخرى . أما مركبات الفوسفور الخماسى التكافؤ فيختزل بها الفوسفور إلى حالة التأكسد +3 كما يلى :



وتتحلل بوروهيدريدات العناصر فى المحلول المائى ببطء عندما يكون الاس الهيدروجينى $pH > 7$ وبسرعة عندما تكون $pH < 7$ إذا يتحلل $LiBH_3$ مبدئياً بسرعة عند درجة حرارة 20 مئوية غير أن معدل تحلله المائى يتضاعف بسبب ازدياد قيمة pH كما يلى :



ونى المحلول الحامضى يمثل التحلل المائى بالمعادلة التالية :



وتتفاعل هذه البوروهيدريدات مع مركبات العناصر الانتقالية حيث يقوم الأيون BH_4 بتجهيز أيون الهايدريد الذى يقوم باختزال حالة تأكسد العنصر الانتقالي إلى حالة تأكسد أقل ويتكون عن التفاعل فى بعض الاحيان مركبات هايدريدية معقدة مثل $[Ni(en)_3](BH_4)_2$ و $[Co(NH_3)_2](BH_4)_2$ و $[Co(NH_3)_6](BH_4)$ و $Mn(CO)_5BH_4$ اما التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم فيمثل بالمعادلة :



الكاربورينات :-

تشكل هذه المركبات تطوراً كبيراً جداً فى كيمياء هايدريدات البورون فى وقتنا الحاضر . وهى عبارة عن مشتقات لهايدريدات البورون تتكون باحلال ذرة كربون أو أكثر فى الهيكل الذى تكونه ذرات البورون دون أن يحدث ذلك تغيراً فى التركيب الجزيئى أو الالكترونى لهايدريدات البورون وذلك لأن ذرة الكربون تعد نظيراً الكترونيا للأيون B^- كما هى نظير الكترونى أيضاً لذرتى البورون والهيدروجين المترابطين معاً فى رابطة $B - H$ واغلب الكاربورينات المعروفة مشتقة من هايدريدات البورون ذات الصيغ العامة التالية :



وتوجد من الكاربورينات ثلاثة اصناف رئيسية هى :

1. الصنف المسمى **Closo** والصيغة العامة لمركبات هذا الصنف هى $CaB_{n-a}H_{n-a+2}$ واكثر هذه المركبات معرفة هى تلك التى تكون فيها a مساوية إلى 2 أى $C_2B_{n-2}H_n$ وإذا استبدلت إحدى أو كلنا ذرتى الكربون بالنظير الالكترونى **B** نحصل على التسالى على المركبات $CB_{n-4}H_n$ و $B_nH_n^{-2}$ وإذا استبدلت إحدى ذرتى الكربون بنظيرها الالكترونى **BH** تتكون مجموعة المركبات ذات الصيغة $CB_{n-4}H_{n+4}$ وجميع هذه المركبات ذات تركيب جزيئى يشابه التركيب الجزيئى لهايدريدات B_nH_{n+2} .

2. الصنف المسمى **Nido** والصيغة العامة لمركباته هي : $C_nB_{n-2}H_{n+4}$ ومن الممكن استبدال ذرة الكربون بأحد النظيرين الإلكترونيين **BH** أو **B** لينتج عن ذلك مركبات تشابه في تركيبها الهائيريد B_nH_{n+4} فعندما تكون $6=n$ نحصل على مجموعة من المركبات ذات تركيب يشبه تركيب الهائيريد B_6H_{16} وهذه المركبات هي :



3. الصنف المسمى **Arachno** ومركبات هذا الصنف أقل انتشارا من مركبات الصنفين السابقين أما الصيغة العامة لهذه المركبات فهي : $C_nB_{n-2}H_{n+6}$ ومن المركبات تشابه في تركيبها الهائيريد B_nH_{n+6} فمثلا يعزى الكاربورين $C_2B_7H_{13}$ إلى الهائيريد B_9H_{15} وإلى أيون الهائيريد B_9H_{14} .

تحضير الكاربورينات :

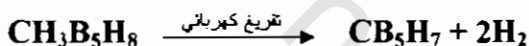
من مركبات الصنف **Nido** المرونة $C_2B_3H_2$ -2 أو هو نظير الكتروني للهائيريد B_5H وأربعة مركبات أخرى تتأطر الكترونيا الهائيريد B_6H_{10} وهي $2-CB_5HG$, $4.5-C_3B_4H_8$, $2.3.6-C_3B_3H_7$, $3.4.5.6-C_4B_2H_6$ اغب هذه المركبات ومشتقاتها الاكيليية من تفاعل البورينات مع المركبات الاسيتيلينية تحت ظروف اكثر اعتدالا من تلك الظروف التي تستعمل في تحضير كاربونيات الصنف المسمى **Closo** يتفاعل الهائيريد B_5H_9 مع الاسيتلين عند درجة حرارة $215^\circ C$ لتكوين الكاربورين $C_2B_4H_8$ (بنتاج مقدار 40%) وبضعة مشتقات مثيلية $2-CB_5H_9$.

أما في درجة حرارة $450^\circ C$ مئوية أو عند ارسال تفريغ كهربائي تكون كاربورينات صغيرة الحجم من الصنف **Closo** وبطريقة مماثلة يتفاعل رباعي البوران وخماسي البوران ببطء مع الاسيتيلينات بين درجتى حرارة $25-50^\circ C$ مئوية لتكوين مشتقات **do** . أما في درجة حرارة $100^\circ C$ مئوية فيكون التفاعل ذا طبيعة انفجارية وتنتج عنه كاربورينات الصنف **Closo** .

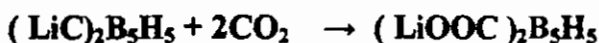
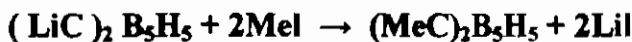
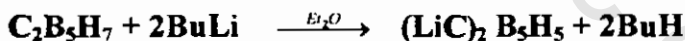
ويتفاعل B_5H_9 السائل مع $LiC=CMe$ ليعطى $2-EICB_5H_9$, $2-Me-2.3-C_2B_4H_8$ ووجد أن كاربورينات الصنف Closos ذات الحجم الصغيرة وذات الصيغ $C_2B_nH_{n+2}$ و CB_5H_7 تحضر بطرق مختلفة نذكر منها:

1. تحول كاربورينات الصنف Nido إلى الصنف Closo
2. بواسطة التفاعلات ذات الطاقة العالية بين البورينات والاسيتيلينات.
3. التكسير الحرارى أو إرسال تفريغ كهربائى لا لكيلات البورينات.
4. تفاعل البورينات مع بخار الكربون.
5. تفاعل الكيلات البورينات مع الاسيتيلينات
6. إزالة الهالوجينات من هاليدات الكيلات البورينات بواسطة العناصر القلوية.

ولا ينتج عن التفاعلات المذكورة أعلاه كاربورينات أكبر من $C_2B_5H_7$ إلا بكميات قليلة جداً كما يحضر الكاربورين CB_5H_7 بإرسال تفريغ كهربائى صامت فى المركب مثيل خماسى البوران $CH_3B_5H_8$ كما يلي :

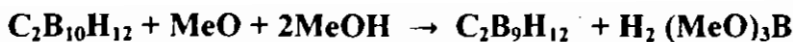


ومن اسهل الكاربورينات صغيرة الحجم تحضيراً هو المركب $C_2B_5H_7$ - 2.4 إذ يحضر بنسأته مقداره 40% بواسطة التكسير الحرارى للكاربورين $Nido-C_2B_4H_8$ وتعرف لكاربورين مشتقات كثيرة ، وتوضح التفاعلات المذكورة فى ادناه بعضاً منها :

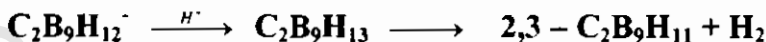


أما كاربورينات الصنف Clos متوسطة الحجم ذات الصيغة $C_2B_nH_{n+2}$ قوية

كما يلي :



وإذا أضيف بروتون إلى الأيون الناتج في هذه المعادلة ثم يسخن يحصل التفاعل الآتي :



والكاربوريين $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ Closo هو من أكثر أنواع الكاربورينات استعمالاً وله مشتقات كثيرة جداً . يمكن الحصول عليه بالتفاعل المباشر بين الاسيتيلين وعاشري البوران $\text{C}_{10}\text{H}_{14}^{14-}$ بوجود إحدى قواعد لويس ويفضل أن تكون Et_2S في البنزين أو الايثرالديروبيلى .



وإذا سخن هذا المركب إلى درجة حرارة 470 مئوية تمثل ذرتا الكربون الموقعين 7,1 وهما الموقعان ميتا إذا سخن إلى درجة حرارة 600 مئوية فتحتل ذرتا الكربون الموقعين 1, 12 وهما الموقعان بارا .

يمكن الحصول على مشتقات كثيرة لهذا الكاربورين وذلك بالتعويض عند ذرتي الكربون في الموقع أورثو وذلك باستبدال ذرتي الهيدروجين المرتبطتين بعدد كبير من المواد المتفاعلة .

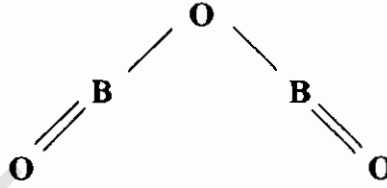
المركبات الأوكسجينية للبورون :-

يوجد للبورون في الطبيعة بشكل مركبات الاوكسو ولا يوجد مطلقاً بصورة حرة أو متحداً مع أى عنصر آخر غير الأوكسجين . وتعد كيمياء البورون مع الأوكسجين . وأن الاوكسيد الرئيسى للبورون هو ثالث اوكسيد البورون والذي يتكون

عند تسخين البورون فى الهواء أو الاوكسجين . وهو يحضر كذلك بإزالة الماء من حامض البوريك :



ولقد دلت دراسة الاطياف تحت الحمراء ودارسة الحيود الالكترونى أن جزيئة ثالث اوكسيد البورون تتخذ الشكل الآتى :

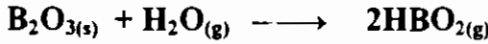


طول الرابطة B-O 1.36 انجستروم وطول الرابطة B=O 1.20 انجستروم .
أما الزاوية B-O-B فلم يمكن تحديدها بالضبط وهى تتراوح ما بين 95 إلى 125° .

ووجد أن ثالث اوكسيد البورون حامضى التأثير كليا ومنصهره نو قليلة على إذابة اغلب الاكاسيد الفلزية لتكوين الزجاج المحتوى على البورات والذى تتصف أنواع منه بألوان مميزة كما تستطيع العناصر القلوية وكذلك المغنسيوم والالمنيوم أن تختزل ثالث اوكسيد البورون إلى عنصر البورون غير النقى أما الكربون فلا يستطيع اختزال هذا الاوكسيد وحتى فى الدرجات الحرارية العالية (إذ يتكون كربيد البورون عند هذه الظروف) .

وتتفاعل الأمونيا معه فى درجة حرارة 600 مئوية ويتكون عن هذا التفاعل نايتريد البورون BN أما هايدريد الكلسيوم فيتفاعل معه فى درجات حرارية عالية ليعطى سلس بوريد الكلسيوم CaB₆

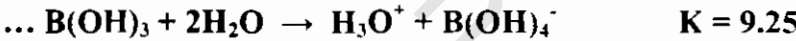
ويذوب ثالث أكسيد البورون في الماء إذابته مصحوبة بانبعاث الحرارة ،
ويتكون عن إذابته حامض البوريك $B(OH)_3$ أما مع بخار الماء فيتكون حامض
الميتابوريك $HB(O)_2$ كما يلي :



ومن أهم استعمالات ثالث أكسيد البورون هو في صناعة الزجاج المحتوى
على البورسليكات وهذا النوع من الزجاج يستعمل بصورة واسعة لأن معامل تمدده
الحرارى صغير .

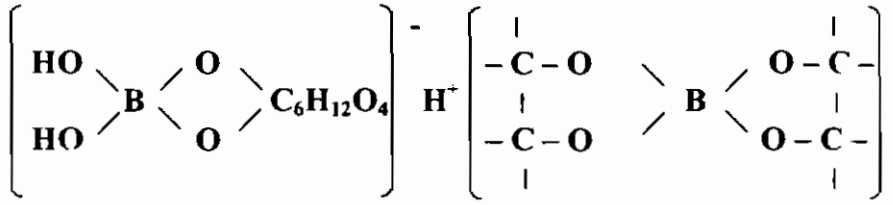
حامض البوريك :-

يحضر بمعاملة المحاليل المائية للبورات مع الأحماض المعدنية وكذلك من إذابة
ثالث أكسيد البورون في الماء وهو حامض ضعيف جداً ، احادى القاعدية ، يعمل على
تقبل أيون الهيدروكسيل من أن يعمل على أن يهب البروتون كما يلي:



وعلى الرغم من كون حامض البوريك حامضاً ضعيفاً جداً إلا أنه يمكن زيادة
حامضيته وذلك بتكوينه لمركبات كيليتية مع أنواع معينة من الكحولات الهيدروكسيل
مثل الجليسرول أو المانيتول ، إذ بوجود مثل هذه الكحولات يعاير حامض البوريك كما
لو كان حامضاً قوياً ، حيث يزداد ثابت بمعامل يزيد عن 10^4 (أى تنخفض قيمة PK
من 9.25 إلى 5.15)

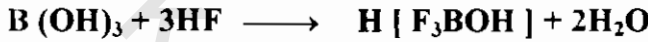
ولقد وجد أن تكوين مثل هذه المركبات يشكل اساس استعمال هذا الحامض في
الكيمياء التحليلية والمركبات الكيليتية الناتجة مبينة في الشكل (أ) مع الجليسرول
(وهو يمثل ارتباط مجموعتين كيليتيين بذرة البورون) وفي الشكل (ب) مع المانيتول
(وهو يمثل مجموعة كيليتية واحدة) .



(أ)

(ب)

وتتفاعل محاليل حامض البوريك المائية مع أيون الفلوريد لتكوين أحماض الفلوربوريك المختلفة تتخلص هذه التفاعلات بالتكوين الربع للحامض ثالث فلوريد حامض البوريك $\text{H}(\text{F}_3\text{BOH})$ الذي يتحول ببطء إلى رابع فلوريد حامض البوريك HBF_4 كما يلي :



وتعرف الآن سلسلة كاملة من هذه الأحماض وهى $\text{H}[\text{F}_3\text{B}(\text{OH})_2]$ ، $\text{H}[\text{FB}(\text{OH})_3]$ ، $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$ إضافة إلى الحامضين المذكورين فى المعادلتين السابقتين .

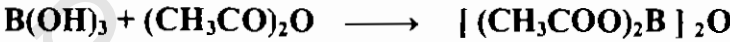
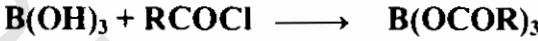
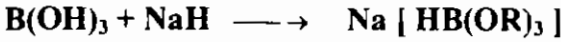
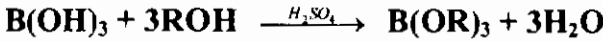
وينوب حامض البوريك فى سائل الامونيا عند درجة حرارة 25 مئوية والبيريدين (قابلية نوبانه مول واحد فى كل لتر درجة حرارة 25 مئوية) والدايوكسان (قابلية نوبانه 0.21 مول فى كل لتر عند درجة حرارة 25 مئوية) والكحول الميثيلى وحامض الكبريتيك . وتفاعله مع حامض الكبريتيك يمثل بالمعادلة :



كما يتفاعل مع الحامض $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ معطياً حامض الكبريتيك كما يلي :



وفيما يلي نماذج أخرى من تفاعلاته :



البورات :-

وهي مركبات ذات تركيب معقد . والقواعد التركيبية التي تنظم الارتباط الكيمائى فى بورات الفلزات فيمكن تلخيصها بما يأتى :

1. يرتبط البورون تناسقياً مع الأوكسجين أما بتكوينه وحدات ذات شكل مثلث مستو



2. تعرف للبورات وحدات بنائية متعددة ، منها وحدات أحادية النواة (أى تحتوى على ذرة بورون واحدة) ووحدات ثنائية النواة وأخرى ثلاثية النواة وأخرى رباعية النواة وهناك وحدات خماسية النواة أيضاً .

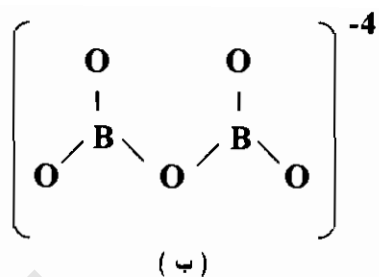
3. الوحدة التركيبية الأساس فى البورات متعددة النواة ($n > 3$) عبارة عن حلقة ذات

ثلاث متعاقبة من البورون والأوكسجين.يمثل الشكل التالى التركيب الجزيئى لأنواع البورات المختلفة فالشكل (أ) يمثل تركيب البورات أحادية النواة مثل

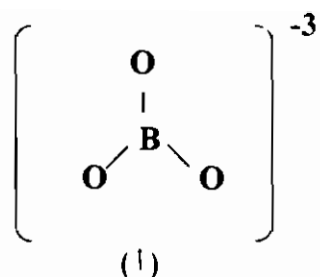
بورات العناصر القلوية الترابية النادرة وبورات المغنيسيوم $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$

وبورات البريليوم القاعدية $\text{Be}_2(\text{OH})\text{BO}_3$ وبورات الكوبلست $\text{CO}_3(\text{BO}_3)_2$

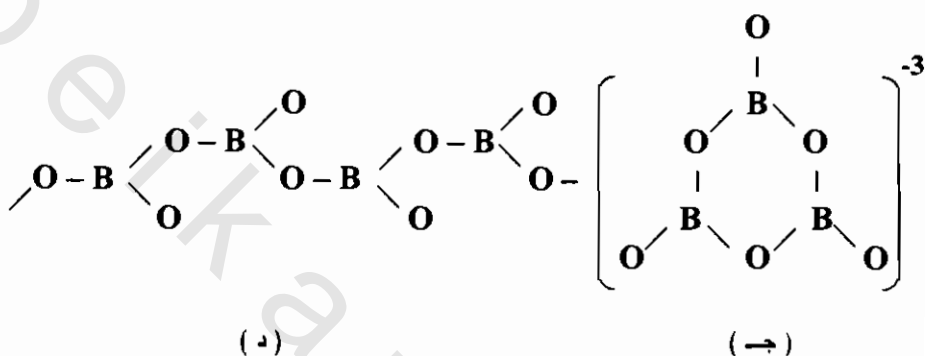
وحامض البوريك B(OH)_3 .



(4)

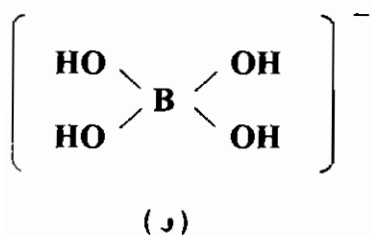


(1)

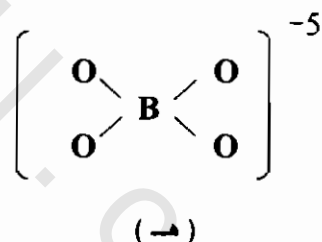


(2)

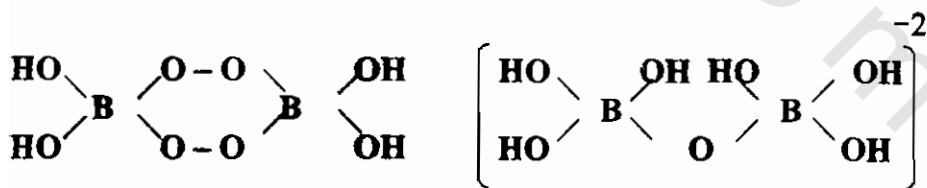
(3)



(5)



(4)



(5)

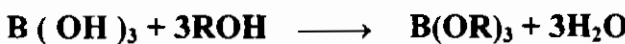
والشكل (ب) يمثل وحدات بنائية ثنائية النواة $B_2O_5^4$ ومن أمثلة هذه البورات النواة $B_3O_6^3$ ومن أمثلة مركباتها ميتابورات الصوديوم $NaBO_3$ وميتابورات البوتاسيوم KBO_2 والتي يمكن تمثيلها أيضاً بالصيغة $M_3B_3O_6$

والشكل (د) يمثل وحدات بنائية متعددة النواة $(BO_2)_n^{2-}$ ومن أمثلها $Ca(BO_2)_2$ أما المركبات المحتوية على الوحدة البنائية Bo_4 وممثل الشكل (هـ) ومن أمثلة هذه البلورات $Ta BO_4$. $NbBO_4$ و $B(OH)_4$ الممثل بالشكل (و) . ويمثل الشكل (س) وحدات بنائية ثنائية النواة للشكل المجسم الرباعي الوجوه ومن أمثلة هذه المركبات المركب $MgB_2O(OH)_6$ والشكل (ح) يمثل وحدات بنائية حلقية ثنائية النواة من أمثلة مركباتها ربورات الصوديوم $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$.

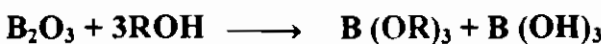
مركبات البورات العضوية :-

وهي المركبات التي تحتوي على الرابطة $B - O$ تتألف أغلبها من وحدات بنائية ذات شكل مثلثي مستو ومن أمثلتها البورات ذات الصيغة $B(OR)_3$ والمجموعة R قد تمثل مجموعة الكيلية أو اريليه وقد تكون هذه المركبات غير متناظرة مثل $(OR) (OR) (OR) , ROB (OR) ,$

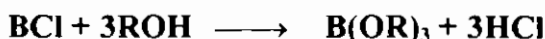
وتحضر البورات العضوية المتناظرة $B(OR)_3$ من تفاعل حامض البوريك مع أحد للكحولات وإزالة الماء الناتج من التفاعل التالي :



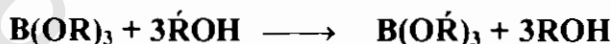
وإن استعمال ثالث أوكسيد البورون بدلاً من حامض البوريك يضمن إزالة الماء وفي هذه الحالة يتفاعل نصف البورون فقط مع الكحول كمايلي:



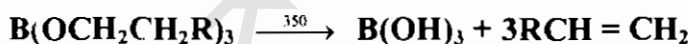
وتحضر أيضاً من تفاعل ثالث كلوريد البورون مع الكحول كما يلي :



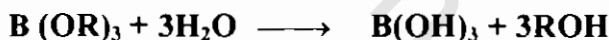
وتحضر بورات عضوية ذات أوزان جزيئية عالية من أخرى ذات أوزان جزيئية منخفضة كما يلي :



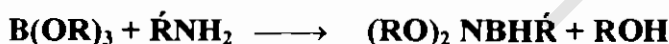
وتشارك الكيلات البورات العضوية في كثير من التفاعلات الكيميائية فهي تتجزأ بالتسخين مكونة الأولفين كما يلي :



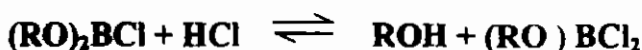
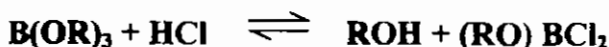
وتتحلل مائياً معطية الكحول الذي تكونت منه كما يلي :



وتتفاعل مع الأمينات كما يلي:



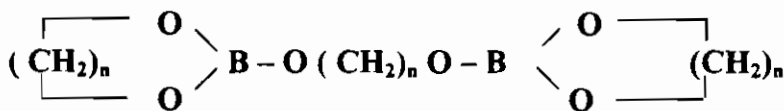
وتتفاعل مع HCl كما يلي :



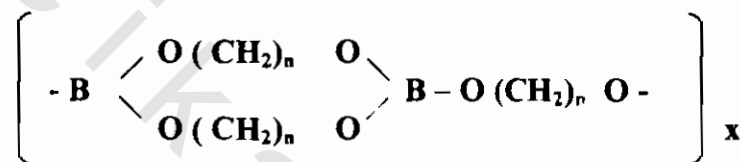
وتتفاعل مع الكلور كما يلي :



، في جميع هذه التفاعلات قد تمثل R مجموعة الكيل أو أرين ،أحادية أو ثنائية معوضة أو غير معوضة . مشبعة أو غير مشبعة وتتفاعل الكحولات ثنائية الهيدروكسيل لتعطي بورات عضوية ثنائية النواة أحادية الجزئية (الشكل أ) أو لتعطي بورات عضوية بوليمرية Polymeric (الشكل ب) كما يلي:



(أ)



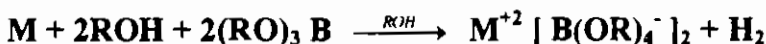
(ب)

المركبات المعقدة للبورات العضوية :

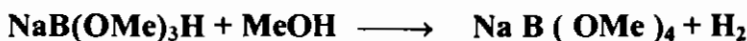
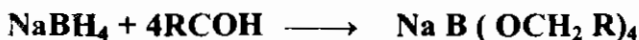
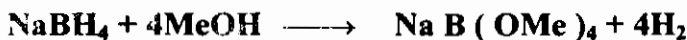
تتفاعل البورات العضوية والكوكسيدات الفلزات لتعطي مركبات معقدة وفقاً للمعادلة العامة الآتية :



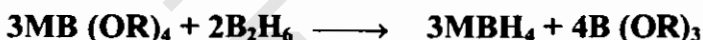
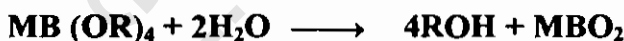
والفلز M يمثل أحد عناصر Ti , K, Li, Na أما إذا كان الفلز M واحداً من العناصر Ba , Sr , Ca , Mg فيحضر الكوكسيد الفلز في زمن اجراء التفاعل .



ويمكن استعمال بوردهايدريد الصوديوم NaBH_4 كمصدر للبورون في هذه التفاعلات كما يلي :

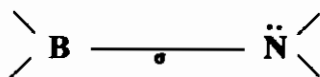


والمركبات المعقدة المحضرة فيما تقدم ذات استقرار في درجة حرارة الغرفة أو عند تسخينها في الفراغ ، لكنها تميل للتجزؤ فوق درجة حرارة 200 مئوية وتتحلل هذه المركبات تحللاً مائياً سريعاً سواء في المحلول المائي أو في الهواء الرطب . ويمكن اختزالها إلى بوردهايدريد الفلز بواسطة الدايبورين كما يلي :

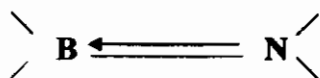


مركبات البورون مع النيتروجين :

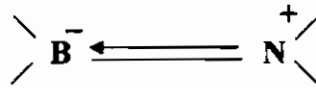
يكون البورون مركبات مع عدد من العناصر الأخرى كالكبريت والسليسيوم والفوسفور والزرنيخ والنايتروجين . أما مركباته مع النايتروجين فتسمى بالبورازينات إضافة الرابطة سيجما σ التي تتكون بين النايتروجين والبورون في المركبات الأمينية للبورين ومركبات الإضافة الأخرى



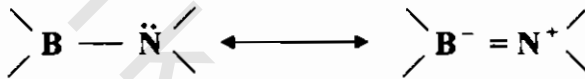
يوجد نوع من الارتباط π يتكون باشتراك زوج الإلكترونات المنفرد من ذرة النايتروجين مع الأوربتال $2p$ الفارغ من ذرة البورون كما يلي :



غير أن الصورة الأخيرة تضع شحنة موجبة على ذرة النايتروجين وشحنة سالبة على ذرة البورون كما يلي:

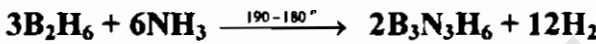


بعكس ما يخمنه فرق كهروسالبية العنصرين (كهروسالبية النايتروجين 3 وكهروسالبية البورون 2) الذى يشير إلى قطبية الرابطة σ باتجاه النايتروجين $B^+ \rightarrow N^-$ لكن هذه القطبية صغيرة ويمكن إهمالها . أما التأثير النهائى فهو أن توصف الرابطة بهجين رنينى كما يلي :

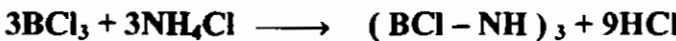


البورازين :-

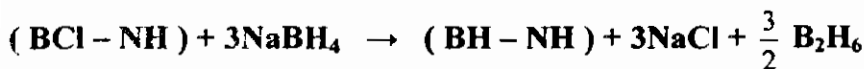
تمثل البورازينات أكبر وأوسع أصناف المركبات التى يكونها البورون مع النايتروجين وقد أمكن فصل البورازين (BH - NH) فى بادئ الأمر كسائل عديم اللون من مزيج ناتج تفاعل ثنائى البوران مع الأمونيا كما يلي :



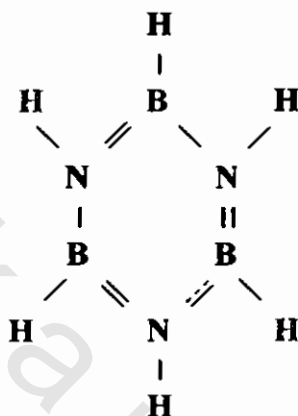
ولكن بسبب انخفاض نسبة الناتج وصعوبات فصله بهذه الطريقة ، يحضر هذا المركب من تفاعل ثالث كلوريد البورون مع كلوريد الأمونيوم كما يلي :



ويختزل الناتج الأخير إلى البورازين باستعمال بوردهايدريد الصوديوم :



وجزيئة البورازين (ويسمى أيضاً البورازل بشكل حلقة سداسية (كحلقة البنزين) مستوية تحتوى على ذرات متعاقبة من البورون والنيتروجين كما فى الشكل التالى :



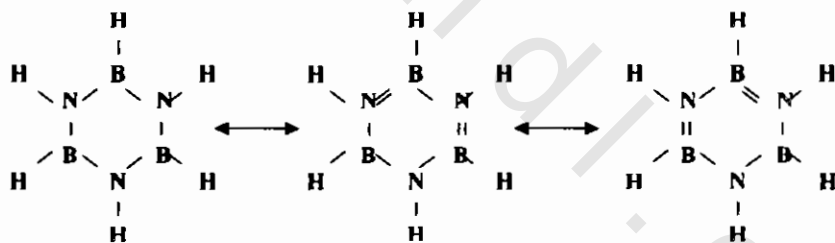
والبورازين ذو صفات فيزيائية وكيميائية تشابه صفات البنزين . فعند مقارنة أطوال الروابط فى جزيئة البورازين والبنزين نجدها متساوية كما يلى :

البورازين	البنزين
الرابطه B - N 1.44 أنجستروم	الرابطه C - C 1.42 أنجستروم
الرابطه N - H 1.02 أنجستروم	الرابطه C - H 1.08 أنجستروم
الرابطه B - H 1.20 أنجستروم	

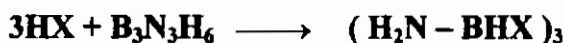
كما أن مقارنة صفاتها الفيزيائية تعكس هذا التشابه أيضاً كما بالجدول التالى .

البنزوين	البورازين	الخاصية
78.1	80.5	الوزن الجزيئي
35.3	32.8	درجة الغليان (بالمقياس المطلق)
27.9	21.6	درجة الانصهار (بالمقياس المطلق)
56.1	52.5	درجة الحرارة الحرجة (بالمقياس المطلق)
0.81	0.81	كثافة السائل عند درجة الغليان (جم / سم ³)
1.01	1.00	كثافة المادة البلورية عند درجة الانصهار (جم سم ³)
31.0	31.1	الشد السطحي عند درجة الانصهار (داين / سم)

ويسمى البورازين ، بسبب هذا التشابه ، بالبنزين اللاعضوي وتعطى لجزيئته صيغ الرنين المشابهة لصيغ البنزين كما يلي :

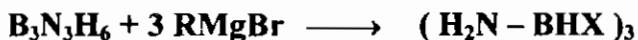


لكن البورازين أكثر فعالية كيميائية من البنزين ، فهو يعاني تفاعلات الأضافة التي لا يعانيها البنزين مثل ما يلي :

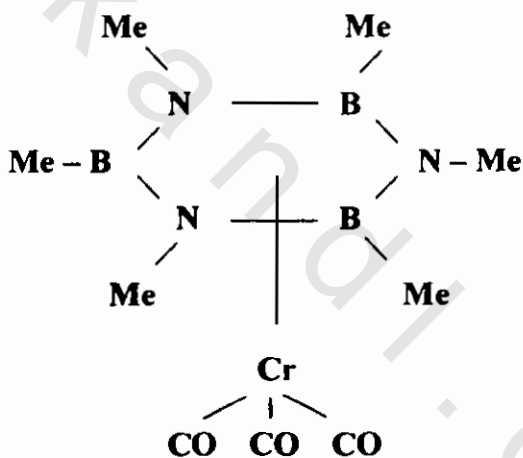


حيث (OR , OH , I , Br , Br , Cl - X)

والبورازين يتجزأ ببطء ويتحلل مائياً إلى الأمونيا وحامض البوريك في درجات الحرارة العالية ويتفاعل هو أو مشتقاته مع كواشف جرينيارد كما يلي :



وتفاعلات الإضافة التي يشترك فيها البورازين تنفي عنه الصفة الاروماتية ،
أو أن الصفات الاروماتية التي وصف بها سابقاً مبالغ فيها . لكن البورازين أو مشتقاته
من ناحية أخرى يشترك في تكوين مركبات معقدة مع العناصر الانتقالية كتلك المركبات
التي يكونها البنزين ولنذكر المركب المعقد الآتى مثالاً على هذه الصفة :



هاليدات البورون :-

يكون البورون مركباته الهاليدية مع جميع الهالوجينات وذلك في درجات
حرارية عالية وجميعها مركبات تساهمية ، تزداد درجات انصهارها وكذلك درجات
غليانها بازدياد الوزن الذري للهالوجين ، ثالث فلوريد البورون وثالث كلوريد في حالة
غازية ، وثالث بروميد البورون في حالة سائلة ، أما ثالث يوديد البورون فهو مادة

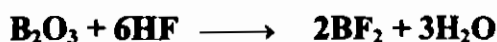
صلبة وهاليدات البورون عديمة اللون عندما تكون نقية ، لكن ثالث بروميد البورون أو ثالث ايوديده يتلونان عند تعريضهما للضوء وذلك بسبب تحرر الهالوجين . ولقد نلت دراسات الحيود الالكتروني أن هاليدات البورون فى الحالة الغازية تتخذ شكل المستوى الثلاثى ، والزاوية X-B-X فيه تساوى 120 درجة أما الاوريتالات الهجينة التى يستعملها البورون فيها فهى من نوع sp^2 ويبين الجدول التالى بعض المعلومات المفيدة عن هاليدات البورون .

هاليد البورون	درجة الانصهار متوية	درجة الغليان متوية	طول الرابطة B - X انجستروم	طاقة الرابطة B - X كيلو جول/مول	حرارة التكوين كيلو جول/مول
BF ₃	1 k 7-	101 -	1.30	648	127-
BCl ₃	107 -	12	1.76	445.6	409.5-
BBr ₃	46 -	91	1.87	369.6	208.7
BI ₃	43 +	210	2.10	267.5	+

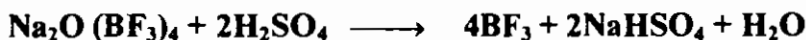
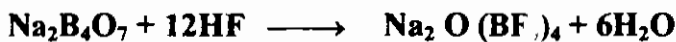
أن أهمية ثالثى فلوريد البورون كعامل مساعد فى كثير من العمليات الكيميائية الصناعية أوجبت تحضيره بكميات كبيرة ، والطريقة التجارية الرئيسية لتحضيره تتضمن معاملة مزيج منت فلوريد الكالسيوم وثالث أوكسيد البورون أو بعض بورات الفلزات مع حامض الكبريتيك المركز كما يلى :



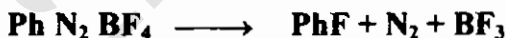
وعند استعمال ثالث أوكسيد البورون فى عملية التحضير يحضر أولاً فلوريد الهيدروجين ثم يسمح له بالتفاعل مع ثالث أوكسيد البورون كما يلى :



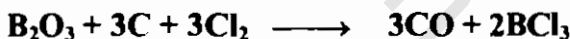
ولكن السبب قلة الناتج من ثالث فلوريد البورون أصبحت هذه الطريقة غير عملية واستعيز عنها بطريقة ذات مرحلتين تستهلك كميات أقل من حامض الكبريتيك لكل مول من ثالث فلوريد البورون كما يلي :



أما الطريقة المعملية لتحضيره فهي بواسطة التجزؤ الحرارى لمادة دايازونيوم فلوروبورات كما يلي :



أما ثالث كلوريد البورون فيحضر بمقياس تجارى بكلورة مزيجاً من الكربون وثالث أوكسيد البورون فى درجات حرارية تزيد عن 500 مئوية ويحضر فى المعمل بالتفاعل المباشرين الكلور والبورون كما يلي :



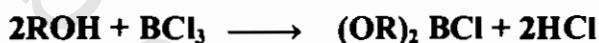
ويحضر ثالث بروميد البورون تجارياً بطريقة تماثل طريقة ثالث كلوريد البورون أما ثالث ايوريد البورون فيحضر من تفاعل بورو هايدريد الليثيوم مع اليود باستعمال الهكسان بوصفة مذيباً كما يلي :



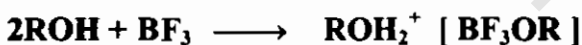
تفاعلاتها الكيميائية :

إن مركبات ثالث هاليدات البورون ذات شحنة الكترونية ، وهى غير مشبعة تناسيقاً وكذلك أغلب تفاعلاتها الكيميائية تتضمن تكوين مركبات معقدة مع قواعد لويس المناسبة وأغلب قواعد لويس التى تتفاعل معها تتضمن إحدى ذرات عناصر المجموعة الخامسة كالنايتروجين والفوسفور والزرنيخ ، أما إحدى ذرات عناصر المجموعة

السادسة كالأوكسجين والكبريت وهى بهذا تكون مئات من المركبات المعقدة المتفاوتة فى درجات الاستقرار فمثلا يتفاعل ثالث كلوريد البورون أو ثالث بروميد مع الكحولات لتكوين مركبات بصورة . غير أن المركبات الناتجة حساسة جداً نحو البروتون المتصل بذرة أوكسجين الكحول فيؤدى الأمر إلى كسر الروابط $B - Cl$ أو $B - Br$ لتكوين HCl أو HBr كما يلي :



غير أن تفاعل مثل الكحولات مع ثالث فلوريد البورون يؤدي إلى تكوين مركبات إضافة مستقرة لا تكسر فيها الرابطة $B - F$ لأنها قوية ويحصل سلوك مماثل عند التفاعل مع ثاني ميثيل أمين كما يلي :

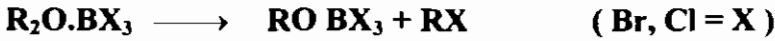


ويتكون مع ثالث فلوريد البورون مركب مستقر Me_2NH , BF_3 أما مع ثالث كلوريد البورون أو ثالث بروميد فيحصل التفاعل الآتى :



وكذلك عند التفاعل مع الاثيرات ذات الصيغة R_2O حيث R يمثل مجموعة الكيل أو أريل يعطى ثالث فلوريد البورون مع ثاني ميثيل اثير المركب $(Me)_2O \cdot Et$ وهو أعلى درجة عالية من الاستقرار بحيث يمكن تقطيره فى درجة حرارة 127 مئوية دون أن يتبدل أما مركبات المماثلة الناتجة من تفاعل ثالث كلوريد البورون أو ثالث

بروميده فبالرغم من كونها مستقرة في درجة حرارة الغرفة إلا أنها تتجزأ أحياناً ببطء مكونة هاليدات الالكيل .



وفي جميع الأمثلة السابقة تلعب قوة الرابطة $B - F$ دوراً مهماً في أضفاء الثابت إلى المركبات التي يكونها ثالث فلوريد البورون أي أن هذه الملاحظات التجريبية تؤيد أن ثالث فلوريد البورون أقوى تقبلاً لزوج الإلكترونات من بقية هاليدات البورون

ويؤيد هذه الملاحظات التجريبية عاملان رئيسيان وهما كهروسالبية الهالوجينات والاعاقة الفراغية التي تسببها هذه الهالوجينات بتأثير حجمها . فالفلور من اكبر العناصر كهروسالبية وهو بهذا يترك على البورون ، في ثالث فلوريد البورون ، شحنة موجبة أكبر من تلك التي يتركها على البورون كل من الكلور أو البروم أو اليود في بقية هاليدات البورون .

وكذلك فإن ذرة الفلور ، وهي أصغر الهالوجينات حجماً ، لا تسبب للبورون ، في ثالث فلوريد البورون ، اعاقة فراغية تحول دون تكوينه للمركبات المعقدة ، كالأعاقبة الفراغية المتريدة التي تسببها ذرات الكلور أو البروم أو اليود بفعل اندياد حجمها ، واستناداً إلى هذين العاملين تكون القوى النسبية لهاليدات البورون في تقبل زوج من الالكترونات قواعد لويس.

وعلى العكس من هذا الاستنتاج الأخير ، دلت قياسات حرارة تكوين المركبات المعقدة الناتجة من تفاعل هاليدات البورون ، وكذلك قياسات عزوم ثنائي القطب لها ، إضافة للمعلومات المتوفرة من أطيايف الأشعة تحت الحمراء لها ، دلت كل هذه المعلومات على أن القوى النسبية لتقبيل زوج الالكترونات تقع حسب النظام الآتي :



وإذا كان هذا النظام ساري المفعول ما الذي يجعل المركبات التي يكونها فلوريد البورون أكثر ثباتاً من المركبات التي يكونها ثالث كلوريد البورون أو حتى المركبات

التي يكونها ثالث بروميد البورون؟ أو ما الذى يجعل ثالث فلوريد البورون أكثر استغناءً عن تقبل زوج الإلكترونات من ثالث بروميد البورون عند تكوين المركبات المعقدة .

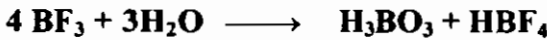
وللإجابة على ذلك نقول أن ذرة الفلور فى ثالث فلوريدا البورون (وهى أصغر الهالوجينات حجماً) تميل لأن تهب جزءاً من كثافتها الإلكترونية إلى ذرة البورون التى تحتوى على اوربتال فارغ $2p_n$ ذى تناظر مماثل وطاقة متقاربة مكونة معها نوعاً من الارتباط π وبهذا تزال الشحنة الإلكترونية فى ذرة البورون تقريباً وتصبح أكثر استغناء عن تقبل زوج من الكترولونات قاعدة لويس. ويمكن تمثيل الارتباط π فى جزيئته BF_3 صيغ الرنين الآتية :



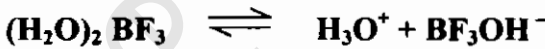
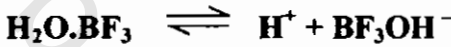
ويضعف هذا الميل لتكوين الارتباط π فى جزيئة BCl_3 كما ويضعف أكثر فى جزيئة BBr_3 وذلك لكبر اوربتالات الكلور $3p$ والبروم $4p$ مما يقلل احتمالات تلاحمها مع مدار البورون $2p$ أى أن الارتباط π يجعل الرابطة $B - F$ أقوى من الرابطين $B - Cl$ و $B - Br$ إذ تبلغ قوة الارتباط فى جزيئة BF_3 (48 كيلو سعر / مول) وفى ثالث كلوريد البورون (30 كيلو سعر / مول) وفى جزيئة BBr_3 (26 كيلو سعر / مول) ولهذه الاسباب يكون ثالث فلوريد البورون مدى اوسع من للمركبات المعقدة لكثير استقراراً من تلك التى يكونها BCl_3 أو BBr_3 .

ويعانى ثالث فلوريد البورون تحللاً مائياً جزئياً عند إذابته فى الماء . لما

الايونات السالبة التى تتكون فى المحلول فهى $\text{BF}(\text{OH})_2^-$, BF_3OH^- , BF_4^- كما يلي :



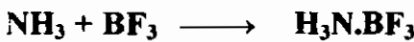
وباستعمال الكميات المقدره نسبياً من الماء أمكن فصل المركبات المائية H_2O , BF_3 , $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{BF}_3$ واللذين يتأينان وفقاً للمعادلتين :



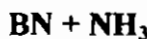
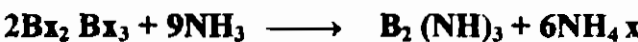
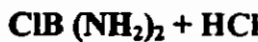
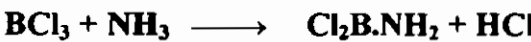
أما بقية هاليدات البورون فتتحلل تحللاً مائياً سريعاً كما يلي :



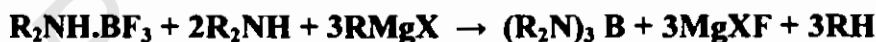
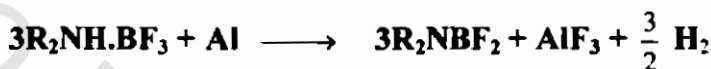
وتكون الأمونيا مركباً مستقراً مع ثالث فلوريد البورون كما يلي :



أما بقية هاليدات البورون فتتفاعل مع الامونيا بشدة ، وينتج عن هذا التفاعل مجموعة مركبات تشمل الأمينات والامينات وحتى نايتريد البورون كما يلي :



وتتفاعل الامينات الاليفاتية الاحادية أو الثانوية بسهولة مع ثالث فلوريد البورون مكونة معه مركبات معقدة لا تفقد فلوريد الهيدروجين إلا في درجات الحرارة العالية . ويمكن إزالة فلوريد الهيدروجين من هذه المركبات وعند درجات حرارة أقل وذلك باستعمال فلز فعال أو باستعمال أحد كواشف جرينيارد كما يلي :

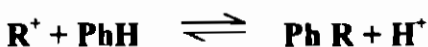
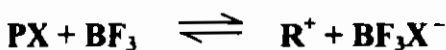


وبالاستعمال المعتنى به لكميات الامينات الاولية أو الثانوية يمكن الحصول على مركبات معقدة مماثلة مع بقية هاليدات البورون ، لكنها عند التسخين تفقد هاليد الهيدروجين بسرعة كما يلي :

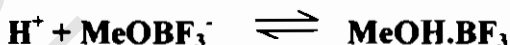
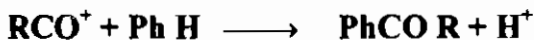
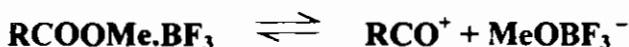
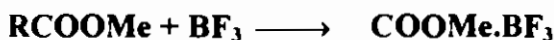


، ووجد أن هاليدات البورون وبصورة خاصة ثالث فلوريد وإلى حد ما ثالث كلوريد البورون مهمة جداً من حيث استعمالها عوامل مساعدة في كثير من العمليات الكيميائية الصناعية والتفاعلات العضوية . ويعد ثالث فلوريد البورون عاملاً مساعداً أكثر فعالية ، في كثير من التفاعلات الكيميائية ، من الأحماض المعدنية أو هاليدات الفلزات . وهو إلى جانب هذه المزية لا يؤدي إلى حصول تفاعلات جانبية غير مرغوب فيها .

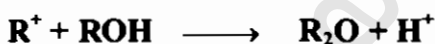
ومن المعروف أن ثالث فلوريد البورون يحفز تفاعل فريدل - جرافتس لتخليق الهيدروكربونات الاروماتية وذلك عن طريق تكوين أيون الكربونيوم الكيلى كما يلي :



وباستعمال مثل هذا التفاعل تحضر كثير من الكيتونات كما يلي :

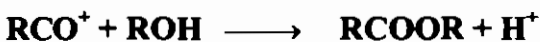
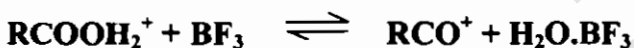
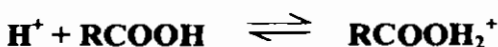


كما يحفز ثالث فلوريد البورون تحويل الكحولات إلى اثيرات كما يلي:



وتتضمن عملية تحويل الأحماض الكربوكسيلية إلى استرات ميكانيكية

مشابهة كما يلي :

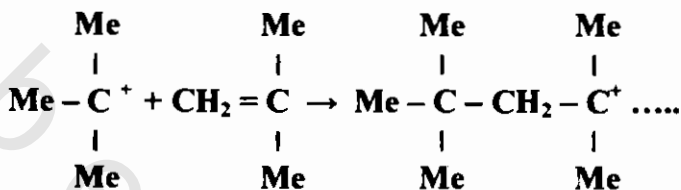
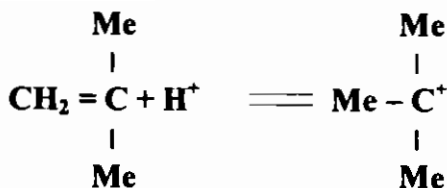


وتحفز بلمرة الاوليفينات أيضاً بواسطة ثالث فلوريد البورون بوجود مذيبات

مثل الماء وتتضمن الميكانيكية المحتملة تكوين أيون الكربونيوم متبوعاً بالإضافة

المتتابعة لجزيئات الاوليفين في تفاعل متسلسل كما يلي:





هاليدات العناصر :-

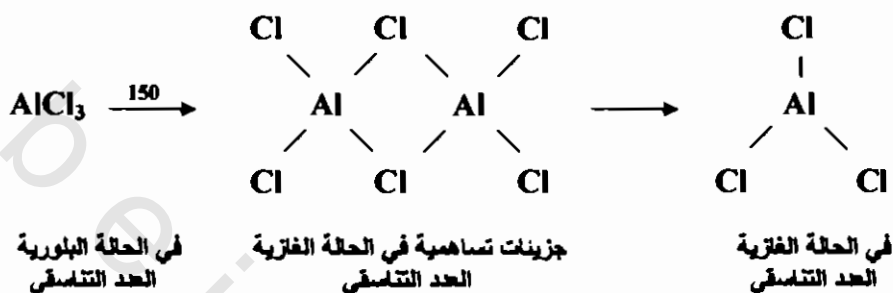
1- الألمنيوم :-

لهاليدات الألمنيوم كيمياء واسعة وهي مركبات مهمة في أغراض متعددة وبخاصة فلوريد الألمنيوم و AlF_3 الذي تقترن أهميته بإنتاج الألمنيوم وكوريد الألمنيوم استعمالات متعددة وهو بصورة خاصة يستعمل عاملاً مساعداً في تفاعلات فريدل جرافتس ويكتسب هذه الأهمية بكونه أحد احماض لويس القوية وتتسلسل هاليدات الألمنيوم في صفتها من أيونية في AlF_3 إلى تساهمية في AlI_3 ، إذ يلاحظ أن صفاتها التساهمية تزداد بنقصان كهروسالبية الهالوجين .

وثالث فلوريد الألمنيوم مركب أيوني مستقر ذو شبكة بلورية يتخذ الألمنيوم فيها العدد التناسقي 6 وهو مادة تنصامي عند درجة حرارة 1300 تقريباً وهو في حالته الغازية يتألف من الجزيئات AlF_3 ذو قابلية ذوبان منخفضة في الماء (4 جم في اللتر عند درجة حرارة مئوية) ولا يذوب في المذيبات الخاملة .

وثالث كلوريد الألمنيوم هو الآخر ذو شبكية بلورية أيونية بدرجة رئيسة يتخذ الألمنيوم فيها العدد التناسقي 6- لكنه يذوب في المذيبات غير المستقطبة . ويتبخر

بسهولة عند درجة حرارة 150 مئوية ويكون عدده التناسقي في هذه الحالة 4 وينصهر عند درجة حرارة 192.4 مئوية عند ضغط مقداره 2.5 جو مكونا جزيئات تساهمية صيغتها Al_2Cl_6 تحتوي كل منها على نرتي كلورجسريتين زهذه الجزيئات تتجزأ بدورها إلى $AlCl_3$ عند درجات حرارة أعلى كما يأتي :



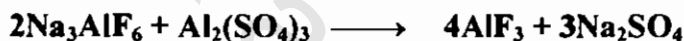
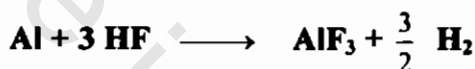
ويوضح الجدول التالي التدرج المستمر في صفات هاليدات الالمنيوم

AlI_3	$AlBr_3$	$AlCl_3$	AlF_3	الصفات
91	97	192.4	1200	درجة الانصهار (مئوية)
74	126	169	358	حرارة التكوين (كيلو سعر / مول)
3.98	3.29	2.44	2.88	الكثافة (جم / سم)
682	499	354	-	درجة الحرارة الحرجة (مئوية)
2.44	2.27	2.14	1.63	الرابطة $Al - X$ (انجستروم)
68	86	102	-	الرابطة $Al - X$ (كيلو سعر / مول)

وتبين أن ثالث فلوريد الالمنيوم مادة بلورية عديمة اللون . يستعمل بصورة رئيسية في إنتاج الالمنيوم . يتسامى دون أن ينصهر في درجة الحرارة 1272 مئوية وعند الضغط الجوي العادي وبسبب انفتاح شكله البلوري يستطيع أن يستوعب عدداً من

جزيئات الماء مكوناً مركبات مائية غير نسبية $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ يصعب طرد الماء منها . وقد أمكن تشخيص ثلاث مركبات مائية نسبية تحتوى على جزيئة واحدة أو جزيئتين أو ثلاثة جزيئات من الماء .

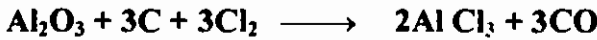
ويحضر ثالث فلوريد الألمنيوم اللامائي من التفاعل المباشر بين فلوريد الهيدروجين الغاز والألمنيوم فى درجة الحرارة الحمراء ، أو مع اوكسيد الألمنيوم فى درجة الحرارة 700 مئوية ويحضر أيضاً من تفاعل فلوريد الصوديوم الألمنيوم Na_3AlF_6 مع كبريتات الألمنيوم كما يلى :



وهو بخلاف بقية هاليدات الألمنيوم لا يذوب فى أغلب المذيبات العضوية واللاعضوية ، ويلاحظ أنه يذوب ببطء فى حامض الكبريتيك المركز محمراً غاز فلوريد الهيدروجين . ويذوب أيضاً فى المحاليل القاعدية المركزة مكوناً الألومينات Na_3AlO_3 يكون مركبات معقدة بتفاعلة مع فلوريدات العناصر القلوية ، والمركبات الناتجة مواد بلورية بيضاء لا تذوب فى الماء وتشمل ثلاثة أنواع رئيسية وهى $\text{M}^1 \text{AlF}_4$ ، $\text{M}_2^1 \text{AlF}_5$ ، $\text{M}_3^1 \text{AlF}_6$ والنوع الأخير ذو أهمية صناعية لاقرانه بمركب الكريولايت المستعمل فى إنتاج الألمنيوم.

وثالث كلوريد الألمنيوم مادة بلورية عديمة اللون وهو حساس جداً للرطوبة ، يتطاير فى درجة حرارة الغرفة ويتسامى فى درجة حرارة 183 مئوية ويستعمل بكثرة كعامل مساعد فى تفاعلات فريدل كرايفتس كما يحضر بفعل غاز الكلور على مزيج من لوكسيد الألمنيوم وفحم الكوك بين درجتى

حرارة 850-900 مئوية . أو يحضر بتسخين الألمنيوم في تيار من غاز الكلور أو كلوريد الهيدروجين كما يلي :



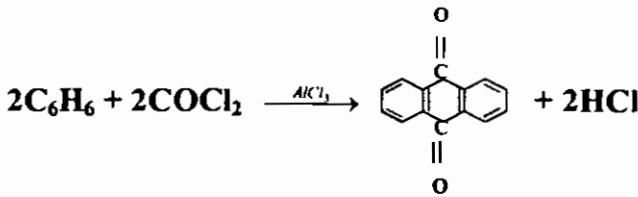
ويوجد بشكل جزيئات ديمرية Al_2Cl_6 وذلك في طوره السائل وفي حالته الغازية وفي بعض المذيبات الخاملة مثل رابع كلوريد الكربون وتحتوى كل جزيئة منه على نرتى كلور جسريتين والرابطة الجسرية أطول وأضعف من الرابطة الطرفية ، يتفاعل ثالث كلوريد الالمنيوم بعنف مع الماء مكوناً HOCl ويحرر أبخرة لحامض الهيدروكلوريك عند تعرضه لرطوبة الجو كما يذوب في محلول حامض الهيدروكلوريك .

ومن هذا المحلول يمكن بلورة الملح المائى $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ كما يذوب في كثير من المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون والكحول الايثلى والايثرات . وإذا كانت للمذيب قابلية لوهب الالكترونات يكون ثالث كلوريد الالمنيوم معه مركبات إضافة $L_n\text{AlCl}_3$ ($n = 1$ أو 2 ، 3) عند امرار الأمونيا الجافة على ثالث كلوريد الالمنيوم يتكون المركب $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ وهذا يبدأ بفقدان الأمونيا عند درجة حرارة 180 مئوية .

ويستعمل ثالث كلوريد الألمنيوم اللامائى بصورة رئيسية عاملاً مساعداً في كثير من التفاعلات العضوية التى تشمل أنواع تفاعلات فريدل جرافتس . توصف هذه التفاعلات بهجوم الكتروليفيلى من قبل أيون الكربونيوم على النظام الاروماتى ArH كما يلي :



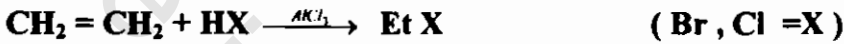
ومن التطبيقات الصناعية لهذه التفاعلات والتفاعلات المتفرعة منها تشمل تخليق مركبات انثراكوينون المستعملة في صناعة الأصباغ كما يلي :



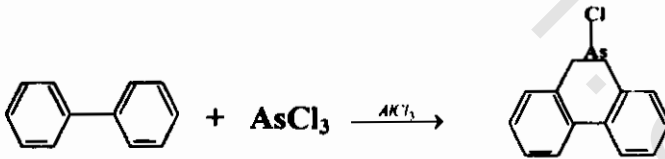
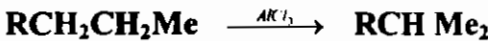
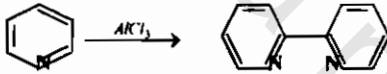
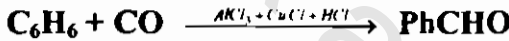
وتصنيع اثيل بنزين لانتاج الستايرين ومساحيق التنظيف المختلفة كما يلي :



وتكوين كلوريد الاثيل الذي يستعمل في تصنيع رابع اثيل الرصاص كما يلي :

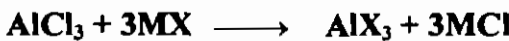


وكثير من التفاعلات الأخرى نذكر أمثلة قليلة منها كما يلي :

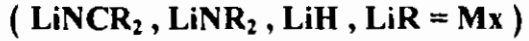
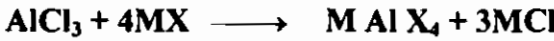


وإضافة إلى ماتقدم يستعمل ثالث كلوريد الالمنيوم كمادة أولية لتخليق كثير من

مركبات الالمنيوم كما يلي :



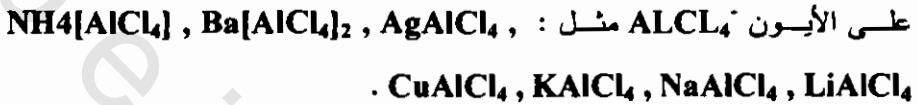
(NaOR , LiNCR₂ , LiNR₂ , LiR = Mx)



ويحول فلوريدات بعض العناصر اللافلزية إلى كلوريداتها كما يلي :



وعندما يصهر مع كلوريدات عناصر أخرى تتكون من مركبات معقدة تحتوي



وبسبب وضوح الصفات التساهمية في ثالث بروميد الألمنيوم ، فهو على

العكس من AlF_3 و AlCl_3 يتبلور في شبكية تحتوي على الجزيئات Al_2Br_6 حيث يكون العدد التناسقي للألمنيوم 4. وفي الحالة السائلة يوجد ثالث بروميد الألمنيوم بهيئة جزيئات دائرية أيضاً ، أما في الحالة الغازية وفي المحلول فيوجد بالهاتين AlBr_3 و Al_2Br_6 .

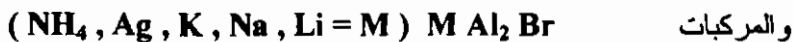
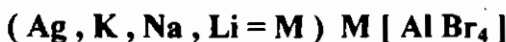
ويتفاعل بشدة مع الماء ومع الكحولات ويذوب في البنزين والهكسان

وثاني كبريتد الكربون والاسيتون والكلوروفورم والنايتروبنزين ، ويوجد بهيئة دائرية في المذيبات الخاملة منها ومتناسقاً مع جزيئات المذيب الواهبة للإلكترونات AlBr_4^- أو $\text{L}_2\text{AlBr}_2^+$ أو L Al Br_3 .

وتبين أن قابلية ذوبانه في المذيبات الهيدروكربونية تفوق قابلية ذوبان ثلاثة

كلوريد الألمنيوم فيها وهو بسبب هذه الخاصية يفضل على ثالث كلوريد الألمنيوم في تفاعلات فريدل - جرافتس لكن نفقات تكوينه العالية حددت استعماله في التطبيقات العملية فقط . ويمكن بلورة الملح المائي $6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlBr}_3$ من محلوله في الماء . يفقد البروم عند تسخينه متحولاً إلى اوكسيد الألمنيوم يكون في تفاعله مع HCl للمركب

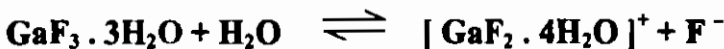
$AlCl_3$ و هذا يتحول ببطء إلى AlI_3 ويكون أنواعاً من المركبات المعقدة عند صهره مع بروميدات بعض الفلزات مثل :



ويحضر ثالث ايونيد الالمنيوم من تفاعل اليود مع مزيد من مسحوق الالمنيوم في انبوب مغلق عند درجة حرارة 300 مئوية ولمدة 24 ساعة . يتفاعل بشدة مع الماء وعند تسخينه في الهواء يتأكسد إلى Al_2O_3 واليود . وبخاره قابل للاشتعال . يشتعل بلهب برتقالي أحمر مكوناً سحباً من أوكسيد الالمنيوم . يوجد بهيئة جزيئات دايمرية في المذيبات الخاملة . ويكون مركبات الإضافة $L.AlI_3$ مع المذيبات الواهبة للكترولونات ، كما يكون مركبات معقدة صيغتها $M [AlI_4]$.

2- الجاليوم والانيوم :

يكون عنصر الجاليوم والانيوم الهاليدات $Mx . M_2 [M'''X_4] . MX_3$ كما يحضر ثالث فلوريد الجاليوم اللامائي بالتجزؤ الحرارى للمركب $(NH_4)_3GaF_6$ في تيار من غاز الارجون وهو مادة بلورية لبرية قليلة الذوبان جداً في الماء ويحصل على ثالث فلوريد الجاليوم المائي $GaF_3 . 3H_2O$ من إذابة هيدروكسيد الجاليوم (III) أو أوكسيد الجاليوم (III) أو عنصر الجاليوم في محلول تركيزه 40 من حامض الهيدروفلوريك . ويتبخر المحلول حتى الجفاف (عند درجة حرارة 100 مئوية في الهواء / يعطى $GaF_3 . 3H_2O$ وهذه مادة بلورية بيضاء تتحلل تحللاً مائياً جزئياً كما يلي :

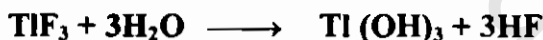


يتجزأ المركب $(NH_4)_3InF_6$ فى محيط خامل بين درجتى حرارة $120 - 170$ مئوية إلى المركب NH_4InF_4 وهذا يتجزأ عند درجة حرارة 300 مئوية ليعطى ثالث فلوريد الانديوم InF_3 وهو مركب عديم اللون ، يتحلل تحللاً مائياً سريعاً . ومحلولة المائى يحتوى على InF_3 , M_3InF_6 , InF_4^- , In^{+3} , InF_2^+ . InF_2^+ . InF_2^+ . In^{+3} InF_4^- , InF_3 , M_3InF_6 على InF_3 . NH_3 . ويكون المركبات المعقدة M_3InF_6 بصهره مع فلوريدات العناصر القلوية .

ويحضر ثالث كلوريد الجاليوم بحرق عنصر الجاليوم فى تيار من غاز الكلور أو يحضر بفعل كلوريد الهيدروجين على أكسيد الجاليوم (III) الساخن إلى درجة حرارة 200 مئوية يوجد بهيئة جزيئات دايمرية Ca_2Cl_6 وهذه تتجزأ إلى $CaCl_2$ بمقدار 2 عند درجة 78 مئوية.

3- الثاليوم :-

عند تسخين اوكسيد الثاليوم (III) ببطء إلى درجة حرارة مئوية فى تيار من غاز الفلور يتكون ثالث فلوريد الثاليوم TiF_3 وهو حساس جداً للرطوبة كما يلى :



وعند امرار غاز الكلور خلال محلول مائى عالق من كلوريد الثاليوم (II) يتكون المركب المعقد $Ti_3 [TiCl_6]$ الذائب . ويؤدى تبخيره عند درجة حرارة 65 مئوية واستمرار امرار غاز الكلور إلى تلوين بلورات ابرية من ثالث كلوريد للثاليوم المائى $TiCl_3 \cdot 4H_2O$ والذي يتحول بسحب الماء منه بواسطة كلوريد الثايونيل إلى ثالث كلوريد الثاليوم اللامائى .

وثالث كلوريد الثاليوم المائى مركب مستقر فى الهواء الجاف . وهو جيد الذوبان فى الماء (قابلية ذوبانه 86.2 جم فى كل 100 جم من المحلول فى درجة حرارة 17 مئوية) لما ثالث بروميد الثاليوم فهو غير مستقر عند درجة حرارة الغرفة .

ويحضر في المحلول أو كمادة مائياً صلبة $TlBr_3 \cdot 4H_2O$ من تفاعل ثلاثي بروميد الثاليوم (I) والبروم باستعمال الكحول الايثيلي كمذيب وهو جيد الذوبان جداً في الماء .
يكون مع بروميد العناصر القلوية المركبات المعقدة $M[TlBr_4]$

ولا يوجد ثالث ايوديد للثاليوم في درجات الحرارة الاعتيادية سواء في المحلول أم في الحالة الصلبة . إذ يختزل الايون Tl^{+3} بواسطة أيون اليوديد إلى أيون الثاليوم Tl^{+} وعندما يكون تركيز أيون اليوديد عالياً يتكون الأيون المعقد TlI_4^- .

هاليدات الثاليوم لحالة التأكسد +1 :-

يكون الثاليوم في حالة التأكسد +1 الهاليدات TlX وجميع هذه الهاليدات تقريباً لا تتحلل نحتلاً مائياً تاماً . وترسب كلوريد الثاليوم $TlCl$ بإضافة أيون الكلوريد (من حامض الهيدروكلوريك أو من المحاليل المائية لأحد أملاح الثاليوم (I) يتفاعل كلوريد الثاليوم (II) مع الكلور بالتسخين فيتحول إلى المركب المعقد $Tl_3 [TlCl_6]$ ويتأكسد بواسطة ماء الكلور الثاليوم III ويختزل بواسطة الهيدروجين النرى إلى عنصر الثاليوم .

ولا يذوب في المحلول المائي للأمونيا ويتفاعل مع محلول مائي مركز ساخن لكلوريد الثاليوم (III) فيعطى المركب المعقد $Tl [TlCl_4]$ أما تفاعله مع كلوريد الثاليوم (III) في حامض النايتريك المغلى فيؤدى إلى تكوين المركب المعقد $Tl_3 [TlCl_6]$. وينتسابه بروميد الثاليوم $TlBr$ في سلوكه مع كلوريد الثاليوم (I) من حيث تكوينه للمركبات المعقدة مثل $Tl_3 [TlBr_6]$ ومن حيث تأكسده بواسطة البروم إلى ثالث بروميد الثاليوم يتفاعل مع اليود وناتج هذا التفاعل هو ايوديد الثاليوم TlI والبروم .

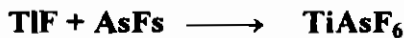
ويتجزأ بواسطة حامض النايتريك المخفف الساخن أو المركز البارد ويتفاعل مع الصوديوم في سائل الأمونيا ليعطى المركبين $Na Tl$ $Na Tl_3$ كما يكون مع

العناصر القلوية فى المحاليل المائية المركبات الأيونية
 . $\text{Na}_3[\text{TlI}_4]$, $\text{Na}_2[\text{TlI}_3]$, $\text{Na}[\text{TlI}_2]$

وفلوريد الثاليوم TIF جيد الذوبان جداً فى الماء أو فى فلوريد الهيدروجين
 السائل (80 جم فى كل 100 جم من الماء فى درجة حرارة 15 مئوية أو 580 جم من
 فلوريد الهيدروجين فى درجة حرارة 12 مئوية) ويحضر بسهولة من تفاعل محلول
 مائى لحمض الهيدروفلوريك مع كربونات الثاليوم (I) وتبخير المحلول الناتج حتى
 الجفاف .

ويكون فلوريد الثاليوم (I) مركبات معقدة صيغتها $\text{TIM}^{\text{III}}\text{F}_4$ مع عدد من
 العناصر مثل Fe , Bi , Sb , As , Ga , Al , B كما يكون أنواعاً أخرى من
 المركبات المعقدة وهى $\text{TIM}^{\text{V}}\text{F}_6$ (Ru , Sb , V , As , $\text{P} = \text{M}$) . $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5$.
 (Ti , $\text{Si} = \text{M}$) $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ و ($\text{Be} = \text{M}$) $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{II}}\text{F}_4$ و (Sb , $\text{Al} = \text{M}$) .

وتحضير المركبات ذات الصيغة TiMF_6 بالاتحاد المباشرين TIF وفلوريد
 العنصر كما يلى:



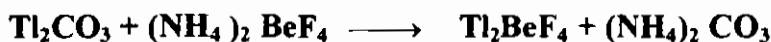
أو فى المحلول



وتحضير أيضاً من تفاعل TIF مع اوكسيد الفلز باستعمال أحد المذيبات كما يلى :



ويحضر المركب Tl_2BeF_4 من تفاعل كربونات الثاليوم (I) مع المركب $(NH_4)_2 BCF_4$ وذلك بواسطة الاستبدال المباشر كما يلي :



وتحضير المركبات Tl_2MF_6 من تفاعل اوكسيد الفلز MO_2 وحامض الهيدروفلوريك وفلوريد الثاليوم TIF أما المركبات Tl_2MF_5 مثل Tl_2AlF_5 فتحضر من تفاعل فلوريد الثاليوم (I) وهيدروكسيد الفلز $M(OH)_3$ وفلوريدا الهيدروجين وتخير المحلول الناتج حتى الجفاف للحصول على المركب المطلوب بهيئته المتبلورة .

أكاسيد العناصر وهيدروكسيداتها :-

1- الألمنيوم :-

يكون الألمنيوم اوكسيده Al_2O_3 وهيدروكسيده $Al(OH)_3$ وبعض المركبات الوسيطة بينهما مثل $AlO(OH)$ أو $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. ويحضر هيدروكسيد الألمنيوم فى المعمل وذلك بامرار غاز ثانى اوكسيد الكربون خلال محلول من الومينات الصوديوم Na_3AlO_3 ثم بلورة هيدروكسيد الألمنيوم الناتج من هذا المحلول فى درجة حرارة 80 مئوية أما اوكسيد الألمنيوم فيوجد حراً فى الطبيعة .

وأوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 مسحوق بلورى ابيض اللون كثافته 4.0جم/سم وهو مادة صلبة ينصهر فى درجة حرارة 2055 مئوية وهو عازل كهربائى يقاوم التميؤ والتفاعل مع الأحماض عكس أوكسيد الألمنيوم المائى الذى يمتص الماء بسهولة وينوب فى الأحماض ولأوكسيد الألمنيوم وهيدروكسيداتاه أهمية صناعية كبيرة والاستعمال للرئيس لأوكسيد الألمنيوم المائى $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ هو فى إنتاج الألمنيوم ويستعمل فى اعمال السيراميك وفى صناعة المواد الطبية . إضافة إلى استعملاته عاملا مساعداً فى كثير من التفاعلات الكيميائية.

2- الجاليوم والاندسيوم :-

يكون عنصراً الجاليوم والاندسيوم الاكسيد Ca_2O . Ga_2O_3 . In_2O_3 وفى الدرجات الحرارية العالية يكونان الاوكسيدين GaO InO ويمكن عنصر الجاليوم فى درجة حرارة 500 مئوية وفى الفراغ من اختزال الاوكسيد Ca_2O_3 إلى الاوكسيد Ca_2O والاكسيد الاخير ذو استقرار فى الهواء الجاف ، وهو عامل مختزل قوى حيث يختزل حامض الكبريتيك إلى كبريتيد الهيدروجين ويتفاعل بعنف مع البروم . ويتأكسد إلى Ca_2O_3 بواسطة أيون البرمنجنات أو عند تسخينه فى الهواء .

ويتكون الاوكسيد Ga_2O_3 بتسخين الجاليوم فى الهواء أو بواسطة التجزؤ الحرارية لنترات الجاليوم (III) او هيدروكسيد الجاليوم (III) بسين درجتى حرارة 200-250 مئوية يختزل هذا الاوكسيد بواسطة الهيدروجين أو أول اوكسيد الكربون فى درجة حرارة 600 مئوية إلى عنصر الجاليوم ويذوب فى الأحماض المعدنية المخففة عند التسخين المعتدل . وإذا كان التسخين شديداً فلا يذوب فى هذه الأحماض كما لا يذوب أيضاً فى حامض النايتريك المركز أو فى المحاليل القلوية .

ويحضر هيدروكسيد الجاليوم (III) بإضافة قاعدة إلى المحلول المائى لأحد أملاح الجاليوم وبوجود مزيد من القاعدة يتحول هذا الهيدروكسيد إلى المركب الأيونى المعقد M^+GaOH_4 يفقد هيدروكسيد الجاليوم (III) الماء عند تسخينه فوق درجة حرارة 420 مئوية متحولاً إلى أوكسيد الجاليوم (III) يذوب فى المحاليل الحامضية والقاعدية المخففة . كما يذوب فى المحاليل المائية للأمونيا وله صفات حامضية تفوق صفاته القاعدية كما يلى :



وإذا ما قورن بين ثابت تأين هذا التفاعل مع ثابت التأين المائل لهيدروكسيد الالمنيوم (III) يتضح أن الهيدروكسيد الأخير ذو صفات حامضية أضعف بكثير من الصفات الحامضية لهيدروكسيد الجاليوم (III) .

ويمكن الحصول على اوكسيد الانديوم In_2O_3 بتسخين هيدروكسيد الانديوم (III) إلى درجة حرارة 850 مئوية وعند ثبوت وزن الاوكسيد الناتج يسخن لمدة 30 دقيقة فى الهواء عند درجة حرارة 1000 مئوية لغرض الحصول عليه بصورة نقية كما يحصل عليه بالتحلل الحرارى لنترات أو كبريتات أو كربونات الانديوم (III) عند درجة حرارة 170 مئوية .

ويتحلل اوكسيد الانديوم (III) عند تسخينه فى ماء مفرغ لدرجة حرارة 700 مئوية إلى الاوكسيد In_2O ويسهل اختزاله إلى عنصر الانديوم بواسطة عوامل مختزلة مثل البنزالددهايد حيث يسود عند تعريضه للضوء وذلك بسبب تحوله إلى عنصر الانديوم ينوب فى الأحماض ولا ينوب فى المحاليل القاعدية. ويحتوى المحلول المائى لاملاح الانديوم (III) على الأيونات $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}]$, $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+]$ وخاصة عندما يكون التركيز أقل من مولارى كما يلى :



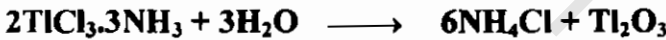
أما إذا كان التركيز أعلى من 0.001 مولارى فيمحتوى المحلول على الأيونات الموجبة متعددة الفواة $\text{In}[(\text{OH})_2 \text{In}]_n^{3+n}$ فعند إضافة محلول مائى قاعدى إلى محلول أحد الانديوم (III) كنترات الانديوم مثلاً ، يبدأ ترسب هيدروكسيد الانديوم $\text{In}(\text{OH})_3$ عندما تبلغ الامس الهيدروجينى للمحلول القيمة المحصورة بين 3.41 إلى 3.43 لا ينوب هيدروكسيد الانديوم (III) فى الماء ، وتؤدى إضافة تركيز عال من محلول قاعدى إليه إلى تكوين ملاح معقدة مثل $\text{Na}_3[\text{In}(\text{OH})_6].2\text{H}_2\text{O}$ وعند تفاعل هذه الأملاح المعقدة مع الماء تتحول كلياً إلى هيدروكسيد الانديوم (III) .

3- التالىوم :-

لعنصر التالىوم أربعة أكاسيد وهى Ti_2O , Ti_2O_3 , Ti_4O_3 والبيروكسيد TiO_2 وهو يشبه الألمنيوم والجاليوم فى تكوين أكاسيد مختلفة مع الفلزات ويتكون اوكسيد التالىوم Ti_2O عند تسخين هيدروكسيد التالىوم (I) أو كربوناته أو اوكسيده إلى درجة حرارة 100 مئوية أو 370 مئوية على التوالى وذلك بمعزل عن الهواء وهذا الاوكسيد مادة ممتصة للماء يكون املاحاً بتفاعله مع الأحماض ويكون الالكوكسيديات **alkoxides** بتفاعله مع الكحولات.

ويحضر أوكسيد التالىوم Ti_2O_3 من اكسدة نترات التالىوم (I) فى المحلول المائى بواسطة الكلور أو البروم وترسيب الاوكسيد المائى $Ti_2O_3 \cdot 1.5H_2O$ باستعمال ايون الهيدروكسيل ثم تجفيف المركب الناتج للحصول على الاوكسيد المطوب .

ويحضر أيضاً من تفاعل منصهر التالىوم مع الاوكسجين تحت درجة الحرارة الحمراء . اما فوق هذه الدرجة الحرارية فيتكون مزيج من الاوكسيد Ti_2O , Ti_2O_3 وكما أمكن تحضيره أيضاً من تفاعل المركبات المعقد $TiCl_3 \cdot 3NH_3$ مع الماء .



يبدأ هذا الاوكسيد بفقدان الاوكسجين عند درجة حرارة 800 مئوية ويتجزأ بسرعة عند درجة حرارة 1000 مئوية . يختزل بواسطة الهيدروجين أو أول أوكسيد الكربون فى الدرجات الحرارية العالية إلى عنصر التالىوم والاوكسيد Ti_2O لا يذوب فى الماء لكنه يذوب فى الأحماض المعدنية ، إذ يودى تفاعله مع حامض الكبريتيك الساخن إلى تحرير الاوكسجين وتكوين ملح الكبريتات Ti_2SO_4 ويودى تفاعله مع حامض الهيدروكلوريك إلى تكوين كلوريد التالىوم $TiCl_3$ كما يكون املاحاً مع بعض الأحماض العضوية مثل حامض الخليك وحامض الاوكزاليك يتفاعل مع S_2Cl_2 فى

درجة حرارة 475 مئوية ليكون المركب المعقد $TiCl_3 [TiCl_6]$ ويتفاعل مع $AlCl_3$ في درجة حرارة 300 مئوية ولمدة 24 ساعة ليكون المركب $TiCl$

والاوكسيد Ti_4O_3 مزيج من أوكسيتين $(3Ti_2O \cdot Ti_2O_3)$ ويحضر بتسخين مزيج من كربونات التالسيوم (I) واوكسيد التالسيوم (III) بنسبة ثلاث مولات من الأول إلى مول واحد من الثاني ، عند درجة حرارة 450 مئوية ولمدة 18 ساعة في جو خامل . اما البيروكسيد TiO_2 فيحضر بالتحليل الكهربائي لمحلول مائي من كبريتات التالسيوم (I) وقليل من حامض الاوكزاليك عند درجة حرارة 20 مئوية باستعمال قطبين من البلاطين حيث يزال البيروكسيد الناتج عند القطب الموجب ثم يغسل بالماء والكحول ويجفف في الفراغ عند درجة حرارة 130 مئوية وهو مادة تمتص الماء ببطء يحرر الأوكسجين عند تسخينه فوق درجة حرارة 573 مئوية تاركا أوكسيد التالسيوم (III) .



ولا يذوب في الماء والمحاليل القاعدية وأغلب الأحماض المخففة ، لكنه يتفاعل مع حامض الهيدروكلوريك المخفف ومع حامض الكبريتيك المركز ويكون تفاعله مصحوباً بتحرر الأوكسجين..

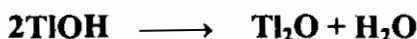
ويظهر أن التالسيوم لا يكون الهيدروكسيد $Ti(OH)_3$ إذ أن إضافة أيون الهيدروكسيل إلى محلول مائي لأحد أملاح التالسيوم (III) فيعطى الأوكسيد Ti_2O_3 فقط ومن المحتمل أن يحتوي مثل هذا المحلول على مركبات هيدروكسيدية معقدة مثل :



كما يكون التالسيوم الهيدروكسيد $TiOH$ ويحضر من تفاعل كميات نسبية من هيدروكسيد الباريوم وكبريتات التالسيوم (I) وذلك بمعزل عن الهواء وثاني اوكسيد الكربون كما يلي :



ويستعمل هذا الهيدروكسيل فى تحضير كثير من املاح التالسيوم (I) يتبلور هذا الهيدروكسيد بهيئة بلورات ابرية ذات لون أصفر شاحب تتجزأ عند التسخين ويمتص الأوكسجين وثانى أوكسيد الكربون بسهولة فى محاليله المائية أو بحالته الصلبة . ومحلوله المائى ذو صفات قاعدية قوية كما يلي :



النتريدات :-

يتكون نتريد الالمنيوم AlN عند تسخين لوكسيد الالمنيوم III مع فحم الكوك والنايتروجين فى فرن كهربائى كما يلي :



أو يحضر بتسخين الالمنيوم فى غاز النايتروجين عند حوالى درجة حرارة 1600 مئوية وضغط مقداره 100 جو ونتريد الالمنيوم عادة مادة خاملة كيميائياً ، وهو يقاوم التفاعل مع الأحماض والقواعد لكنه إذا سخن مع الصودا الكاوية تحت الضغط يتجزأ مكونا الومينات الصوديوم Na_3AlO_3 والامونيا .

وعند تسخينه إلى درجة حرارة 1400 مئوية يتجزأ إلى عنصره دون أن ينصهر وذلك باستعمال ضغط منخفض نتريد الجاليوم GaN مسحوق رمادى يحصل عليه بتسخين عنصر الجاليوم فى تيار من غاز الامونيا بين درجتى حرارة 1050 - 1100 مئوية ولمدة 30 دقيقة لا يتجزأ بتأثير الأحماض لكنه يتجزأ بالتسخين كما يلي :

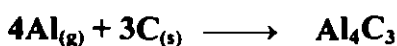


وعند تسخينه في الهواء يتحول ببطء إلى أوكسيد الجاليوم (III) وقد امكن تحضير نتريدات ثلاثية العنصر مثل $Ta_2 GaN$, $Cr_3 GaN$, $Mn_3 GaN$ ويحضر نتريد الانديوم InN باختزال أوكسيد الانديوم (III) ثم معاملة ناتج الاختزال مع الامونيا بين درجتى حرارة 620 - 630 مئوية ولمدة 4 ساعات وهو مستقر لحد درجة حرارة 300 مئوية ويتجزأ بسهولة فى الأحماض .

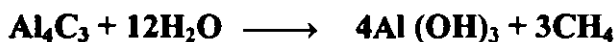
ويكون الثاليوم بحالة التأكسد +1 النتريد Tl_3N ولا يكون نتريداً بحالة التأكسد +3 يفصل النتريد Tl_3N على شكل راسب أسود من تفاعل كميات متكافئة من نترات الثاليوم (I) وأميد البوتاسيوم KNH_2 المذابين فى سائل الامونيا .

الكربيدات :-

يكون الالمنيوم كربيداً بسيطاً صيغة Al_4C_3 كما يكون كربيدات اوكسيدية أو تسمى اوكسى كربيدات صيغها العامة $Al_4C_3 \cdot nAlN$ (n = واحد أو أربعة) ، وتكون أيضاً كربيدات نايتريدية أو تسمى كربونايتريدات صيغها العامة $Al_4C_3 \cdot nAlN$ (n = 1 , 2 , 3 , 4) . ويكون كربيدا عارياً . ويحضر كربيد الالمنيوم Al_4C_3 بتسخين الالمنيوم مع الكربون بمعزل عن الاوكسجين والنايتروجين وهذا التفاعل بطى تحت درجة حرارة 1000 مئوية .



ووجد أن تسخين اوكسيد الالمنيوم Al_2O_3 مع الكربون فيؤدي الى تكوين كربيدات اوكسيدية مختلفة تشمل Al_2OC (أي $Al_2O_3 \cdot Al_4C_3$) و Al_4O_4C (أي $Al_4C_3 \cdot 4Al_2O_3$) وكربيد الالمنيوم Al_4C_3 مادة بلورية شفافة ذات لون أصفر شاحب كثافته 2.36 جم/سم^3 يتحلل بالماء البارد تحللاً بطيئاً لكنه يتحلل بسرعة بالماء الساخن والأحماض المخففة مكوناً غاز الميثان كما يلى :



ويتأكسد سطحياً بأوكسجين الهواء لكن احتراقه يؤدي إلى تكوين اوكسيد الالمنيوم Al_2O وثنائي اوكسيد الكربون .

ويتفاعل مع عدد من المواد المؤكسدة مثل الكلور أو البروم أو حامض الكبريتيك المركز الساخن ويختزل بواسطة العناصر القلوية الترابية كما يلي :



كما يتفاعل مع كلوريد الهيدروجين الجاف في درجة حرارة 300 مئوية مكوناً ثنائي كلوريد ميثيل الالمنيوم $MeAlCl_2$ ويتفاعل مع مزيج من كلوريد الهيدروجين HCl وثالث كلوريد البورون BCl_3 مكوناً كلوريد ميثيل البورون $Me_2BCl, MeBCl_2$.

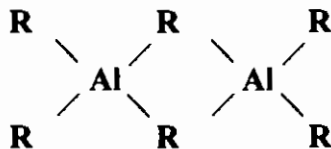
ولا توجد لعنصرى الجاليوم والاندنيوم كربيدات ثابتة تستطيع أن تقاوم التحلل الحرارى . وقد أمكن دراسة قليل من الكربيدات ثلاثية العنصر من حيث التركيب والصفات المغناطيسية والكهربائية وهي تحتوى عادة على نسبة من عنصر الجاليوم أو الاندنيوم إلى الكربون إلى العنصر الثالث وهذه النسبة حسب الترتيب هي 1 : 1 : 2 أو كما فى المركبين Mn_3InC, Mn_3GaC .

المركبات العضوية للعناصر :-

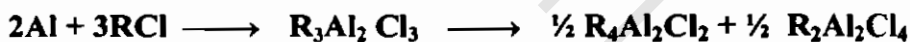
1- الالمنيوم :

مركباته العضوية كثيرة جداً إذ بإمكانه أن يكون مشتقات متعادلة صيغتها R_nAlX_{3-n} (وتعرف لها مركبات تتراوح قيمة n فيها بين الواحد والثلاثة) ومشتقات ليونيه سالبة M^+AIR مع عناصر Mg, K, Na, Li وفى هذه الحالة تكون صيغة هذه المشتقات $MG(AIR)_2$ لما عدد المجاميع R فى هذه المركبات فيتراوح بين واحد وأربعة .

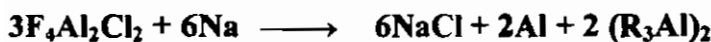
كما يستطيع الألمنيوم أن يكون مشتقات تتصف بكمية معينة من الارتباط π وذلك مع بعض الأوليفينات بفرد الألمنيوم عن بقية عناصر مجموعته بميله الشديد نحو تكوين مركبات تحتوى على مجموعات الكيل أو آريل جسرية ، وأن ثالث الكيل الألمنيوم مثلاً أو ثالث أريلة AlR_3 يوجد أن يوجد أن عادة بشكل مركبات دايمرية $(\text{AlR}_3)_2$ تحتوى على مثل هذه الجسور كما يلي :



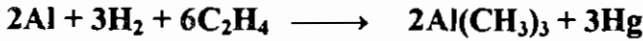
والمركبات العضوية للألمنيوم ذات أهمية صناعية كبيرة ، إذ تستعمل في بلورة الأوليفينات كمثال استعمالها في الحصول على كحولات تحتوى على سلاسل طويلة من نرات الكربون ، وفي صناعة الأيسوبرين المستعمل في صناعة المطاط ونلك في بلورة البروبين كما تستعمل كمواد مختزلة في كثير من التفاعلات العضوية أو تستعمل كمواد ناقلة لمجاميع الاكسيل وتحضر المركبات العضوية للألمنيوم من تفاعل الفلز معه هاليدات الكيلي RX أو مع الأوليفينات والهيدروجين .



ولكى يفضل أحد ناتجى هذا التفاعل عن الآخر ينبغى أن يكون أحدهما مركباً معقداً يتيح فصل المركب الآخر عنه فإذا أضيف الصوديوم إلى مزيج التفاعل يتكون مع المركب $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ مركب معقد وهو $2\text{NaAlCl}_3\text{R}$ وفي هذه الحالة يصبح فى الامكان تقطير المركب الدايمرى $(\text{R}_2\text{AlCl})_2$ من مزيج التفاعل وإذا لريد الحصول على ثلث الكيل الألمنيوم اريلة $(\text{AlR}_3)_2$ فيتم التفاعل مع الصوديوم كما يلي :



أو بتفاعل عنصر الألمنيوم مع الكيالات الزيتيق في درجة حرارة 100 مئوية كما يلي :

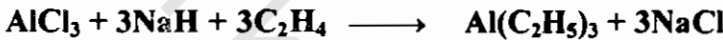
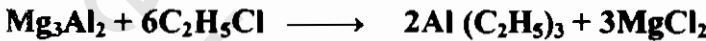


أما الكيالات العالية للألمنيوم فتحضر من تفاعل الألمنيوم والايثينات

والهيدروجين كما يلي :

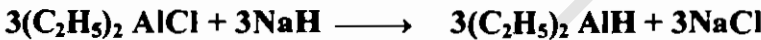
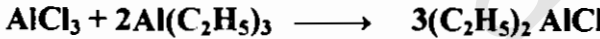


أو تحضر صناعيا بواسطة التفاعلات التالية :



والتفاعلات الاخيران لا يحصلان بصورة مباشرة وإنما بصورة غير مباشرة

كما يأتي :



يلاحظ أن هذه التفاعلات تتضمن تحويل مولين من $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ إلى ثلاث

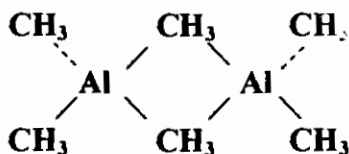
مولات منه بصورة غير مباشرة . وعادة هذه الدورة من سلسلة التفاعلات تتحول

كميات غير محدودة من AlCl_3 . NaH . C_2H_4 إلى ثالث اثيل الألمنيوم وثالث الكيل

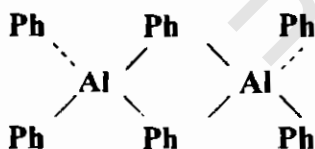
أو اريل الألمنيوم هي أما الموائل عديمة اللون أو مولا صلابة ذات درجات انصهار

منخفضة تخزن عادة في جو خامل لأنها حساسة جداً للأوكسجين والماء .

كما أن ثالث مثيل الألمنيوم (Me_3Al) ذو درجة انصهار 15 مئوية ويغلي في درجة حرارة 120 مئوية وكثافته 0.752 جم/سم² وهو سائل في درجة حرارة الغرفة ويمكن تطهيره دون أن يتبدل عند الضغط الجوي العادي (أما الاكيلات الأعلى فتميل لفقدان الاوليفين مكونة الهايدريد) وتركيبه الجزيئي ممثل بالشكل التالي :



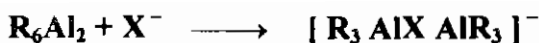
وثلاثي فنيل الألمنيوم $(\text{Ph}_3\text{Al})_2$ ذو درجة انصهار 225 مئوية يحضر من تفاعل الألمنيوم مع ثنائي فنيل الزئبق Ph_2Hg في الطولوين وله تركيب يشبه تركيب ثالث مثيل الألمنيوم كما يلي :



توجد مجاميع فنيل جسرية في المركب الدايمري $\text{AlMe}_2\text{AlPh}_2$ AlMe_2 الذي يحضر من تفاعل Ph_6Al_2 , Me_6Al_2 .

تفاعلات الكيلات وآربلات الألمنيوم :

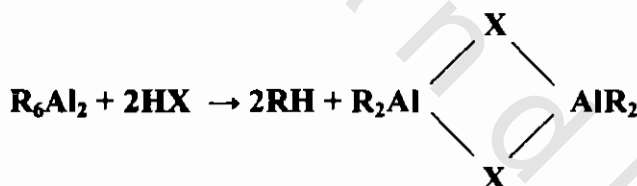
تكون هذه المركبات مع قواعد لويس L مركبات AIR_3 أو يتم التفاعل بكسر الروابط الجسرية . وقواعد لويس المعنية في هذه التفاعلات تشمل R_2CO . RCN و Me_3N . Me_3P و Me_2O . Me_2S وغيرها وتتفاعل مع أيونات الهاليدات أو مع مركبات تحتوي على الايونين CN و OR كما يلي :



ويمكن استبدال إحدى أو كلتا المجموعتين الجسريتين بذرة هالوجين أو بمجموعة هيدروكسيل أو بمجموعة أمين كما يلي :



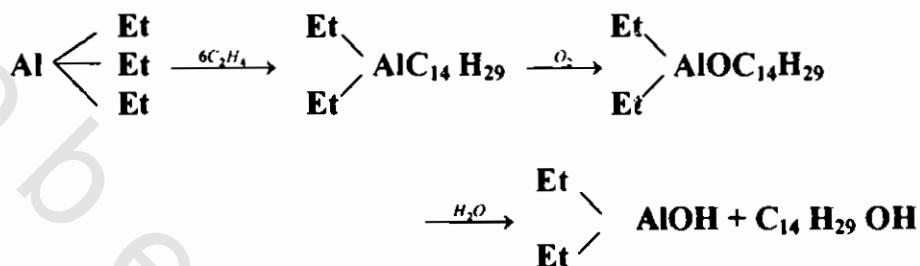
(X = احدى المجاميع المذكورة اعلاه)



تتمكن الرابطة C - A¹ في المركبات R₃Al أن تستوعب الاوليغينات عند درجات حرارية ما بين 100 إلى 160 مئوية وعند ضغط مقداره 100 ضغط جوى مكونة مشتقات ذات سلاسل طويلة من ذرات الكربون كما يلي :



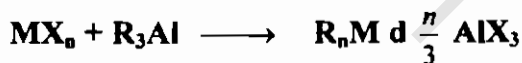
ويمكن التحكم بطول السلسلة وذلك بضبط الحرارة والضغط وزمن التفاعل وتستعمل هذه التفاعلات في الصناعة لتحضير كحولات اليفاتية ذات سلسلة طويلة من ذرات الكربون تحتوي على 14 ذرة كربون في السلسلة الواحدة .



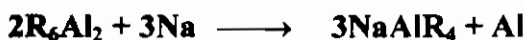
وتستطيع الرابطة Al - C أن تستوعب الاستيليات أيضاً .



تستعمل المركبات العضوية للألمنيوم في تحضير مشتقات الالكيل أو الأريل لعناصر أقل كهروموجية من الألمنيوم وذلك بتفاعلها مع هاليدات أو الكوكسيدات تلك العناصر .



كما يؤدي احتراق المركبات العضوية للألمنيوم (أى تأكسدها) إلى تكوين أوكسيد الألمنيوم والماء وثاني لوكسيد الكربون كما يؤدي اختزالها بواسطة للعناصر القلوية إلى تكوين رابع الكيلات الألمنيوم .



2- الجاليوم والاندسيوم :-

يكون عنصر الجاليوم والاندسيوم بحالة التأكسد +3 المركبات العضوية ذات الصيغ RMX_2 , R_2MX , R_3M ويكون الانديوم في حالة التأكسد +1 عدداً قليلاً من المركبات RIn والمركبات العضوية لهذين العنصرين ذات صفات تتوسط صفات المركبات العضوية للالمنيوم والثاليوم فهي اقل ميلاً لتكوين روابط جسرية كما أن الرابطة $M-C$ في مركباتهما أقل ميلاً لاستيعاب الاولييفينات .

وتحضر ثالث الكيلات أو ثالث آريلات هذين العنصرين من تفاعل الفلز مع ثاني الكيل أو أريل الزئبق كما يلي :



أو تحضر من تفاعل ثالث هاليد الفلز مع أحد كواشف جرينيارد كما يلي :



وينصهر ثالث مثيل الجاليوم في درجة حرارة -16 مئوية ويغلي في درجة حرارة 56 مئوية وعلى العكس من ثالث مثيل الالمنيوم فهو يوجد بهيئة جزيئات احادية $(CH_3)_3Ga$ في المحلول المائي وفي الحالتين الغازية والسائلة أما ثالث اثيل الجاليوم فينصهر في درجة حرارة -82 مئوية ويغلي في درجة حرارة 143 مئوية وهو يوجد بهيئة Et_3Ga في حالته الغازية وفي محاليل الهيدروكربونات .

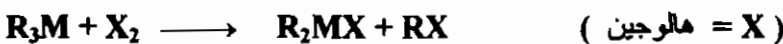
وتستطيع الرابطة $Ga - C$ أن تمتدح الاثيلين في درجة حرارة 170 مئوية وضغطاً جويًا ينصهر ثالث فنيل الجاليوم في درجة حرارة 166 مئوية ويحضر من تفاعل الجاليوم مع ثاني فنيل الزئبق في درجة حرارة 130 مئوية ولمدة ثلاثة أيام وهو يوجد بهيئة Ph_3Ga في المحلول .

وينصهر ثالث مثيل الانديوم فى درجة حرارة 88.4 مئوية ويغلى فى درجة حرارة 136 مئوية وهو مادة بلورية، يوجد بهيئة $(CH_3)_3In$ فى المحلول وفى الحالة الغازية أما ثالث فنيل الانديوم فينصهر فى درجة حرارة 208 مئوية يحضر من تفاعل الانديوم مع ثانى فنيل الزئبق. كما تتفاعل المركبات R_3M مع قواعد لويس L مكونة مركبات معقدة R_3ML ومن الامثلة النموذجية لهذه المركبات Me_3GaOEt_2 وهو مركب يغلى فى درجة حرارة 98 مئوية والمركب Me_3GaNH_3 وينصهر بين درجتى حرارة 31-33 مئوية ، والمركب Me_3InNMe_3 وينصهر فى درجة حرارة 66 مئوية ، والمركب Me_3InPMe_3 وينصهر فى درجة حرارة 46 مئوية . والمركب $Me_3InAsMe_3$ وينصهر فى درجة حرارة 24 مئوية .

وهذه المركبات أقل تطايراً وأقل حساسية للتحلل المائى، والتأكسد من أحماض لويس R_3M المكونة لها تتجزأ هذه المركبات كل إلى مكونات بسهولة ومركبات الانديوم R_3ML أقل استقراراً وبالنسبة للمركب Me_3Ga تتناقص قوى قواعد لويس لوهب زوج الالكترونات وفقاً للنظام الآتى :-



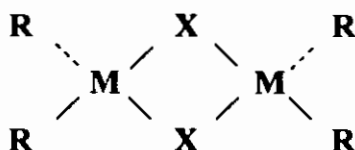
وتحضر المركبات R_2MX من ثالث الكيل أو ثالث أريل الفلز وذلك بواسطة تفاعلات الاستبدال مثل :



كما يحضر بعضها بالتفاعل المباشر للتالى :



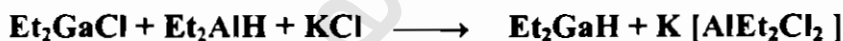
ونواتج هذه التفاعلات مركبات تساهمية فعالة. تذوب في المذيبات الخاملة كالهيدروكربونات . وهي في العادة مركبات دايمرية $(R_2Mx)_2$



(I , Br , Cl = X)

(Ph , Et , Me = R)

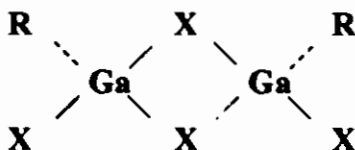
ويمكن اختزال مركبات الجاليوم R_2GaX وليس مركبات الانديوم R_2InX إلى الهاليدرات R_2GaH كما يلي :



تحضر المركبات RMX_2 من المركبات R_2M , Mx , R بواسطة التفاعلات الآتية



ولهذه المركبات تركيب دائري أيضاً $(RgaX_2)_2$ كما يلي :



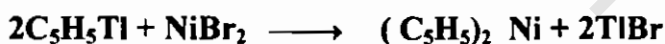
3- الثاليوم :-

يكون الثاليوم عدداً قليلاً من المركبات العضوية RTI لحالة التأكسد +1 وأعدادا كبيرة من المركبات لحالة التأكسد +3 صيغها R_3Ti , R_2TiX , $RTiX_2$ ومن أكثر هذه المركبات معرفة هي المركبات ثنائية الألكيل أو الأريل R_2TiX وهي مركبات ذات استقرار نحو لهواء والرطوبة وتسلك سلوك أملاح للأيونات الموجبة R_2Ti^+ والمركبات R_3Ti أكثر فعالية وهي غير مستقرة نسبياً نحو التحلل الحرارى .

ومن المركبات التى يكونها الثاليوم فى حالة التأكسد +1 مركبه العضوى مع السايكلو بنتادايين C_5H_5Ti وهو مادة متبلورة صفراء تترسب عند تفاعل محلول هيدروكسيد الثاليوم (I) مع السايكلوبنتادايين C_5H_6 ويمكن تنقيته فى الفراغ عند درجة حرارة 100 مئوية كما يلى :



والمركب C_5H_5Ti ذو استقرار نحو الهواء والرطوبة وهو مفيد جدا فى تحضير المركبات المماثلة لبعض العناصر الانتقالية كما يلى :



وتحضير المركبات $PTiX_2$ من تفاعل ثالث هاليد الثاليوم مع أحد المركبات العضوية للبورون أو الزنبيق أو القصدير .



وهذه المركبات ذات طبيعة تساهمية فالمركب PhTiCl_2 ينصهر في درجة حرارة 235 مئوية ويذوب في عدد من المذيبات العضوية وهو مادة غير الكتروليتية في الاستيون ويتفاعل مع مركبات العناصر القلوية MX (SCN^- , OH^- , $\text{CN}^- = \text{X}$) لتكوين المشتقات RhTiCl_2 كما يتفاعل مع قواعد لويس L ليعطي المركبات المعقدة PhTiCl_2L .