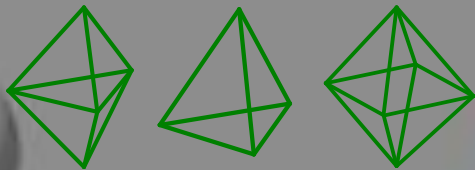


الكيمياء غير العضوية

أ.د. عمر الزين

كلية العلوم، قسم الكيمياء
جامعة الملك عبد العزيز، جدة

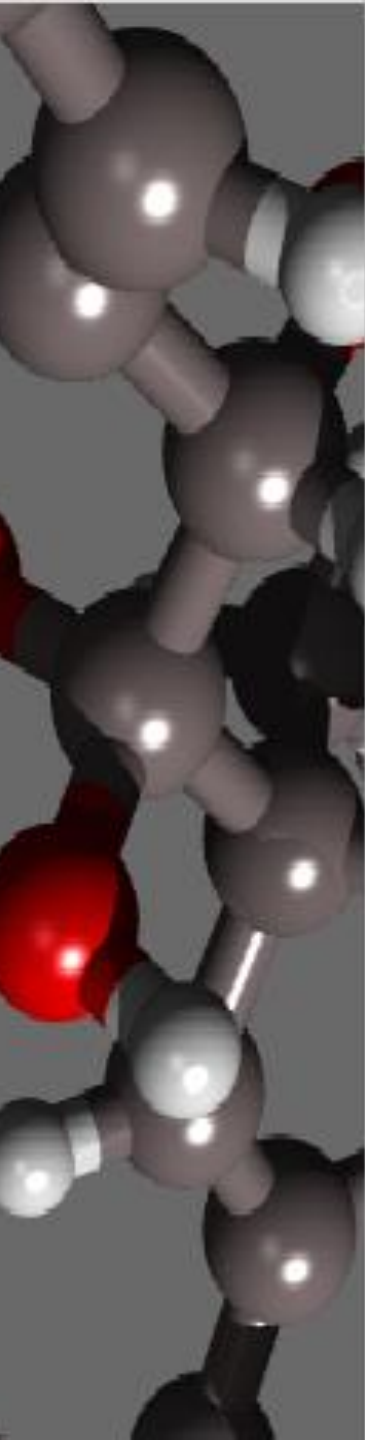


الباب الثامن

المجموعة الثالثة عشرة (البورون)

نتحدث اليوم عن

- خواص البورون
- البورات (هيدريدات البورن) Boranes (Boron Hydrides)
- أهمية البورات
- طوائف البورات الثلاث
- ترابط البورون Boron Bonding
- معايير الترابط في مركبات البورن
- معادلات الاتزان البسيطة Simple Equations of Balance
- البورات الفحمية Carboranes
- فلزات البورات الفحمية Metallocarboranes
- مركبات البورون النيتروجينية Compounds Nitrogen Boron
- بورازين Borazine



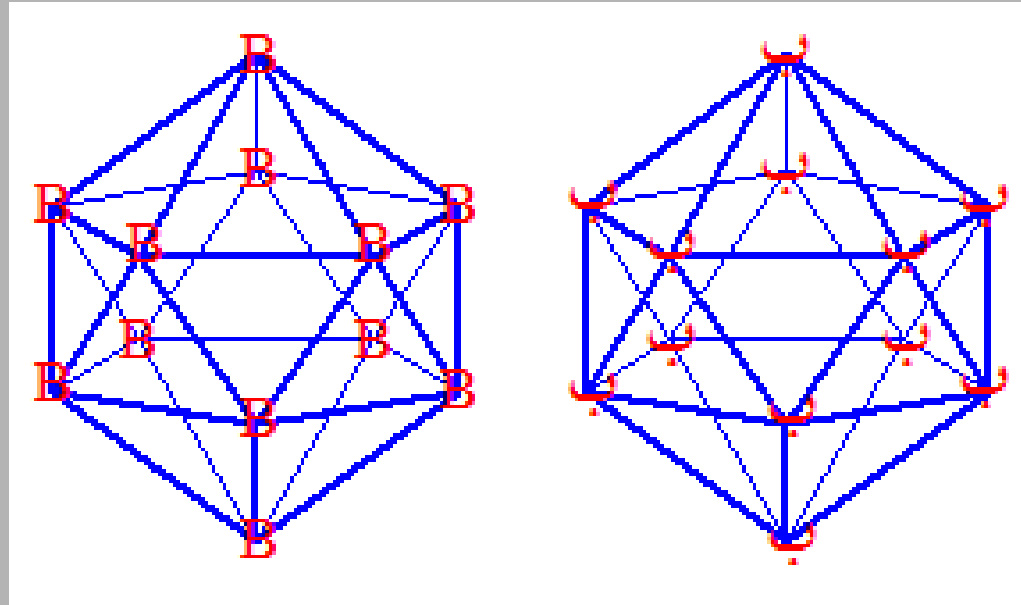
“ثم شققنا الأرض شقاً * فأنبتنا فيها حباً * وعنباً وقضباً *
وزيتوناً ونخلاً * وحدائق غلباً * وفكهة وأباً * متاعاً لكم
ولأنعامكم “

(سورة عبس، آية 26-32)

البورون Boron

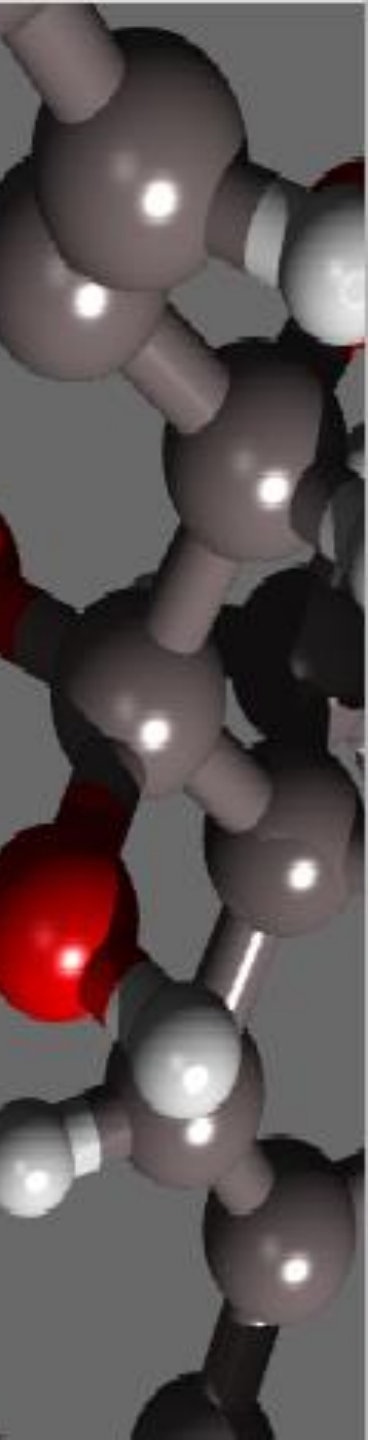
- للبورون وضع خاص ومثير للاهتمام
- هو العنصر اللافلزي الوحيد بين عناصر مجموعته
- ينفرد بمركبات وتركيبات لا مثيل لها بين عناصر الجدول الدوري
- يشبه جاره الفحم في القدرة على تكوين سلاسل ترتبط فيها ذرة البورون بذرة بورون أخرى ويشكل العديد من الهيدريدات

البورون Boron



(1)

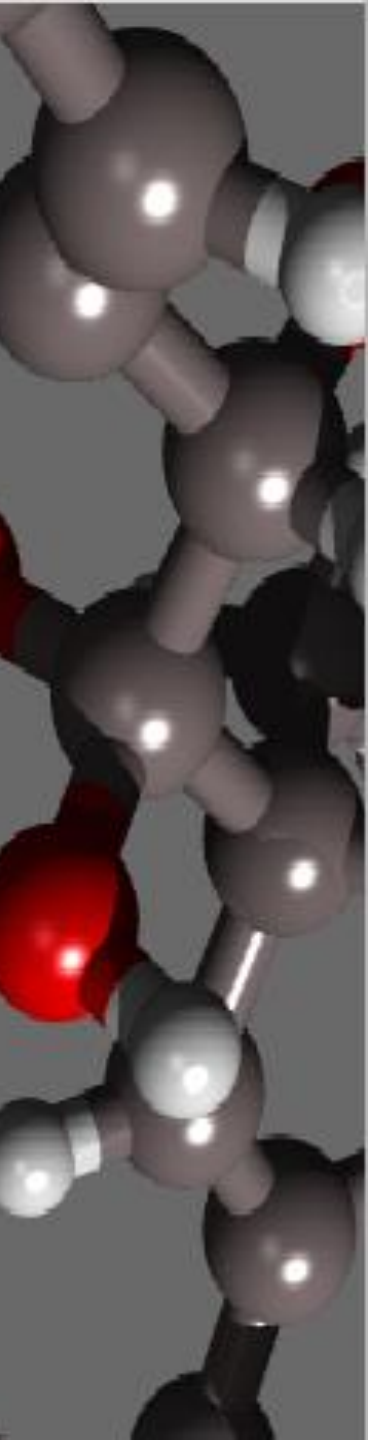




البورات (هيدريدات البورن) Boranes (Boron Hydrides)

البورات (هيدريدات البورن) Boanes (Boron Hydrides)

- البورات أو هيدريدات البورون مركبات متعددة ومعقدة التركيب بعض منها متعادل كهربيا (ب س يدص ، B_xH_y) وعدده يربو على خمسين مركبا
- والبعض الآخر يحمل شحنة سالبة Anion وعدده يزيد عن سابقه بكثير (ب س يدص^{-ن} ، $B_xH_y^{n-}$)



أهمية البورات

أهمية البورات

• تركز أهمية البورات على ثلاث مرتكزات:

- (1) أن تراكيبها واضحة وجلية ومثبتة من خلال تحليل انحراف الأشعة السينية X-ray Diffraction Analysis
- (2) أن هذا النمو السريع لهذه المركبات والترابط المميز حتم تطوير نظرية الأفلاك الجزيئية (ن م ج ، MOT) حتى يمكن لنا تفسير الاتحاد العنصري Stoichiometry غير المعتاد للبورون
- (3) التفاعلات الكيميائية الهائلة التي نتجت عن هذه المركبات والتي تضاهي التفاعلات للكيمياء العضوية Organic Chemistry والفلزات العضوية Organometallic

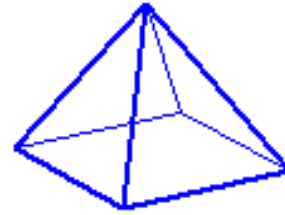


طوائف البورات الثلاث

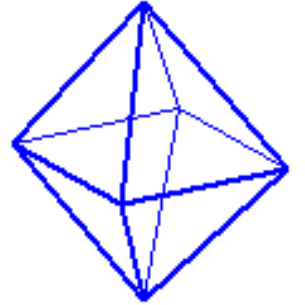
طوائف البورات الثلاث



العنكبوتية Arachno



النقوية Nido

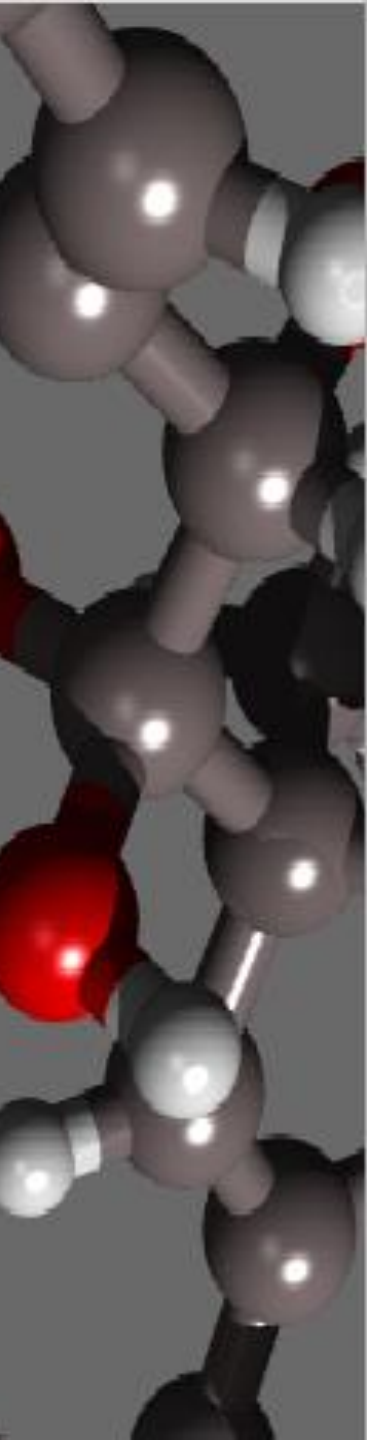


القمامية Closo

طوائف البورات الثلاث

الجدول ١: أصل أسماء طوائف البورات باللغة اللاتينية وما يقابلها باللغتين الإنجليزية والعربية

المصطلح	مشتق من اللغة	مقابله باللغة الإنجليزية	مقابله باللغة العربية
Closo	اليونانية Clovos	Cage	قفص (مغلق)
Nido	اللاتينية Nidus	Nest	عُش (مفتوح)
Arachno	اليونانية Arachne	Spider's Web	العنكبوتية
Hyphe	اليونانية Hyphe	Net	الشبكة
Conjuncto	اليونانية	Join Together	المتلاصقة



ترابط البورون

Boron Bonding

الترايط Bonding

- ترايط البورون يعكس عجزه الكهيريبي
- مركبات هيدريدات البورون المتعادلة

Neutral Boron Hydrides

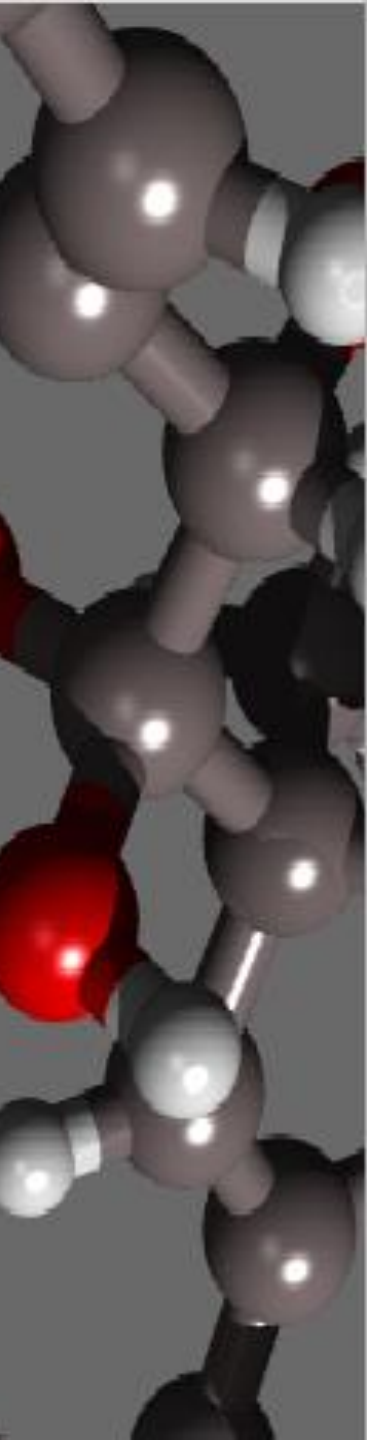
- والبورات السالبة الشحنة Hydroborate Anions

- والبورات الفحمية Carboranes

- كل ذرة بورون ترتبط على الأقل بذرة هيدروجين واحدة من خلال رابطة تساهمية اعتيادية من نوع سيجمما

الترايط Bonding

- الروابط ثلاثية المركز ب - يد - ب ، B-H-B
- ويرمز لها بالرمز هـ ، s (قنطرة هيدروجينية)
- و أخرى ب - ب - ب ، "ب" B-B-B
- و الأخيرة هذه يمكن أن تكون مفتوحة أو مغلقة
- و يرمز لها بالرمز: ت ، t



الترايط Bonding

- رابطة طرفية ب - يد ، B-H
- و يرمز لها بالرمز ط ، x
- كناية عن طرفية

- و أخيرا رابطة ب - ب ، B-B
- و يرمز لها بالرمز أ ، y
- كناية عن رابطة أحادية

الترايط Bonding



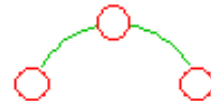
ط
x

رابطه هيدروجين تساهمية



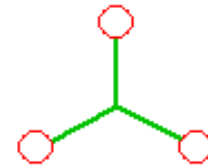
ا
y

رابطه بورون تساهمية



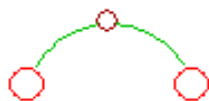
ب
t

قنطرة بورون مفتوحة




ج
t


قنطرة بورون مغلقة

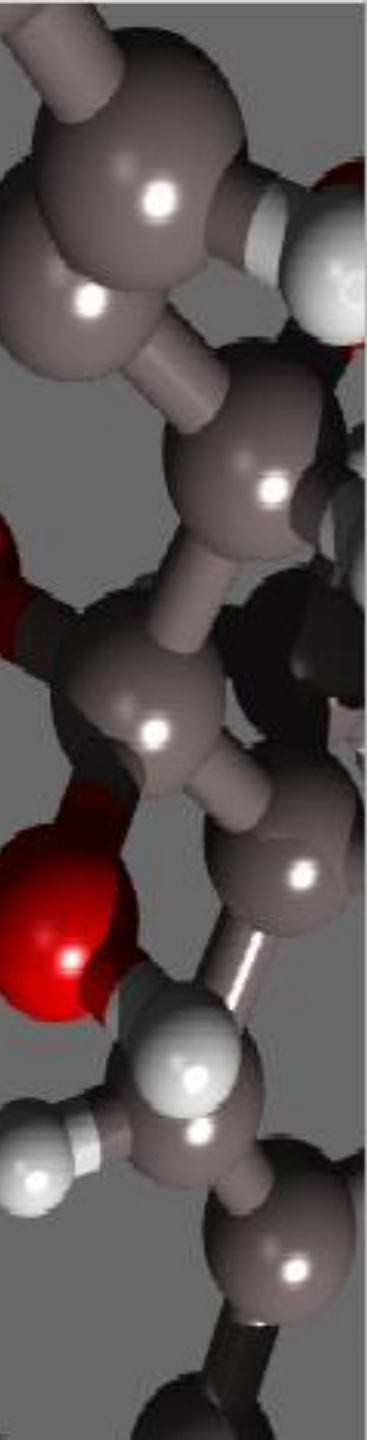


د
s

قنطرة هيدروجينية

هيدروجين = 

بورون = 



معايير الترابط في مركبات البورن

معايير الترابط في مركبات البورون

- (1) العدد الكلي لكهيربات التكافؤ يجب أن يساوي ضعف عدد الروابط من ثنائية وثلاثية المركز (يجب ملاحظة أن الرابطة ثلاثية المركز تعتبر كرابطة واحدة فقط)
- (2) كل ذرة بورون يجب أن يكون لها أربع روابط مُسْتخْدَمَةً أَفْلَاكهَا الأربعة لتحقيق النظام الثماني الكهيري
- (3) يجب أن يكون الترابط متوافقا مع التركيب الجزيئي ومحققا للشكل الرباعي الهرمي Tetrahedral لكل ذرة بورون

A ball-and-stick model of a hydrocarbon chain, showing a series of grey spheres (carbon) connected by grey rods, with several white spheres (hydrogen) and one red sphere (oxygen) attached to the chain.

معادلات الاتزان البسيطة

Simple Equations of Balance

معادلات الاتزان البسيطة

Simple Equations of Balance

• اتزان الأفلاك ثلاثية المركز

Three-center orbital balance

$$p = s + t \quad \text{س} = \text{ه} + \text{ب}$$

• اتزان الهيدروجين Hydrogen balance

$$q = s + x \quad \text{ص} = \text{ه} + \text{ط}$$

• اتزان الكهيربات Electron balance

$$y = 0.5 (s - x) \quad \text{أ} = 0.5 (\text{ط} - \text{ه})$$

• وجد أن قيمة ه ، s تتراوح ما بين قيمة

$$\text{ص}، \frac{1}{2}\text{ص} \quad \text{ق}، \frac{1}{2}\text{ق}$$

مثال: ب₂ يد₆ ، B₂H₆

- [(ب يد)_p H_q ، س يد ص
- صيغة المركب:



- إذن قيمة:

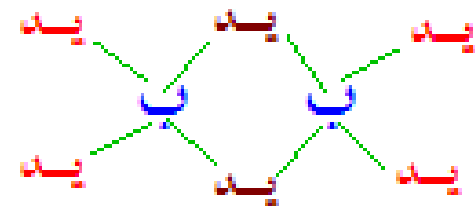
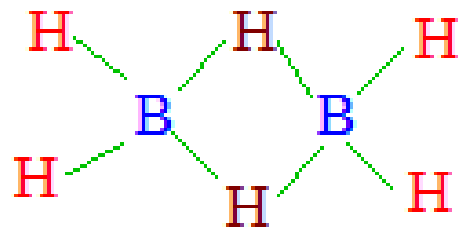
$$2 = p, \text{س}$$

$$4 = q, \text{ص}$$

- إذن قيمة هـ تتراوح ما بين 2-4 أو بمعنى آخر 2 ، 3 ، 4
- وبهذا يمكننا وضع جدول لاستنتاج عدد هباط styx

إحتمالات التركيب الفراغي

s	t	y	x		ط	أ	ب	هـ
٢	٠	٠	٢		٢	٠	٠	٢
٣	-١	١	١		١	١	١-	٣
٤	-٢	٢	٠		٠	٢	٢-	٤



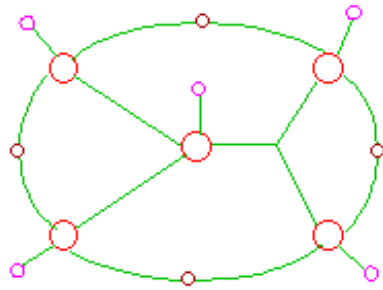
مثال:



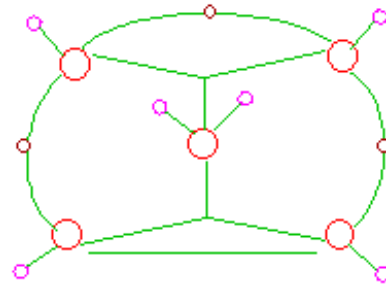
فلو اتبعنا الخطوات السابقة لتوصلنا إلى الصيغة (ب يد) 5 يد 4

S	t	y	x		ط	أ	ب	هـ
٢	٣	٠	٢		٢	٠	٣	٢
٣	٢	١	١		١	١	٢	٣
٤	١	٢	٠		٠	٢	١	٤

تراكيب مختلفة

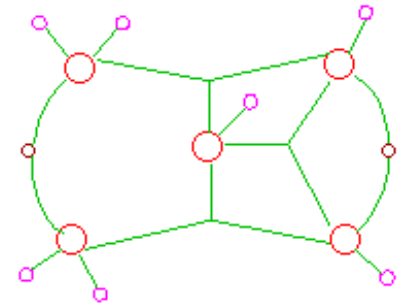


٤١٢٠



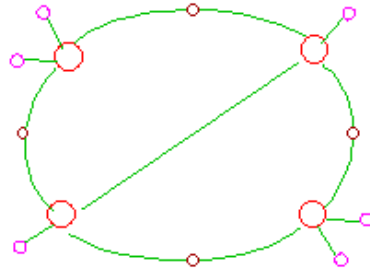
٣٢١١

ب٥ ه٥
 B_5H_5



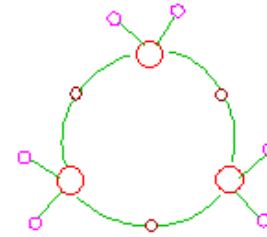
٢٣٠٢

تراکيب مختلفة



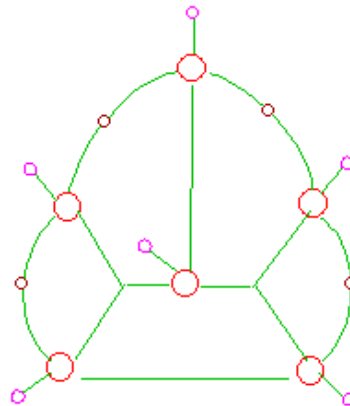
ب_۲ه_{۱۰} ۱۰ یدنه

هبط styx ۴۰۱۲



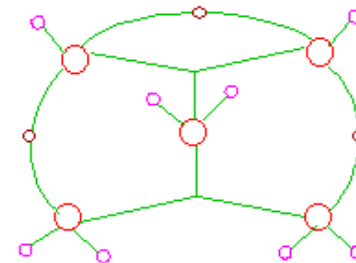
ب_۲ه_۸ ۸ یدنه

هبط styx ۳۰۰۳



ب_۳ه_{۱۱} ۱۱ یدنه

هبط styx ۴۲۲۰



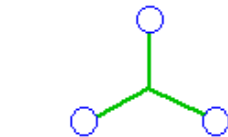
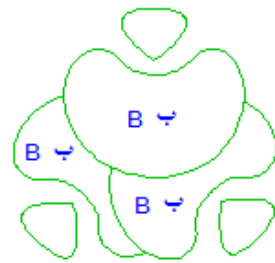
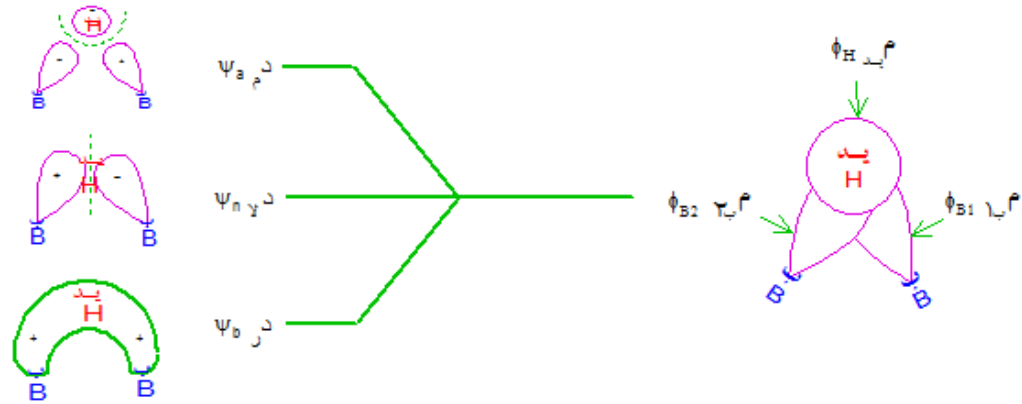
ب_۳ه_{۱۲} ۱۲ یدنه

هبط styx ۳۲۰۳

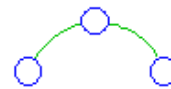
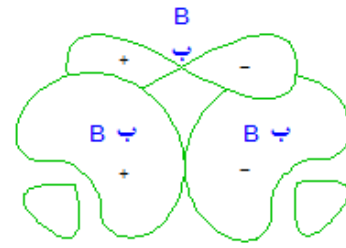
الترابط الجزيئي

- الترابط ثلاثي المركز حيث:
 - تُسْتخدِمُ ذرة البورون الهجين س ب³ sp^3
 - الهيدروجين الفلك 1س
 - الأفلاك الذرية الثلاثة متقاربة في مستوى الطاقة
 - توزيعها الفراغي متقارب
 - لها التماثل المناسب للتداخل
 - تكوين فلك جزيئي رابطة ومضاد للترابط وآخر غير رابطة

الترابط الجزيئي

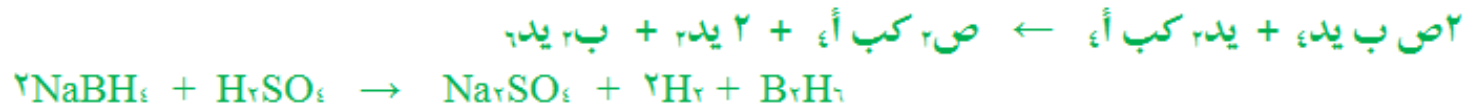
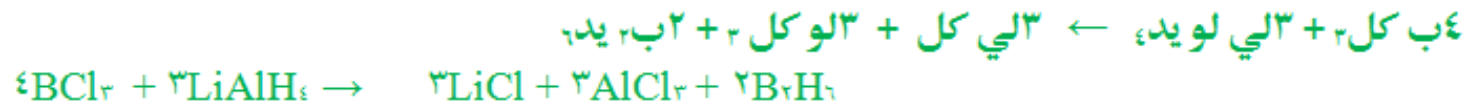


ترابط ثلاثي المركز مغلق

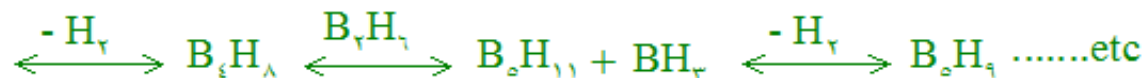
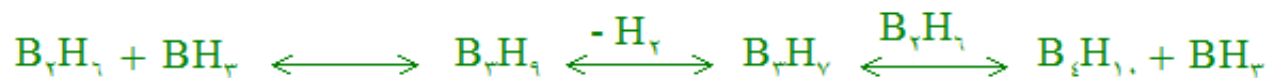
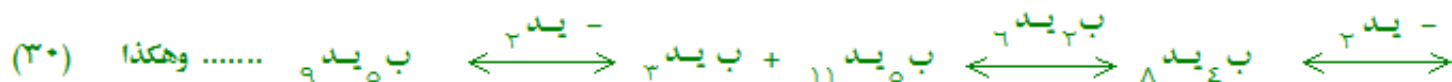
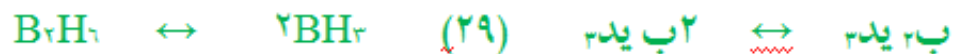


ترابط ثلاثي المركز مفتوح

طرق تحضير ب₂ه₆

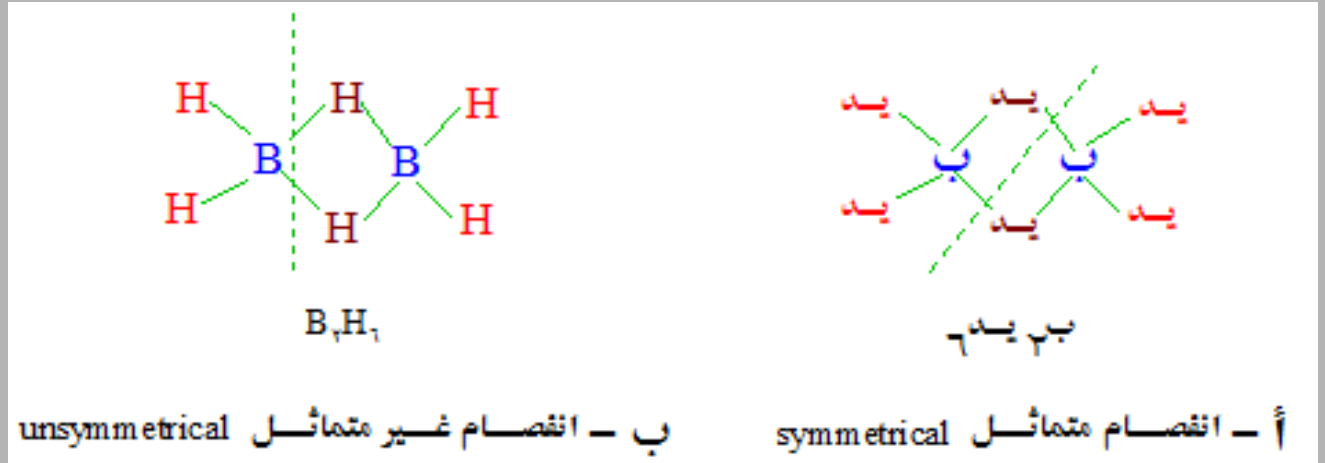


ثم بعد ذلك يمكن تحضير البورات العليا بتفكيك ثنائي البورات حراريا والذي ينتج عنه ب يد₃ BH₃ كنتاج وسطي عالي الطاقة

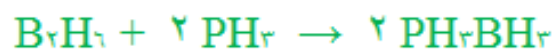


تفاعل البورات مع القواعد

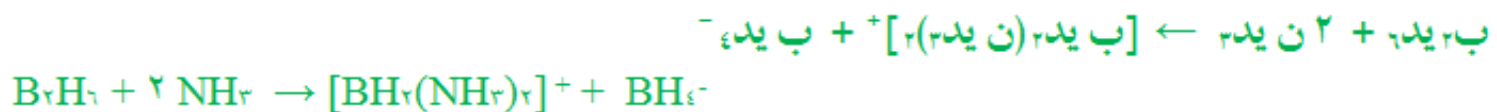
- من أهم تفاعلات البورات هو تفاعلها مع قواعد لوس
- فإذا كانت قاعدة لوس قوية وصغيرة الحجم (مثل النشادر) فإنها تحدث انقسامًا غير متماثلًا Unsymmetrical Cleavage
- أما إذا كانت كبيرة الحجم (مثل الفوسفين) فإنها تحدث انقسامًا متماثلًا Symmetrical Cleavage



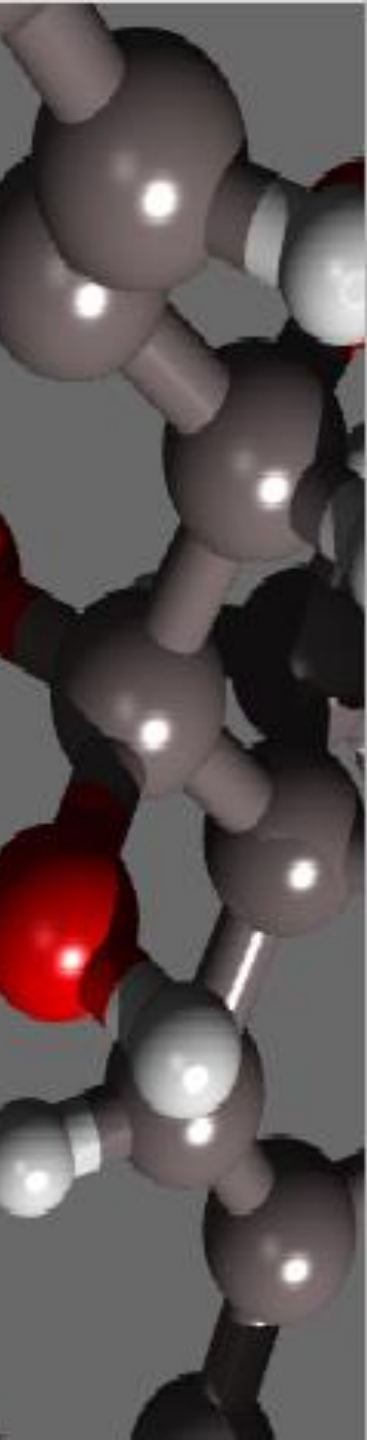
تفاعل البورات



ب ٢ يدم + ٢ فويدم ← ٢ فويدم ب يدم

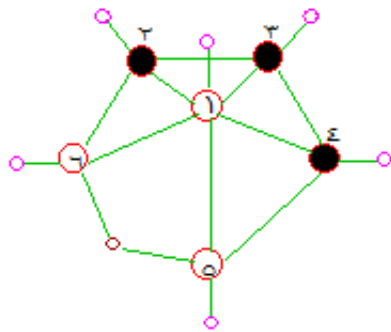


ب ٢ يدم + ٢ ن يدم ← [ب يدم (ن يدم) ٢] + ب يدم -

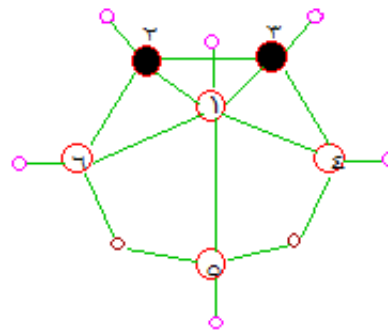


البورات الفحمية Carboranes

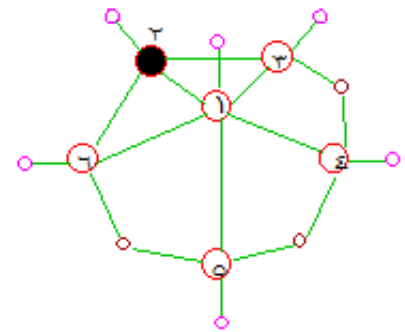
البورات الفحمية Carboranes



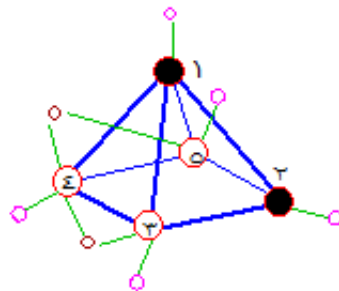
٤-٤٢٢-ك٣ ب٣ يد٧، $C_4B_4H_{10}$



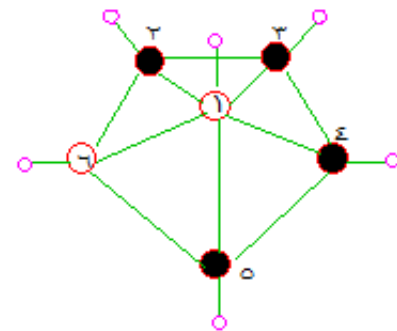
٣-٢٢-ك٣ ب٤ يد٨، $C_3B_4H_{11}$



٢-٢-ك٥ ب٥ يد٩، $C_5B_5H_{12}$

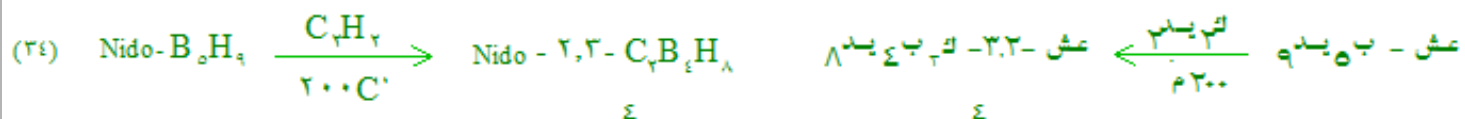
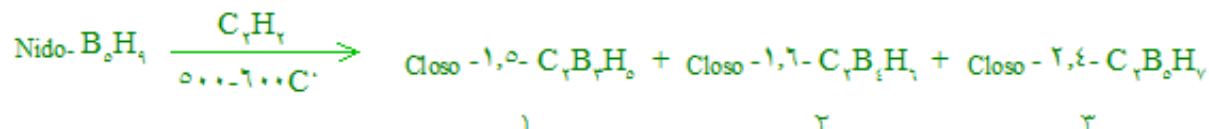
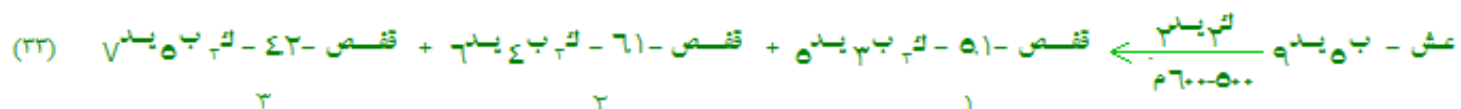


١-٢-٢-١-ك٣ ب٣ يد٧، $C_4B_4H_{10}$

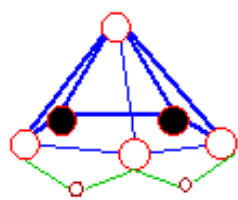


٥-٤٢٢-ك٤ ب٣ يد٧، $C_5B_5H_{12}$

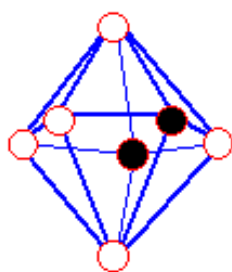
البورات الفحمية Carboranes



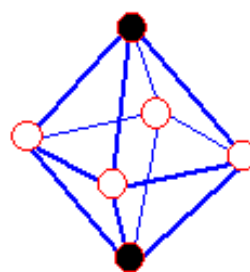
البورات الفحمية Carboranes



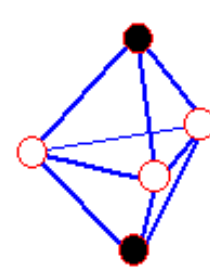
٤



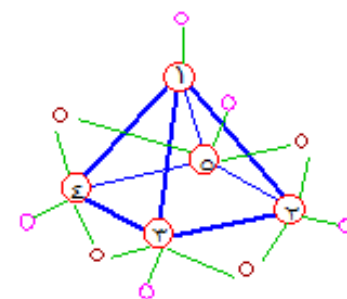
٢



٢



١



عش - بونيد $Nido-B_8H_8$

البورات الفحمية Carboranes

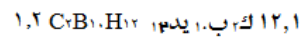
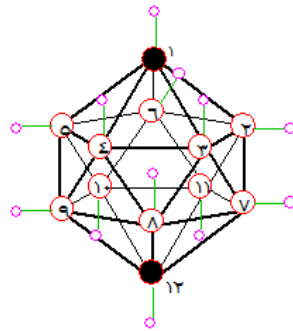
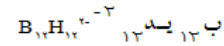
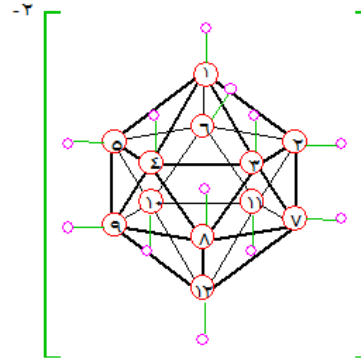
• من أهم مركبات البورون الفحمية هو المركب



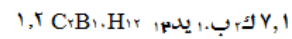
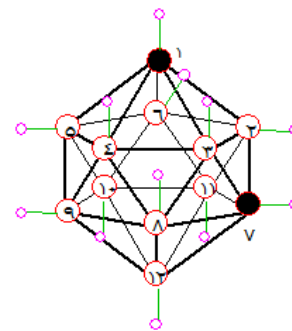
• حيث أنه متماثل كهربيا مع الدالف



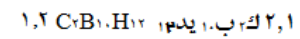
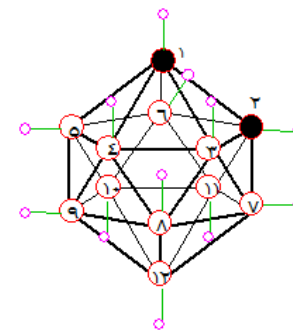
البورات الفحمية Carboranes



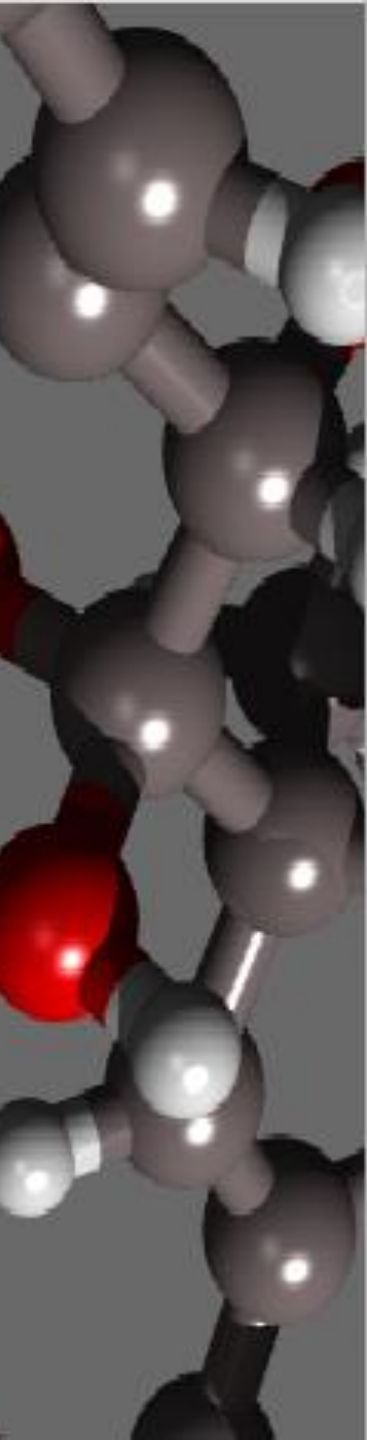
المتقابل para



المتباعد meta



المتجاور ortho



فلزات البورات الفحمية

Metallo-carboranes

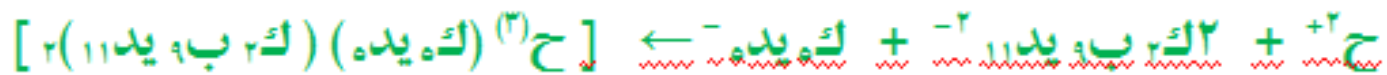
فلزات البورات الفحمية

Metallocarboranes



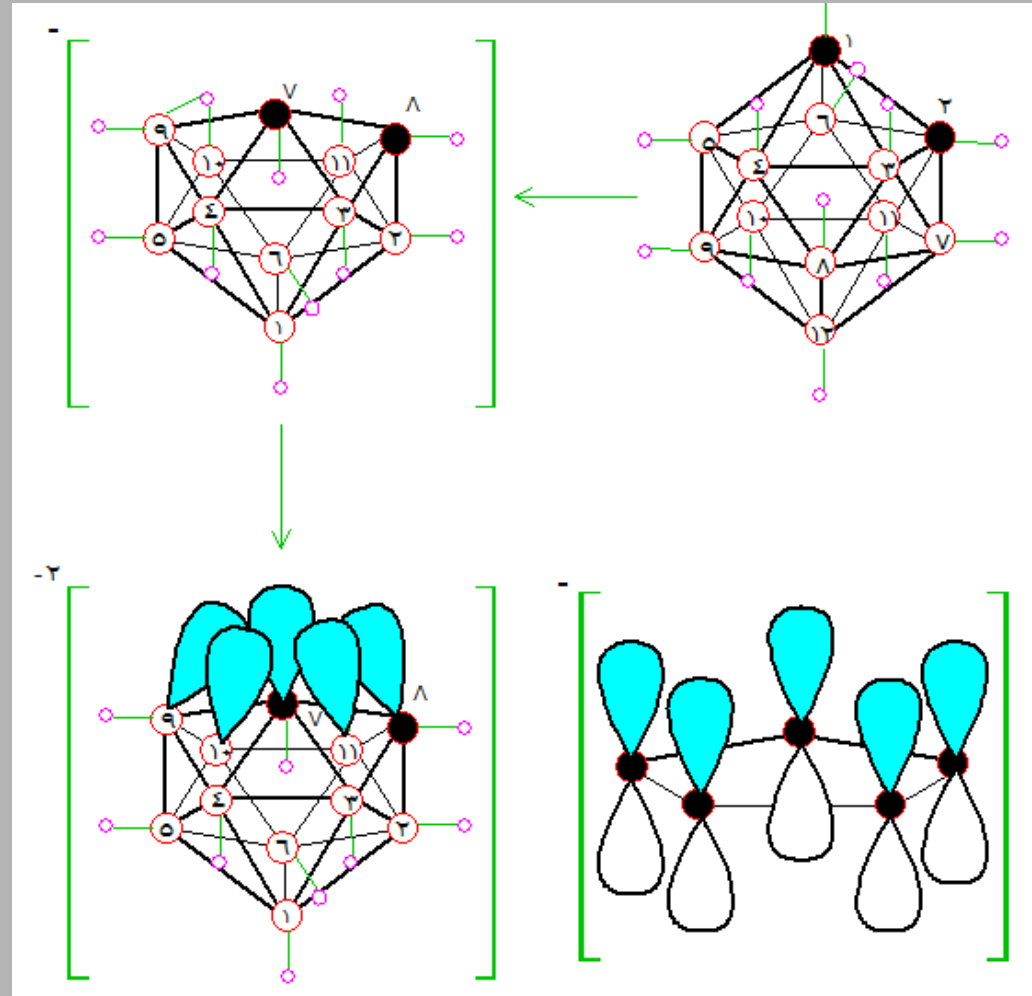
فلزات البورات الفحمية

Metallocarboranes



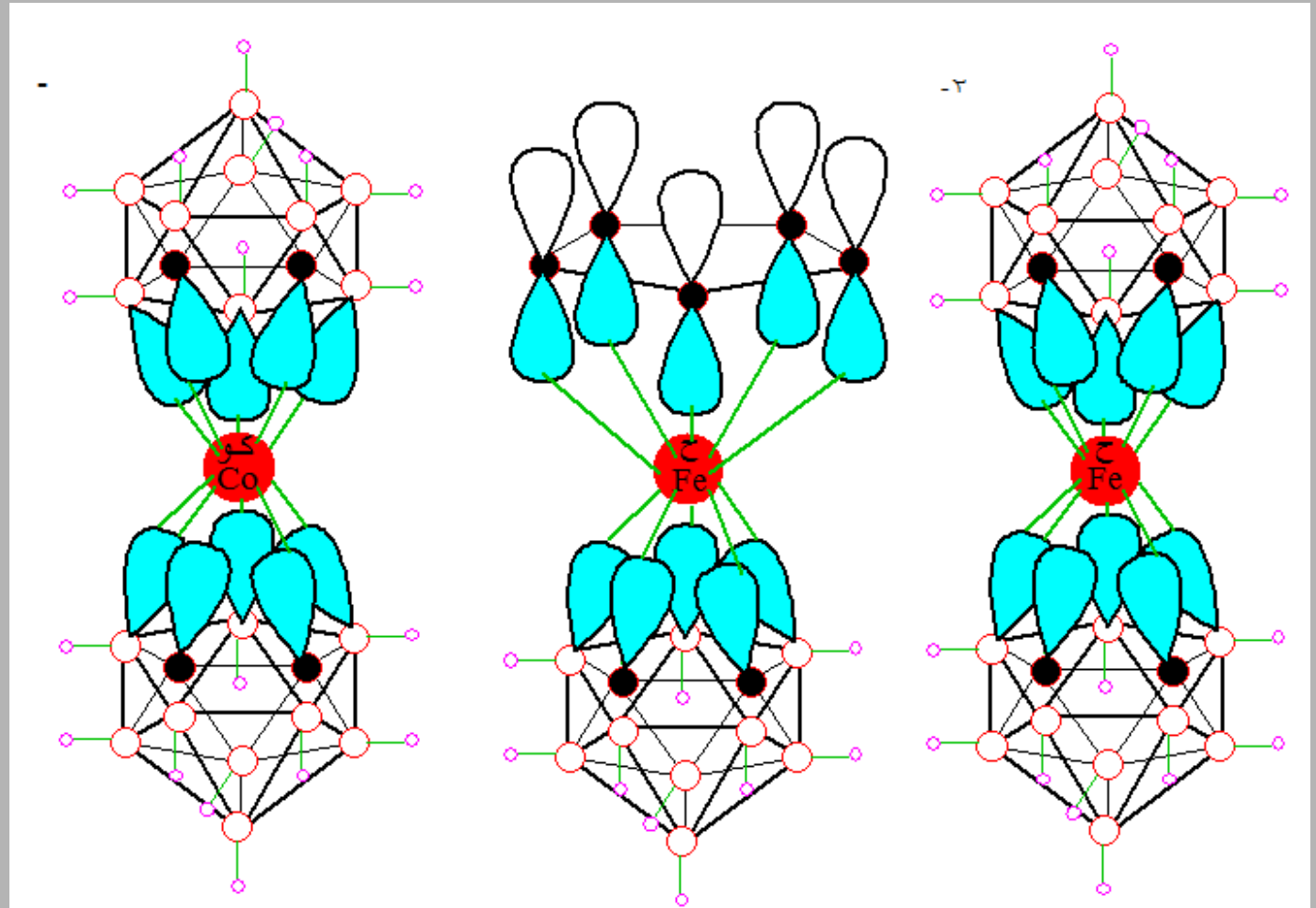
فلزات البورات الفحمية

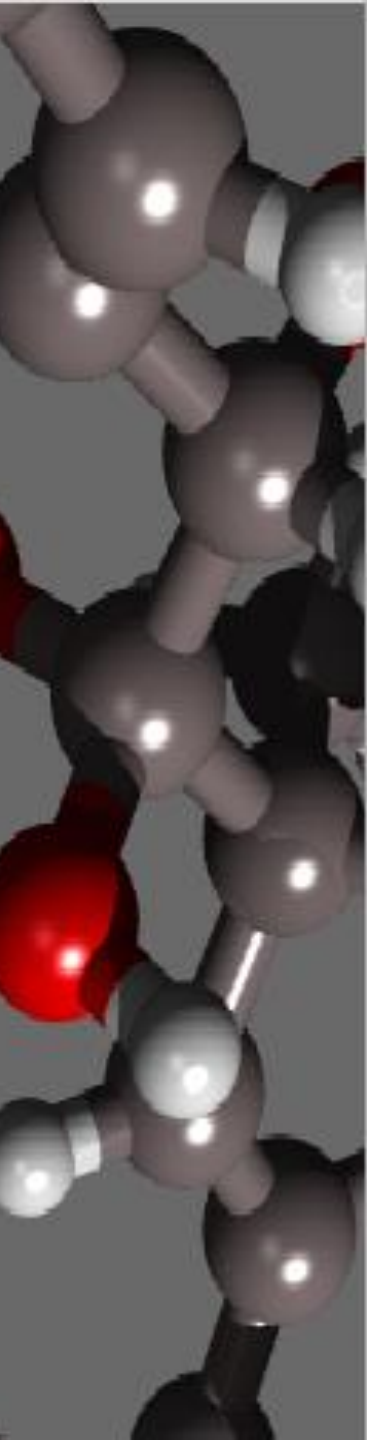
Metallocarboranes



فلزات البورات الفحمية

Metallo-carboranes





مركبات البورون النيتروجينية

Boron Nitrogen Compounds

مركبات البورون النيتروجينية

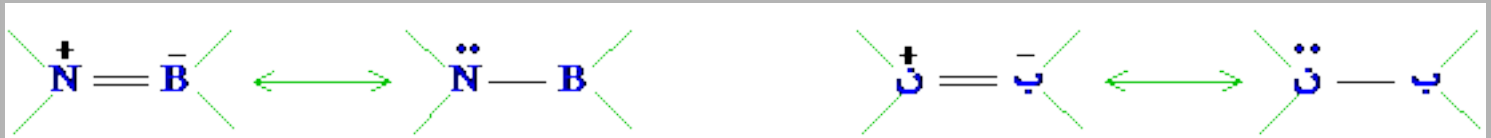
Boron Nitrogen Compounds

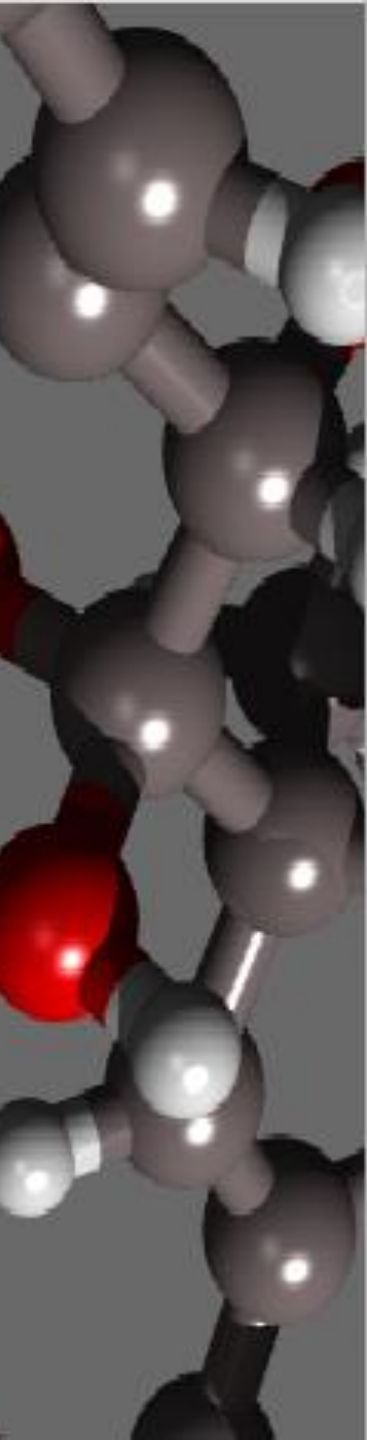
- مركبات البورون النيتروجينية هي مركبات تتصل فيها ذرة البورون بذرة النيتروجين ب - ن ، B-N
- تتكون وحدة بنائية متماثلة كهيربيا مع ك - ك ، C-C
- هذه بدورها تُكوّن وحدات:
 - ب شق - ن شق - -BR-NR'
- مماثلة لوحدات الفحم:
 - شق ك = ك شق - -CR-CR'
- و يمكن أن تحل محلها في بعض المركبات

مركبات البورون النيتروجينية

Boron Nitrogen Compounds

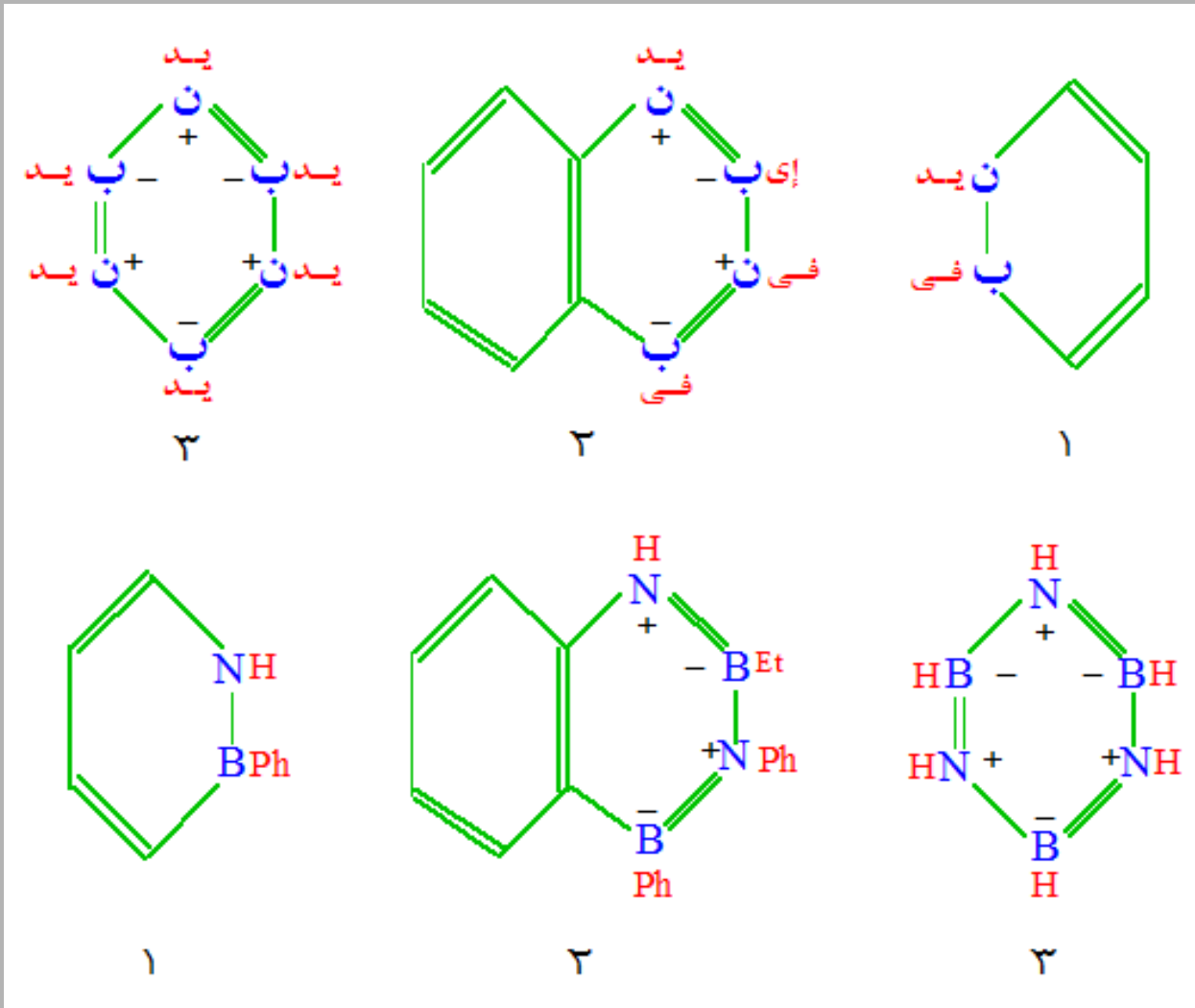
- هذا الترابط ما بين البورون والنيتروجين يمكن شرحه بوجود حالة تردد Resonance ينتقل فيها الزوج الحر من الكهيربات على ذرة النيتروجين إلى الفلك الشاغر بذرة البورون
- فتتكون بذلك رابطة من النوع باي π





بورازين Borazine

بورازين Borazine



بورازين Borazine

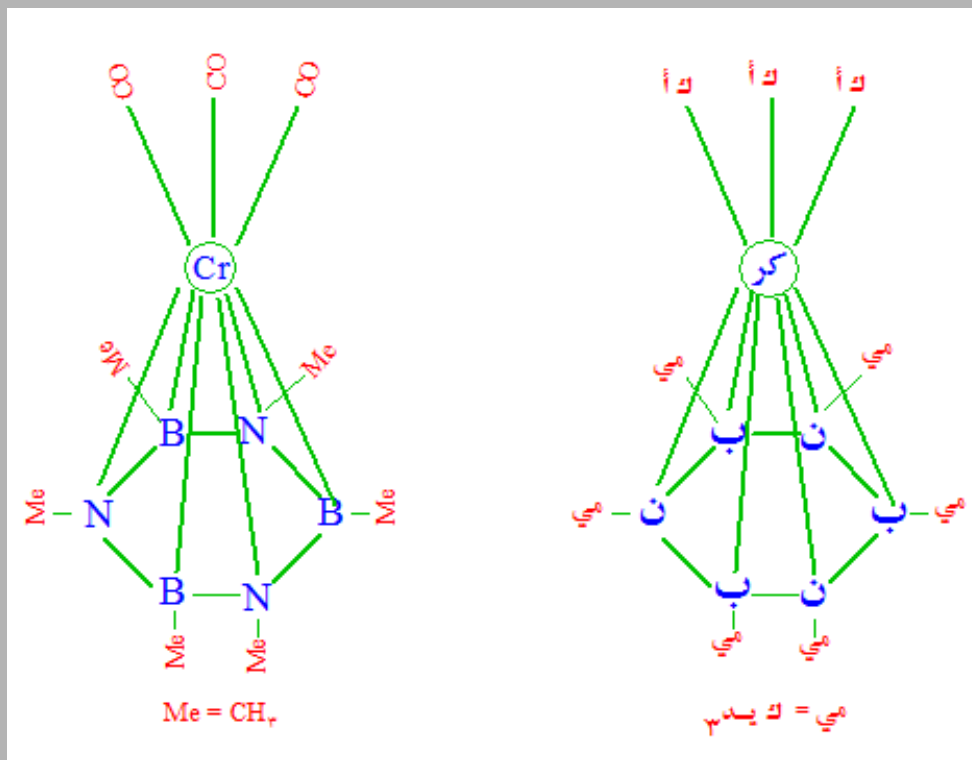
- هناك تشابه كبير بين البورازين والبنزين
- و نتيجة لهذا التشابه يطلق عليه البنزين غير العضوي

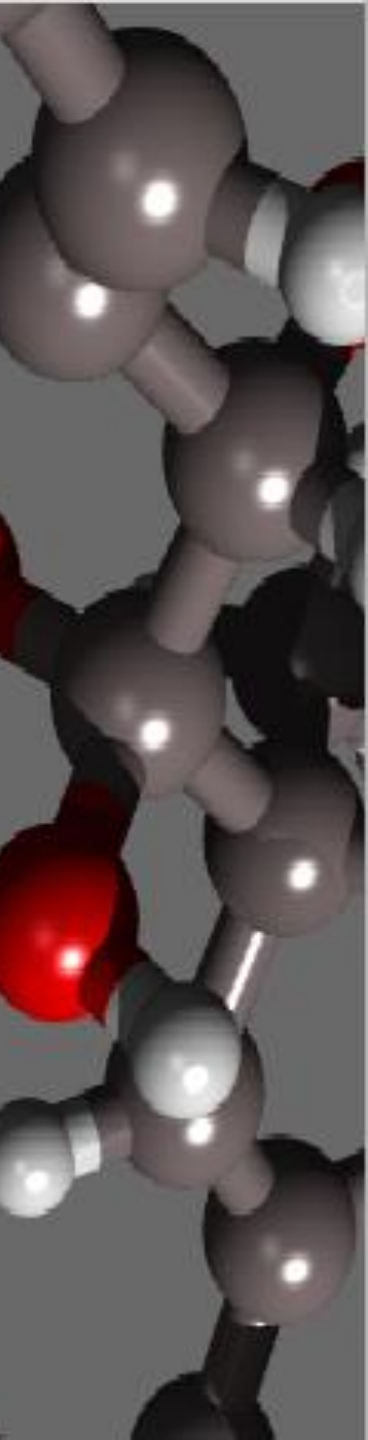
Inorganic Benzene

- و يمكن تحضيره من ثنائي البوران والنشادر:
$$3 \text{ B}_2\text{H}_6 + 6 \text{ NH}_3 + 180 \text{ C}^\circ \rightarrow 2 \text{ B}_3\text{N}_3\text{H}_6 + 12 \text{ H}_2$$

بورازين Borazine

- ويستطيع البورازين التفاعل مع بعض الفلزات لتكوين معقدات مماثلا في ذلك البنزين





ملخص الباب الثامن عن المجموعة الثالثة عشرة

ملخص الباب الثامن

- البورون هو العنصر اللافلزي الوحيد بين عناصر مجموعته
- ينفرد بمركبات وتركيبات لا مثيل لها بين عناصر الجدول الدوري
- يشبه الفحم في القدرة على تكوين سلاسل ترتبط فيها ذرة البورون بذرة بورون أخرى ويشكل العديد من الهيدريدات

ملخص الباب الثامن

- البورات أو هيدريدات البورون مركبات متعددة ومعقدة التركيب بعض منها متعادل كهربيا (ب س يد ص ، B_xH_y) و عدده يربو على خمسين مركبا
- والبعض الآخر يحمل شحنة سالبة Anion و عدده يزيد عن سابقه بكثير (ب س يد ص^{-ن} ، $B_xH_y^{n-}$)

ملخص الباب الثامن

• تركز أهمية البورات على ثلاث مرتكزات:

- (1) أن تراكيبها واضحة وجلية ومثبتة من خلال تحليل انحراف الأشعة السينية X-ray Diffraction Analysis
- (2) أن هذا النمو السريع لهذه المركبات والترابط المميز حتم تطوير نظرية الأفلاك الجزيئية (ن م ج ، MOT) حتى يمكن لنا تفسير الاتحاد العنصري Stoichiometry غير المعتاد للبورون
- (3) التفاعلات الكيميائية الهائلة التي نتجت عن هذه المركبات والتي تضاهي التفاعلات للكيمياء العضوية Organic Chemistry والفلزات العضوية Organometallic Chemistry

الترايط Bonding



ط
x

رابطه هيدروجين تساهمية



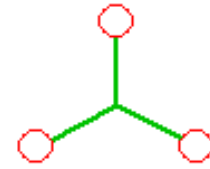
ل
y

رابطه بورون تساهمية



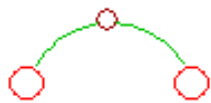
ب
t

قنطرة بورون مفتوحة



ج
t

قنطرة بورون مغلقة



د
s

قنطرة هيدروجينية

هيدروجين =

بورون =

معادلات الاتزان البسيطة

Simple Equations of Balance

• اتزان الأفلاك ثلاثية المركز

Three-center orbital balance

$$p = s + t \quad \text{س} = \text{ه} + \text{ب}$$

• اتزان الهيدروجين Hydrogen balance

$$q = s + x \quad \text{ص} = \text{ه} + \text{ط}$$

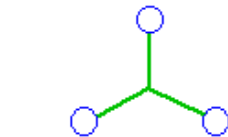
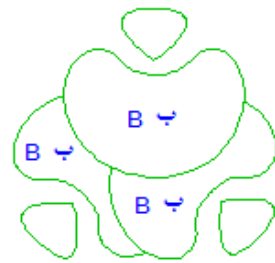
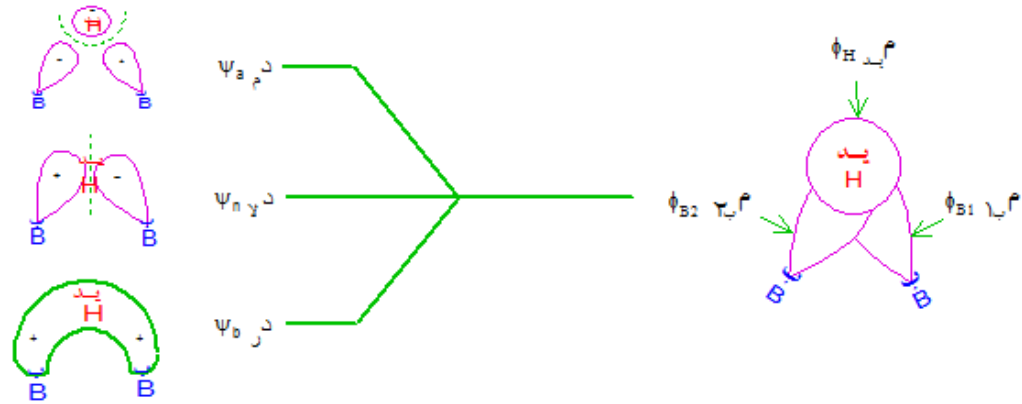
• اتزان الكهيربات Electron balance

$$y = 0.5 (s - x) \quad \text{أ} = 0.5 (\text{ط} - \text{ه})$$

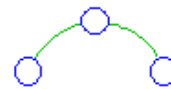
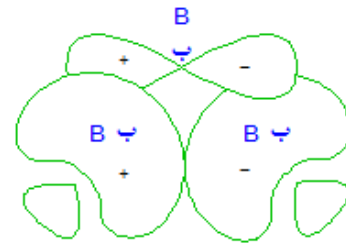
• وجد أن قيمة ه ، s تتراوح ما بين قيمة

$$\text{ص}, \frac{1}{2}\text{ص} \quad \text{ق}, \frac{1}{2}\text{ق}$$

الترابط الجزيئي

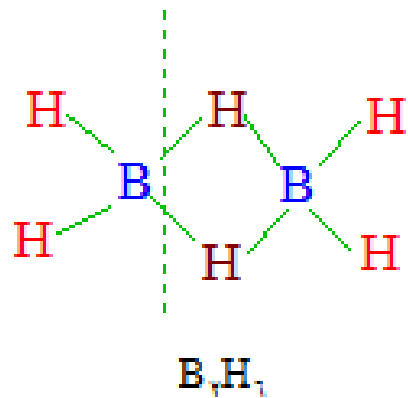


ترابط ثلاثي المركز مغلق

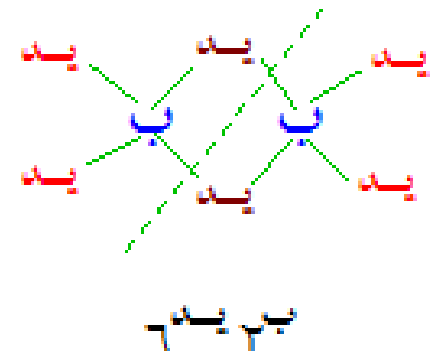


ترابط ثلاثي المركز مفتوح

ملخص الباب الثامن

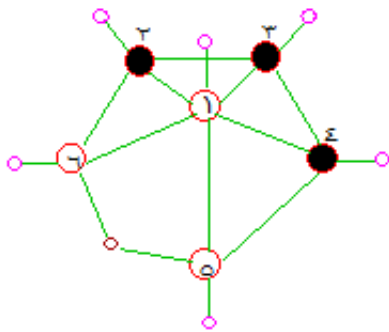


ب - انقسام غير متماثل unsymmetrical

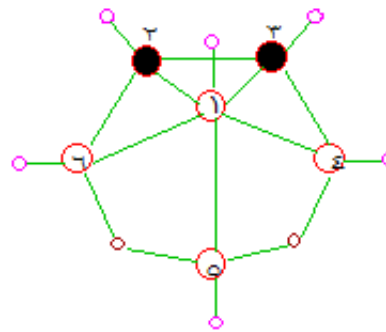


أ - انقسام متماثل symmetrical

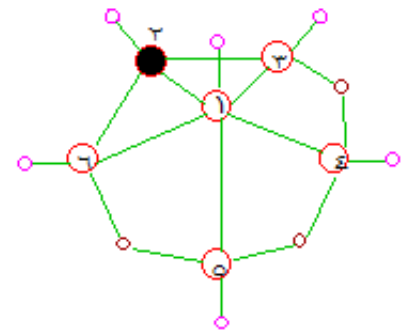
البورات الفحمية Carboranes



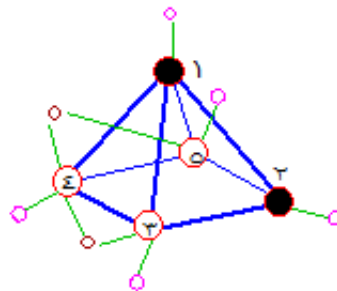
٢,٢,٤- $C_2B_4H_8$ ب٣ يد٧



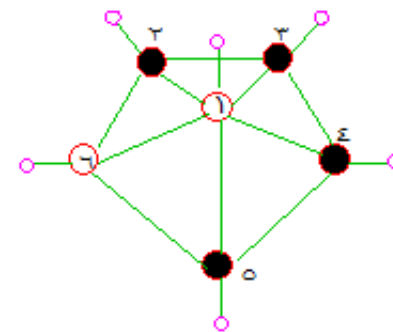
٢,٢- $C_2B_6H_{10}$ ب٤ يد٨



٢- $CB_{10}H_{12}$ ب٥ يد٩

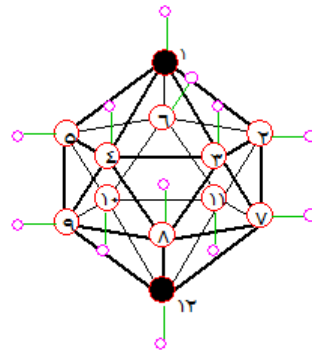
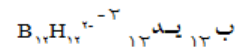
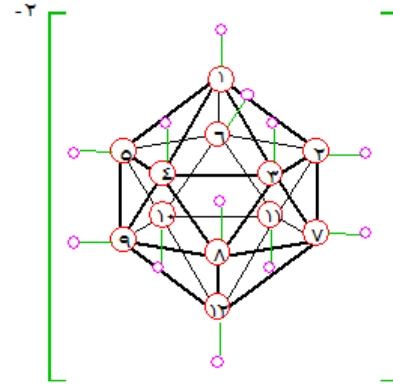


١,٢- $C_2B_4H_8$ ب٣ يد٧



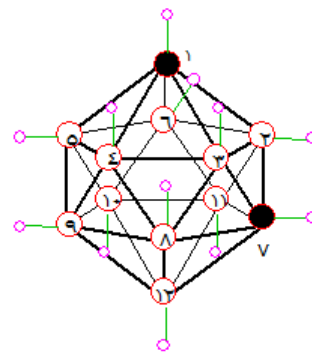
٢,٢,٤,٥- $C_2B_5H_9$ ب٣ يد٧

ملخص الباب الثامن



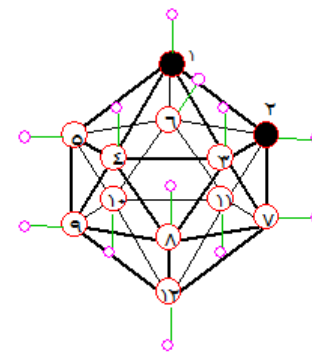
١,٢ $C_2B_{10}H_{12}$ يد ١٢,١

المتقابل para



١,٢ $C_2B_{10}H_{12}$ يد ٧,١

المتباعد meta

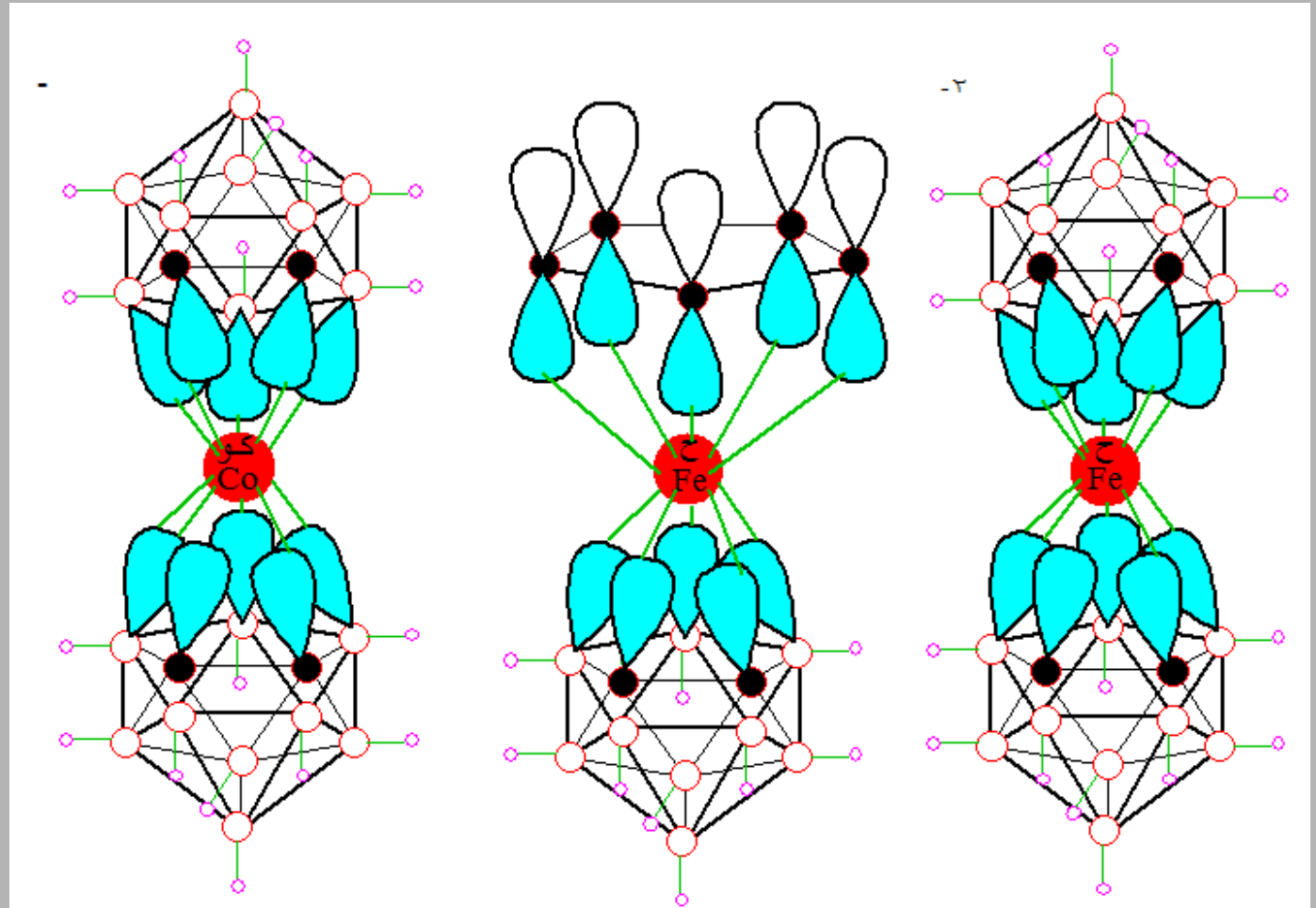


١,٢ $C_2B_{10}H_{12}$ يد ٢,١

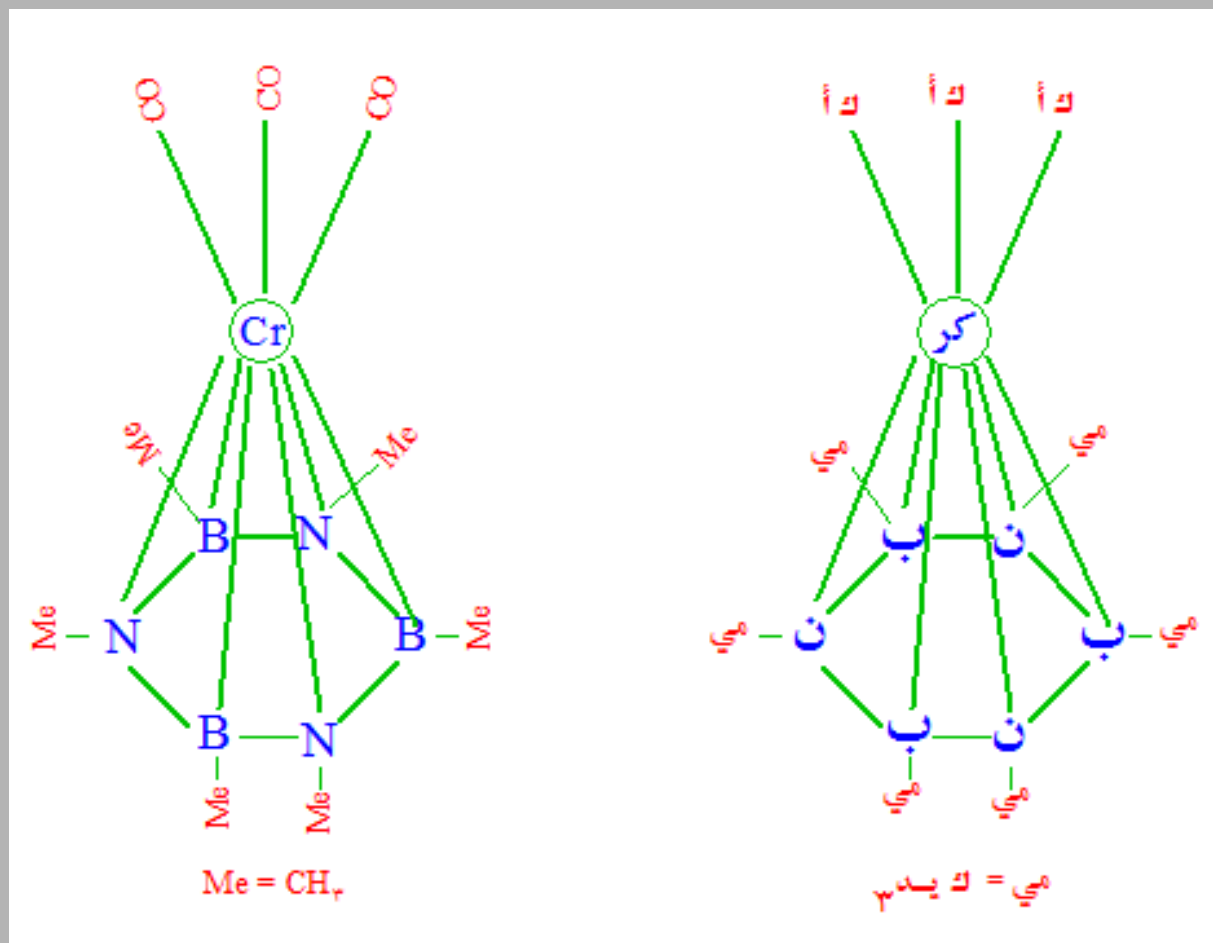
المتجاور ortho

فلزات البورات الفحمية

Metallo-carboranes



ملخص الباب الثامن





أي سؤال؟