

سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء

الكيمياء التناسقية للمركبات الحلقية الكبيرة

Coordination Chemistry
of Macrocyclic Compounds
of Macrocyclic Compounds

تأليف

إدوين س. كونستابل
Edwin C. Constable

ترجمة

أ.د. محمود بن أحمد سليم الدين منشي

(منشورات أكسفورد العلمية)





سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء

الكيمياء التناسقية للمركبات

الحلقية الكبيرة

Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds

تأليف

إدوين س. كونستابل

Edwin C. Constable

أستاذ الكيمياء غير العضوية - جامعة بازل - سويسرا

ترجمة

الأستاذ الدكتور/ محمود بن أحمد سليم الدين منشي

أستاذ الكيمياء غير العضوية - قسم الكيمياء

كلية العلوم - جامعة الملك سعود

(منشورات أكسفورد العلمية)

النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود

ص.ب. 78903 - الرياض 11537 - المملكة العربية السعودية



ح) جامعة الملك سعود، ١٤٣٢هـ (٢٠١١م).

هذه الترجمة العربية مصرح بها من مركز الترجمة بالجامعة لكتاب:

Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds

By: Edwin C. Constable

© Oxford University Press, 1999

This translation is published by arrangement with Oxford University Press.

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

العدوي ، اديون س

الكيمياء التناسقية للمركبات الحلقية الكبيرة. / اديون س

كونستابل ؛ محمود بن أحمد سليم الدين منشي - الرياض ، ١٤٣١هـ.

٢٠٥ ص ، ١٧ × ٢٤ سم

ردمك : ٩-٧١٩-٥٥ - ٩٧٨-٩٩٦٠

١- الكيمياء غير العضوية أ. منشي ، محمود بن أحمد سليم الدين

(مترجم) ب. العنوان

١٤٣١/٩٠٧٧

٥٤٦ ديوي

رقم الإيداع ١٤٣١/٩٠٧٧

ردمك : ٩-٧١٩-٥٥ - ٩٧٨-٩٩٦٠

حكمت هذا الكتاب لجنة متخصصة شكلها المجلس العلمي بالجامعة ، وقد وافق المجلس العلمي على نشره - بعد اطلاعه على تقارير المحكمين - في اجتماعه العشرين للعام الدراسي ١٤٣٠/١٤٣١هـ الموافق بتاريخ ١٤٣١/٦/٩هـ الموافق ٢٣/٥/٢٠١٠م.

النشر العلمي والمطابع ١٤٣٢هـ



مقدمة المترجم

بسم الله والحمد لله والصلاة والسلام على رسول الله سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم وعلى آله وصحبه أجمعين ، وبعد

شملت سلسلة أكسفورد كتاباً تقديمية لعدد من مواضيع الكيمياء وقد أخذ مركز الترجمة في جامعة الملك سعود على عاتقه ترجمة هذه السلسلة لتمييز قسم الكيمياء بالجامعة بوجود أساتذة أفاضل في مختلف التخصصات. إن هذا الكتاب هو أحد الكتب من هذه السلسلة وقد وجدت نفسي منجذباً إلى ترجمته بعد أن تصفحت مقدمته ولارتباطي بتحضير المترجمات ودراستها.

لقد أسهب المؤلف في مقدمته وهو يتغزل في هذه المترجمات ذات الحلقات الكبيرة حيث إنها غيرت بعض المفاهيم في الكيمياء التناسقية ويعزي ذلك إلى تطور أدوات الدراسة التي مكنت الباحثين من سبر أغوار هذه المترجمات حيث تمكنت من تحضير الحلقات الكبيرة ودراستها ثم تحضير المترجمات التي أثبتت بأنها أكثر ثباتاً من تلك المترجمات غير الحلقية مما جعلها أكثر أهمية في كثير من الاستخدامات التي تتطلب مثل هذا الثبات خصوصاً تلك التي تدرس في محتويات الكيمياء غير العضوية الحيوية. أتمنى للقارئ كل الفائدة والمتعة في رحلته عبر الكتاب.

أخيراً التقدّم بالشكر للزميل د. ناصر عبد السلام لتوليّه طباعة نص الكتاب حيث من الصعب أن ينجز من قبل شخص لا يدرك أهمية وجمال هذه المترجمات.

المترجم

تقديم محرر السلسلة

Series Editor's Foreword

لربما يمكن اعتبار كيمياء الحلقة الكبيرة من أكبر الابتكارات للكيمياء التناسقية حديثاً. لقد حققت الكيمياء العضو معدنية عملاً فنياً باستخدام المرتبطات (الحلقات الكبيرة) من حيث أشكالها الناتجة. لقد أتاح هذا المنحنى الجديد لهذه المرتبطات فحص قواعد التراكيب الناتجة من تراط الفلزات مع المرتبطات وبأسلوب جديد.

صممت كتب سلسلة أكسفورد في الكيمياء الأساسية لإعطاء طلاب الكيمياء مقدمات مركزة في مادتها العلمية والتي تشكل من ثمان إلى عشر محاضرات في المقرر الواحد. بالإضافة إلى تقديمها معلومات حديثة، فإن هذه السلسلة تقدم الشروحات المنطقية والتي تكون الأطر الحديثة لفهم الكيمياء غير العضوية. يقدم إدوين كونستابل (المؤلف) وصفاً مرجعياً لقواعد الكيمياء التناسقية للحلقات الكبيرة وبدءاً من تحضير المرتبطات، انتقاء الفلزات، الأشكال التناسقية وأخيراً النشاط الكيميائي.

يعتبر هذا الكتاب منجماً لمعلومات مفصلة متجه للصف الثالث والرابع الجامعي وحتى مقررات الدراسات العليا في الكيمياء التناسقية الحديثة.

جون إيفانز

قسم الكيمياء

جامعة ساوثبتون

مقدمة المؤلف

PreFace

يعالج هذا الكتاب الكيمياء التناسقية للحلقات الكبيرة. خذ على سبيل المثال أي إصدار من مجلات الكيمياء الأساسية من على أرفف المكتبات فسنجد حتماً عدداً من المقالات تصف تحضير، وتوصيف وتطبيقات على المرتبطات الحلقية الكبيرة.

يحاول أن يبين هذا الكتاب سبب الاستعمال الواسع ويقدم للقارئ بعض الخواص غير الاعتيادية لمترابكاتها. كما هو الحال في مثل هذه الكتب الصغيرة فإن ما حذف أكبر مما قدم واعتذر للقارئ لأن لم يجد مرتبطته المفضلة عند إتمام قراءة هذا الكتاب.

إن منهجية هذا الكتاب لن تكون غريبة على الكيميائي الذي يهتم بالتحضير وتحضير المترابكات يتبع تحضير المرتبطات. يتم بعد ذلك معالجة خواص المترابكات الفلزية وفي النصف الأخير تكون هناك مقدمة لخصائص المترابكات الحلقية الكبيرة يتعدى حدود الكيمياء التناسقية لأيون الفلز.

لقد اتبعنا رسم الروابط التناسقية بدون أسهم كما هو المعتاد لتجنب التعقيدات في رسم الأشكال ووجدناه أنسب طريقة.

وأخيراً أتقدم بالشكر للبروفيسور توماس كادن، البروفيسور كاثرين هوسكروفت والدكتور بول بوير لقراءتهم الناقدة لنص الكتاب واقتراحاتهم المفيدة. كما أتقدم بالشكر الجزيل لكاترتين لإيضاحها بعض الأمور الغامضة لطباعته في مطابع جامعة أكسفورد (OUP) ولطباعتها بعض الفصول كذلك. واختم شكري لكل العاملين في مطابع جامعة أكسفورد، جون إيفانز وستيف دايفز على صبرهم.

المؤلف

إدوين س.س

بازل

أغسطس ١٩٩٨

المحتويات

الصفحة

هـ.....	مقدمة المترجم
ز.....	تقديم محور السلسلة
ط.....	مقدمة المؤلف

الفصل الأول: مقدمة إلى الكيمياء الحلقية الضخمة

١.....	(١.١) ما هي الحلقة الضخمة؟
٣.....	(١.٢) بعض التسميات
٥.....	(١.٣) لماذا تكون المرتبطات الحلقية الضخمة هامة؟
٧.....	(١.٤) السمات الحيوية غير العضوية

الفصل الثاني: أنواع المرتبطات الحلقية الضخمة ومترابطاتها

١١.....	(٢.١) الأمين المتعدد أو حلقات الإيمين الضخمة
١٥.....	(٢.٢) البورفيرينات والفيثالوسيانينات
٢٢.....	(٢.٣) الإثيرات الناجية
٢٥.....	(٢.٤) ذرات مانحة "غير عادية"
٢٦.....	(٢.٥) الحلقات الضخمة مختلطة الذرات المانحة

٢٨	الكريبتاندات والكفيتاندات ومرتبطات تكبسل
٣٣	الحلقات الضخمة ثنائية النوى والمرتبطات الحلقية الضخمة المرتبطة
٤٠	مفهوم حجم - الفجوة
٤٦	بعض نتائج حجم الفجوة

الفصل الثالث: السمات التثيدية: ١- المرتبطات الحرة

٦٥	المقدمة
٦٥	التثيدات غير المعيارية للمرتبطات الحرة
٦٨	تفاعلات تشكيل الحلقة
٧١	عندما يكون التخفيف العالي غير ضروري
٧٤	الإثيرات الناجية - دراسة الحالة

الفصل الرابع: السمات التثيدية: ٢- المتراكبات

٧٩	التثيد غير المعيارية للمتراكبات
٨٥	تثيد معياري - تفاعلات موجهة الفلز
٩٤	أنواع التأثيرات المعيارية
٩٥	تأثيرات حجم الفجوة
١٠٠	التركيب (التجميع) من أكثر من مكونين
١٠٥	سلاسل (كاتيناتات)

الفصل الخامس: الاعتبارات الديناميكية الحرارية والحركية

١٠٩	تأثير الحلقية الضخمة
١١٠	تكميم تأثير الحلقية الضخمة
١١٢	أصل تأثير الحلقية الضخمة
١١٩	تأثير الكريبتات

- (٥.٥) السمات الحركية للكيمياء التناسقية الحلقية الضخمة ١٢٠
- (٥.٦) تشكيل المترابكات الحلقية الضخمة ١٢١
- (٥.٧) تفكك المترابكات الحلقية الضخمة ١٢٥
- (٥.٨) تأثيرات حجم الفجوة وانتقائية الأيون الفلزي ١٢٦

الفصل السادس: تفاعلية المترابكات الحلقية الضخمة

- مقدمة ١٣٧
- (٦.١) تفاعلات الاستبدال المحورية ١٣٧
- (٦.٢) تفاعلات المرتبط الحلقي الضخم المتناسق ١٤٠
- (٦.٣) تفاعلات نزع الفلز وتبادل الفلز ١٤٨
- (٦.٤) تفاعلات أكسدة واختزال الفلز المتمركز ١٥٢
- (٦.٥) عمليات أكسدة واختزال المرتبط المتمركز ١٥٩

الفصل السابع: سمات أخرى للكيمياء الحلقية الضخمة

- (٧.١) ترابط الكاتيونات العضوية ١٦٥
- (٧.٢) ترابط الأنيونات ١٦٨
- (٧.٣) حفز الحيوي بالمترابكات الحلقية الضخمة ١٧١
- (٧.٤) ملاحظات ختامية ١٧٦
- القراءة الإضافية ١٧٧
- ثبت المصطلحات : ١٧٩
- أولاً: عربي - إنجليزي ١٧٩
- ثانياً: إنجليزي - عربي ١٩٠
- كشاف الموضوعات ٢٠١

مقدمة إلى الكيمياء الحلقية الضخمة

Introduction to Macrocyclic Chemistry

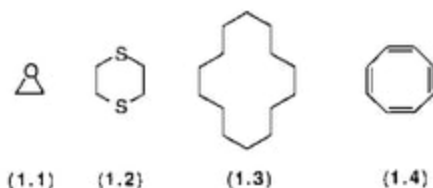
(١.١) ما هي الحلقة الضخمة؟

What is a Macrocycle

إن هذا الكتاب يدور حول الكيمياء الحلقية الضخمة. لكن ما هي الكيمياء الحلقية الضخمة؟ هذا سؤال معقول جداً - لكنه مثل معظم الأسئلة المعقولة ليس من السهل جداً الإجابة على إحداها. من الواضح أن الحلقة الضخمة هي جزيء حلقي كبير، وبالتأكيد هذا الكتاب والعيون المتعاملة لكيميائي التنسيق coordination chemist، يجب أن يحتوي المرتبط الحلقي الضخم على الذرات المانحة التي قد تشكل روابط تناسقية مع مراكز فلزية. إن التعريف الفعال الجيد لكيميائي التنسيق أن الحلقة الضخمة^(١) هي عبارة عن جزيء حلقي بثلاث ذرات مانحة محتملة أو أكثر في حلقة من تسع ذرات على الأقل. بهذا المعيار، فإن أكسيد الإيثيلين 1.1 ethylene oxide، ٤.١ - ثنائي ثيان ١.٢ dithian 1.4، سيكلو تتراديكان 1.3 cyclotetradecane، سيكلو أوكتا تترائين 1.4 cyclooctatetraene (الشكل رقم ١.١) ليست حلقات ضخمة، بينما جزيئات مثل

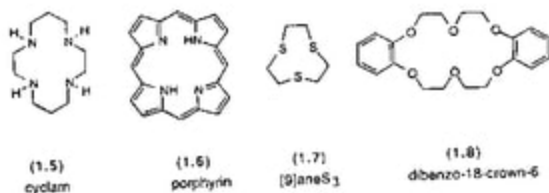
(١) الحلقة الضخمة هي جزيء حلقي بثلاث ذرات مانحة محتملة أو أكثر في حلقة من تسع ذرات على الأقل.

سيكلام 1.5، cyclam، بورفرين 1.6، porphyrine، 7.4.1 - تراي ثيا سيكلونونان 1.4.7 -
 1.7 trithiacyclononane، وداي بنزو-18 - تاج-6 1.8 dibenzo-18-crown-6 توافق
 التعريف (الشكل رقم 1.2). على الرغم من أن التعريف واقعي وتجريبي، فإنه يعني
 جوهرياً أن المرتبط الحلقي الضخم يمكن أن يربط مركز فلزي داخل التجويف المركزي
 central cavity. إذا كان الجزيء الحلقي صغيراً جداً، أو إذا لم توجد ذرات مانحة، فإنه
 لا يوافق هذا المعيار. ومن الواضح أنه ليس من المحتمل أن يكون دقيقاً في التعريف. على
 الرغم من أن 1.4 لا يحتوي أي ذرات مانحة تقليدية، إلا أنه يستطيع أن يقدم أربعة
 مواقع أولفين olefin مستقلة - باي π - acceptor بالتأكيد إلى المركز الفلزي الغني
 بالإلكترونات.



الشكل رقم (1.1). بعض الجزيئات الحلقية التي لا تعتبر عادةً كحلقات ضخمة.

سوف يتم وصف التشبيد، وكيمياء التناسق لمرتبطات الحلقية الضخمة في هذا
 الكتاب. إن سلوك تناسق الحلقات الضخمة لا يختلف من حيث المبدأ عن المرتبطات
 متعددة السنّة مفتوحة السلسلة، على الرغم من أن معالجة الأنظمة عملياً، تبرز
 الخواص غير العادية وغير المتوقعة في أغلب الأحيان للأنظمة الموجودة المعطاة معالجة
 خاصة. سوف يتجلى البعض من هذه الموضوعات في المقطع (1.3).



الشكل رقم (١.٢). المرتبطات الأربع التي تكون - عادةً - حلقة ضخمة.

(١.٢) بعض التسميات

Some Nomenclature

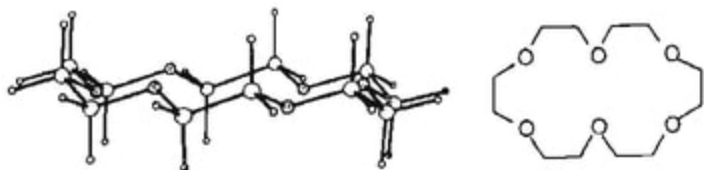
إن التسمية صعبة دائماً، وهي محتملة دائماً لابتكار الاسم I.U.P.A.C. المنهجي (النظامي) الكامل لكل مرتبط عضوي. إن الاسم I.U.P.A.C. يمكن أن يكون طويلاً جداً وغير مقبول في أغلب الأحيان، وعلى الرغم من أنه صحيح تماماً، فإنه مرهق ولا يحمل المعلومات بطريقة مفيدة. وتكرر هذه الحالة كثيراً مع المرتبطات الحلقية الضخمة. على سبيل المثال، الاسمين I.U.P.A.C. لـ 1.5 و 1.8 هما 11.8.4.1 - تترا آزاتترا سبكلوديكان 1.4.8.11-tetraazatetracyclodecane .

و 1,5,8,15,18,21-hexaoxtricyclo[20.4.0.0^{3,14}]hexa-cosa-1(22),8,11,13,23,24-hexaene. على الترتيب. إن هذه الأسماء المعقدة لا تستعمل غالباً، لأن الغالبية من المرتبطات الحلقية الضخمة لها أسماء عادية. لذلك 1.5 معروف عالمياً تقريباً بسبكلام (أمين حلقى) بينما 1.8 يسمى ثنائي بنزو-١٨-تاج-٦. إن تسمية "التاج" "crown" للمركب الأخير تتعلق بالشكل المتبنى بالإثير الحلقى الضخم، الذي يشبه التاج. يوضح الشكل رقم (١.٣) البنية لجزيء ١٨-تاج-٦ الأساسي التي تؤكد هذه الميزة الهيكلية. إن الاسم ينقل أو يشير

(٢) I.U.P.A.C. = الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية. إن نُصوغ قواعد التسمية للمركبات

العضوية وغير العضوية. إنها دقيقة لكن قد تكون مزعجة (ثقيلة) جداً.

علاوة على ذلك بأن حلقة الحلقة الضخمة تحتوي على ثمان عشرة ذرة كربون وست ذرات أكسجين مانحة. هذه المركبات معروفة بشكل عام كإثيرات تاجية.

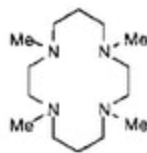


الشكل رقم (١.٣). تركيب ١٨- تاج -٦ يوضح الشكل "شبه التاج" "crown-like".

لقد تم تطوير تشكيلة من الطرق نصف النظامية (المنهجية) للتسمية التي تكون مفيدة وواضحة في تطبيقاتها. على سبيل المثال، المركب 1.9 هو N', N'', N''', N'''' -تتراميثيل سيكلام 1.10 بينما هو 1.5 - تاج - 5. إن الترفيم الآخر الذي سنستعمله يتعلق بالإثيرات التاجية المستعملة، ويشير إلى حجم الحلقة، وعدد ونوع الأنرات المانحة، وأي مستبدلات موجودة. في هذا النظام، 1.5 يسمى $ane N_4$ (١٤) و 1.9 هو $1,4,8,11-Me_4-[14]aneN_4$. عموماً، سوف يستعمل هذا الكتاب أي تسمية واضحة وأكثر ملائمة للمركبات التي تناقش، بدلاً من تبني نظرة ثابتة بشكل موحد.



(1.10)



(1.9)

(١.٣) لماذا تكون المركبات الحلقية الضخمة هامة؟

Why are Macrocyclic ligands of Interest

إنها حقيقة محتملة للقول بأن دراسة المركبات الحلقية الضخمة أدت إلى عصر نهضة كيمياء التناسق غير العضوية. لم يعني هذا التعبير الجريء بالأحرى الإشارة ضمناً على أن المركبات الحلقية الضخمة فريدة بحد ذاتها لكن على الأصح بأن ظهورها حدث عند ذلك الوقت في أي تقنيات فيزيائية ونظرية جديدة كانت متطورة للسماح بأفضل فهم لتراكيب وفعالية المركبات التناسقية. بعد ذلك القول، لأكثر من الثلاثين سنة الماضية، خضع موضوع المركبات التناسقية لمركبات الحلقية للبحث في صحتها. لقد غيرت النجاحات في هذه البحوث الطريق الذي نفكر فيه بشأن الكيمياء التناسقية ونوضح تكوين الكيمياء فوق الجزيئية *supramolecular* وكيمياء النانو *nanochemistry*.

بدايةً، كان معظم الحافز يتركز في تشييد المركبات الحلقية الضخمة والمتراكبات^(٣) وأدى هذا إلى تطوير طرق تشييدية عالية الكفاءة إلى مركبات الحلقة الكبيرة. ومازال مصدر الإعجوبة أن مثل هذه الحلقات الكبيرة يمكن أن تحضر بشكل خاص وبمحصول عالٍ في المراحل المتأخرة، أصبحت خواص المتراكبات الحلقية الضخمة نفسها مركز الاهتمام. وبالتأكيد كانت الحالة التي أغلبها متراكبات حلقية ضخمة أكثر استقراراً من الناحية الحركية والحركية الحرارية من المركبات المماثلة بمركبات غير حلقية، وينتج هذا بجهد هائل، وخلافاً ليس قليلاً في محاولة فهم أصول هذه التأثيرات.

(٣) إن المتراكبات الحلقية الضخمة تكون أكثر استقراراً من الناحية الحركية والحركية الحرارية من المتراكبات المرتبطة بمركبات غير حلقية.

أما الأكثر حداثة، فقد استعمل الاستقرار العالي للمترابكات الحلقية الضخمة في بناء نماذج للبروتينات الفلزية metalloproteins وفي تشكيلة واسعة من التطبيقات التقنية. لقد تركز الاهتمام الخاص على استعمال المرتبطات الحلقية الضخمة للاستخلاص الانتقائي للفلزات وتطوير طرق هيدروميتالورجية (معالجة بالسوائل لاستخلاص الفلزات) hydrometallurgical لاستبدال تقليدي، لكنها ضارة بيئياً، بيروميتالورجي (حراري معدني) pyrometallurgy.

إن دراسة المرتبطات الحلقية الضخمة ومترابكاتها يسمح لنا بتقصي العديد من السمات غير الملحوظة والأكثر فعالية للمركبات التناسقية التي لا تكون محتلة في المترابكات الأقل استقراراً مع مرتبطات غير حلقية.

قبل كل شيء، فإن الكيمياء الحلقية الضخمة مرحلة! تراكيب الجزيئات غير عادية وجذابة، وتُصادف نتائج غير متوقعة في أغلب الأحيان، وعندما تم تحسين الطرق التشيدية فإن جزيئات كبيرة رائعة قد تُحضر بمحاصيل عالية من بوائى أو بوادر precursors جزيئية صغيرة أقل احتمالاً.

ما هي نجاحات الكيمياء الحلقية الضخمة؟ إن النجاح الأعظم هو فهم الكيمياء الحلقية نفسها! ففي بداية الستينيات، اعتبرت خواص المركبات التناسقية الحلقية الضخمة مختلفة وغير عادية بصدق، كما تطور فهم هذه المركبات، وكذلك نظرنا للكيمياء التناسقية عموماً.

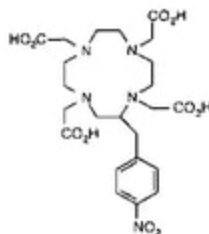
الاستعمال الإكلينيكي لمرتبطات الحلقية الضخمة^(١) لربط الفلزات المشعة لتعليقات العلاج الكيميائي chemotherapeutic أو لمترابكات بارامغناطيسية مع اللانثانيدات كعوامل تصوير من المتوقع أن تصبح روتينية على مدى السنوات القليلة القادمة. إن العديد من الحساسات sensors والأجهزة الميكرو إلكترونية microelectronic تعتمد على استعمال مرتبطات حلقية ضخمة لكشف، تكبير أو تمييز الأيونات الفلزية المعروضة أو المصنعة - في الأجهزة الأكثر تطوراً - ترابط الأيون الفلزّي يسبب بعض التغيير الميكانيكي أو الضوئي ضمن النظام. أخيراً، المرتبطات الحلقية الضخمة ليست ظاهرة مختبرية تماماً وأدى تطوير الكيمياء الحلقية الضخمة المشيدة إلى فهم متزايد للوظائف والخواص للحلقات الضخمة الحيوية المحدثّة طبيعياً.

(١.٤) السمات الحيوية غير العضوية

Bioinorganic Aspects

إن المرتبطات الحلقية الضخمة والمترابكات واسعة الانتشار في علم الأحياء - كما نعرف - لا يمكنها الوجود في غياب مثل هذه الجزيئات. تعتمد المرتبطات الحلقية إن

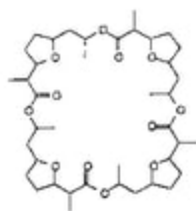
(١)



المرتبط الحلقية الضخم المقترح للارتباط بالنواة المشعة ^{90}Y للاستعمال في العلاج الإشعاعي.

المرتبطة الحلقية الضخمة والمتراكبات واسعة الانتشار في علم الأحياء - كما نعرف - لا يمكنها الوجود في غياب مثل هذه الجزئيات. تعتمد المرتبطة الحلقية الضخمة على نظام حلقة بورفرين 1.6 وعلاقات هيكلية قريبة مثل كورين corin الموجود في كل مكان. تشترك متراكبات الحديد لهذه المرتبطة في عمليات متباعدة كتقل الإلكترون electron transport، نقل ثنائي الأكسجين وتخزين الأكسجين الثنائي. إن الكلوروفيلات chloophylls المتنوعة هي المسؤولة عن امتصاص الضوء وبدء عمليات نقل الإلكترون في النباتات الخضراء التي تؤدي إلى أكسدة الماء في النهاية إلى أكسجين ثنائي. الحلقات الضخمة المتضمنة أكسجين مانع مثل الثيونكتين^(٥) nonactin المشتركة في النقل النشط لأيونات الفلززية القلوية، التحكم في الاتزان الأيوني داخل الخلايا، الناقل للانفداع العصبي، ويمثل فئة المضادات الحيوية المستعملة بتوسع. إن الاستعمال الواضح الوحيد للحلقات الضخمة المشيدة البسيطة هو المحاولة لجعل المركبات التي تتصرف بطريقة مماثلة للجزئيات البيولوجية، لكنها التي تمتلك التراكيب الأسهل والتي قد تُدرس لإعطاء أفضل فهم لوظيفة الأصناف المحدثة طبيعياً. مثل هذه المركبات البسيطة يمكن أن تعمل كنماذج هيكلية التي يُعاد إنتاجها طيفياً spectroscopic أو مميزات أخرى للجزيء الحيوي أو كنماذج وظيفية بحيث تتضاعف

(٥)



الفعالية الكيميائية والحوية. قد يكون من العدل القول بأن النجاح في تحضير نماذج هيكلية كان رائعاً لكن التي ابتكرت فيها أنظمة نموذجية وظيفية كان معتدلاً.

إن السمة غير الملحوظة أكثر للكيمياء التتاسقية الحلقية الضخمة تكمن في المحاولة لتشكيل مواقع ارتباط فلزية في البروتينات التي لا تكون حلقية ضخمة شكلياً. يمكن أن يعتبر البروتين كمرتبطة متعدد السن multidentate كبيراً جداً، قبل الترتيب^(٦) preorganized إلى حد معقول. الترتيب المكاني واضح المعالم نسبياً للذرات المانحة في مجال الارتباط الفلزي من الممكن إعادة إنتاجه من قبل مرتبط حلقي ضخمة بذرات مانحة مكافئة مرتبة بطريقة مماثلة. مرة أخرى، كان هذا المنهج لصنع المركبات النموذجية ناجحاً جداً للنظائر الهيكلية، لكن مازالت النماذج الوظيفية قليلة ومتباعدة إلى الآن.

إن الجهود الحالية موجهة نحو التصميم لأنظمة حلقية ضخمة تكون قادرة على العمل كمقلدات أنزيمية وظيفية بالكامل والتي تستطيع حفز تفاعل معين بأسلوب متخصص جداً.

(٦) قبل الترتيب preorganized تعني أن الذرات المانحة موجودة في المواقع المكانية الصحيحة للتناسق إلى الفلز.

أنواع المتربطات الحلقية الضخمة ومترابكاتها

Types of Macrocyclic Ligand and their Complexes

المقدمة

Introduction

سوف يقدم هذا الفصل البعض من الحلقات الضخمة التي تُصَادَفُ عموماً في الكيمياء التناسقية الحديثة. إن القائمة ليست شاملة على الإطلاق، لكن يجب أن تعطي النظرة العامة.

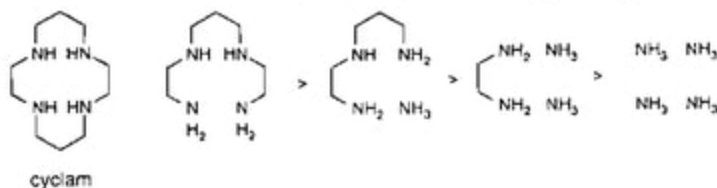
(٢.١) الأمين المتعدد أو حلقات الإيمين الضخمة

Polyamine or Imine Macrocycles

لقد كانت الأمونيا والأمينات متربطات مهمة في الكيمياء التناسقية منذ زمن ويرنر Werner. وقد وجد مبكراً أن المترابكات مع مرتبطات مخلبية chelating متعددة السن كانت أكثر استقراراً بشكل كمي وموضوعي من المترابكات مع مرتبطات أحادية السن، ووصفت هذه الظاهرة كتأثير مخلبي^(١) chelate effect. وجد التأثير ليكون متسلسلاً

(١) ينص التأثير المخلبي على أن المترابكات مع مرتبطات متعددة السن ستكون أكثر استقراراً من المترابكات مع مرتبطات مماثلة أحادية السن.

ويزداد الاستقرار كلما زادت المانحات المندمجة أكثر في المرتبطات متعددة السن. إن الشكل المثالي للاستقراريات موجود في الشكل رقم (٢.١).



الشكل رقم (٢.١). يزداد استقرار مترابكات النحاس ثنائي الشكافو المحتوي على أربعة مانحات نتروجين مع سنية denticity المرتبط.

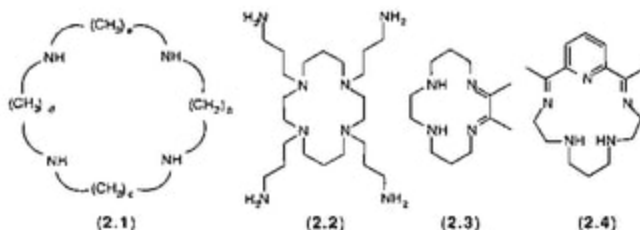
إن الشكل رقم (٢.١) يؤدي إلى سؤال واضح ، والذي سيتم مناقشته بالتفصيل في الفصل الخامس. هل المترابكات مع السيكلام أكثر استقراراً من المرتبط رباعي السن مفتوح السلسلة؟

كنتيجة لذلك تم تحضير مدى واسع من مرتبطات حلقيه ضخمة بدمج أعداد متنوعة من ذرات النتروجين في حلقات مختلفة الأحجام ، بالرغم من أن الغالبية تحتوي على أربع مانحات (٢.١). مثلت هذه الحلقات الضخمة بالسيكلام ، المعروفة كحلقات ضخمة لرباعي الأزا tetraazamacrocycles. إن الحلقات بأعداد أكبر أو أصغر من الذرات المانحة أقل أهمية ، باستثناء التاكن^(٢) الحلقي الضخم الصغير الذي له كيمياء غنية ومثيرة.

(٢)



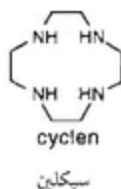
تاكن



إن تغيير عدد مجموعات الميثيلين الفاصلة داخل التركيب 2.1 يسمح بدراسة تأثيرات حجم الحلقة - على سبيل المثال قد يقارن السيكلام مع السيكلين^(٣) cyclen. لقد تم تعديل التركيب الأساسي 2.1 بطرق عديدة ومن المحتمل إدخال المستبدلات عند النتروجين أو الكربون، كما قد تربط الحلقات سويماً من خلال مجموعات فاصلة أو تُدمج بالصهر. وقد تُقحم مستبدلات وظيفية لإعطاء مواقع مانحة إضافية أو المواقع التي قد تخضع لأنواع أخرى من التفاعل. توصف مثل هذه الأنظمة في أغلب الأحيان كحلقات "ذراع مُعلق (متدل)" "pendant arm" الضخمة.

وكنموذج لذلك، تم تحضير حلقات الذراع المعلق الضخمة ببعض التعليلات الخاصة في العقل - بكلمة أخرى، إن القلب الحلقي الضخم يقدم التركيب المركزي الذي قد يُبنى عليه أي وظيفة إضافية. المثال 2.2 الذي حُضر بسهولة من قبل تفاعل

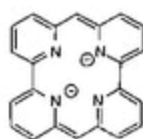
(٣)



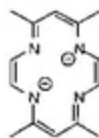
السيكلام مع الأكريلونيتريل متبوعاً باختزال بقية النيتريل الطرفي. إن مجموعات الأمينو الحلقية الخارجية exocyclic لديها القدرة على الترابط إلى الأيونات الفلزية الإضافية، أو إلى الأيون الفلزي داخل الحلقة الضخمة وقد تُبرتن أيضاً.

إن مانحات النتروجين غير المقتصرة على الأمينات المهجنة sp^3 عديدة، ويستند عدد هائل من المرتبطات الحلقية الضخمة على الإيمين أو مانحات البيريدين المحضرة والمدروسة. وهذا يمثل امتداداً للكيمياء المعروفة لمرتبطات السلسلة المفتوحة إلى الأنظمة الحلقية. تتضمن الأمثلة النموذجية مرتبط الأمين-الإيمين المخلووط 2.3 وحلقة البيريدين الضخمة 2.4. مرة ثانية، قد تم تحضير العديد من مشتقات وظيفية جداً.

قد تكون المرتبطات متعادلة، أنيونية أو كاتيونية (الأقل شيوعاً). كما تنتج المرتبطات الأنيونية من إزالة بروتون (نزع بروتون) ال NH أو مجموعات حمضية أخرى وتتضمن الأنظمة المترافقة الكاملة 2.5 و 2.6.



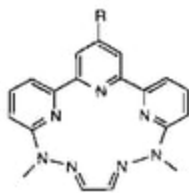
(2.5)



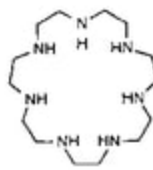
(2.6)

عموماً، تُظهر هذه الحلقات مانحة النتروجين الضخمة سلوك تناسق مماثل إلى نظيرتها السلسلة المفتوحة، وتُشكّل المترابكات التي تتشابه في أغلب الأحيان، لكنها أكثر استقراراً بدرجة كبيرة جداً من المركبات المألوفة مع الأمينات، الإيمينات أو مانحات البيريدين. هذا يعني أن الكيمياء التناسقية للحلقات الضخمة مانحة النتروجين هذه

سيتم السيطرة عليها بالفلزات الانتقالية ، اللانثانيدات والأكثينيدات. إن إحدى السمات المتميزة لمرتبطات الحلقية الضخمة هي إمكانية لفرض أعداد تناسق غير العادية أو الهندسية على مراكز فلزية كنتيجة للتركيب قبل التنظيم. تم تصميم المرتبط 2.7 لفرض وضع مانع مستوي خماسي الأضلاع على المركز الفلزي ، بينما 2.8 يطلب ما يحدث عندما يعرض المرتبط المرن إلى حد معقول سبع ذرات مانحة تتفاعل مع المركز الفلزي.



(2.7)



(2.8)

(٢.٢) البورفيرينات والفيثالوسيانينات

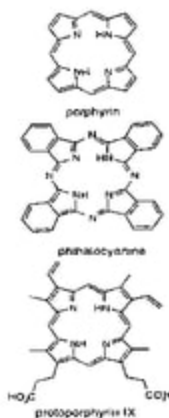
Porphyrins and phthalocyanines

كما ذكر في الفصل الأول ، إن العديد من الحلقات الضخمة المهمة بيولوجياً

تحدث طبيعياً وتعتمد على نظام حلقة البورفيرين^(١). وارتبطت هذه السمة والخواص المختلفة جوهرياً معاً بالحلقات الضخمة الصلبة (القاسية) قبل التنظيم بشكل عالٍ، إذ تقودنا إلى معالجة هذه المركبات بشكل منفصل عن مرتبطات ماغنة النتروجين الأخرى - وثيقة الصلة - لكن الحلقة الضخمة المشيدة هي الفيثالوسيانين، التي تدمج أربع ماغحات نتروجين من البورفيرين، لكن تستبدل ذرات الكربون في الوضع ميزو meso بين الحلقات الخماسية بذرات النتروجين. بالإضافة إلى ذلك صهر (دمج بالصهر) كل حلقة خماسية مع مجموعة بنزو متصلة. بالرغم من أن المرتبطات الحلقية الضخمة هذه هي أمثلة خاصة تماماً لمرتبطات ماغنة النتروجين، إلا أن العدد الهائل من الأمثلة والأدب الضخم يُبرر معالجتها الخاصة.

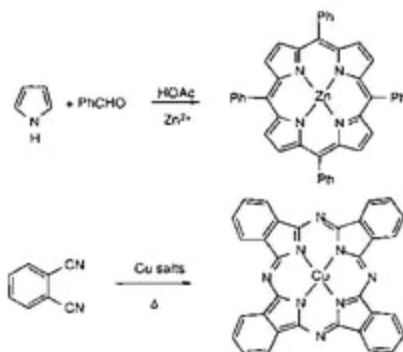
إن نظام حلقة البورفيرين الموجود في كل مكان في الطبيعة ومترابكات البورفيرين - الحديد تشترك في معظم سمات ترابط ثنائي الأكسجين، النقل والأبيض في الكائنات الحية الأعلى. وتلعب المركبات وثيقة الصلة الأدوار الحرجة في عمليات

(١)



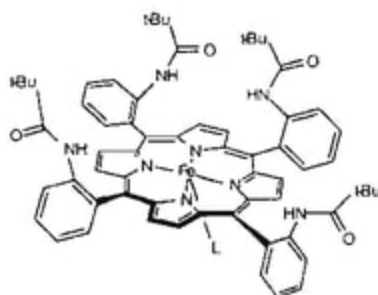
نقل الإلكترون الحاسمة المرتبطة بالتنفس ، كما تشترك في العديد من عمليات الاختزال والأكسدة الأيضية الأكثر أهمية. تشترك مترابكات الحديد مع البروتينات في المسماة بروتينات الهيم. إن المترابك الحديدي للبروتوبورفيرين IX protoporphyrin IX يدمج أو يضم العديد من الصفات الهيكلية التي توجد في مترابكات الحديد المشتركة مع بروتينات الهيم.

يكمن الاهتمام بمشتقات البورفيرين في تحضير المركبات النموذجية التي قد تحاكي النوع الحيوي الذي يشترك في نقل الإلكترون ، وعمليات تنشيط ثنائي- الأكسجين. إن تشييد البورفيرينات البسيطة مثل ميزو- رباعي فينيل بورفيرين meso-tetraphenylporphyrin ، من البنزالدهيد والبيروكس في وجود أحماض لويس سهل. مثل البورفيرينات تكون الفيثالوسيانينات ومترابكاتها ملونة إلى حد كبير ، ووجد للعديد من المشتقات تطبيقات كصبغات أو أصباغ. مرة أخرى ، إن تشييد نظام حلقة الفيثالوسيانين الأساسي سهل ، ويؤدي تسخين الفيثالونيتريل البسيط مع أملاح فلزية إلى مترابكات الغاز مباشرة.



الشكل رقم (٢.٢). التشييد لمشتقات البورفيرين والفيثالوسيانين البسيطة.

لقد بُذل جهد تشييدي كبير في تحضير المترابكات الحلقية الضخمة التي تربط ثنائي الأكسجين بطريقة مماثلة لبروتينات الهيم مثل الهيموجلوبين أو المايوجلوبين. بالرغم من أنه تم استعمال مترابكات الكوبالت والنيكل بنجاح، إلا أن الغالبية من مثل هذه الدراسات تركزت على مركبات الحديد ويُرى أخذ مثل هذا النظام النموذجي في 2.9.



(2.9)

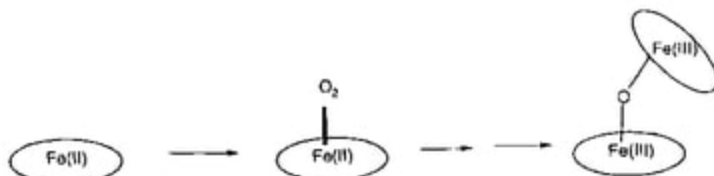
a picket fence porphyrin

بورفيرينات حاجز الوتد

ترتبط إحدى الصعوبات الرئيسية بتشكيل (بصوغ أو بقولية) ترابط ثنائي الأكسجين من قبل مترابكات الحديد الثنائي وهو تشكيل غير عكسي لنوع جسري μ -أكسو^(٥) الجسري الثلاثي ثنائي النواة dinuclear (الشكل رقم ٢.٣). حُضرت بورفيرينات حاجز الوتد بمستبدلات ضخمة لمنع حدوث مثل هذه التفاعلات، وعندما يستبدل المرتبط المحوري L بالإمدازول فإن بورفيرينات حاجز الوتد

(٥) إن μ -أكسو يعني أن ذرة الأكسجين في موقع جسري بين مركزي فلزيين.

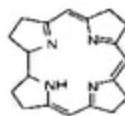
تكون قادرة على ربط ثنائي الأوكسجين بطريقة غير عكسية وتشبه مباشرة سلوك بروتينات الهيم الطبيعية.



الشكل رقم (٢.٣). تباطؤ ثنائي الأوكسجين إلى أنظمة الحديد ثنائي التكافؤ النموذجية يؤدي في أغلب الأحيان إلى تشكيل غير عكسي لوحدات ثنائية الحديد ثنائي التكافؤ $Fe-O_2$ أكسو. إن استعمال مستبدلات ضخمة قد تمنع هذا.

تعتمد المرتبطات الحلقية الضخمة الأخرى المهمة حيويًا على نظام حلقة الكورين *corrin* ذات العلاقة في البناء. ونظام الكورين هو مشتق مختزل جزئيًا للبورفيرين، الذي استبدلت فيه إحدى ذرات الكربون في الوضع ميزو برابطة C-C بين الحلقية مباشرة. يوجد نظام الحلقة هذا في مجموعة فيتامين ب^(١) $vitamin B_{12}$ من

(١)

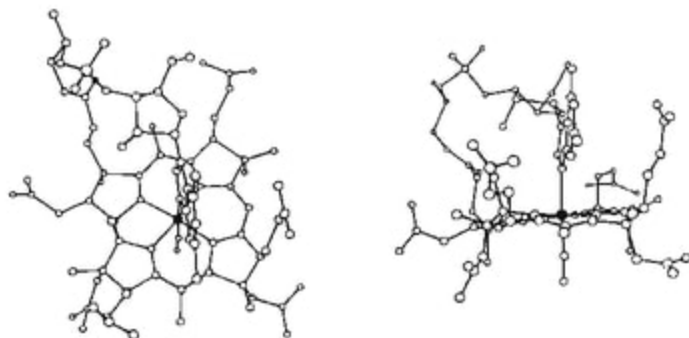


corrin

كورين

إن نقص فيتامين ب_{١٢} يؤدي إلى الأنيميا الخبيثة

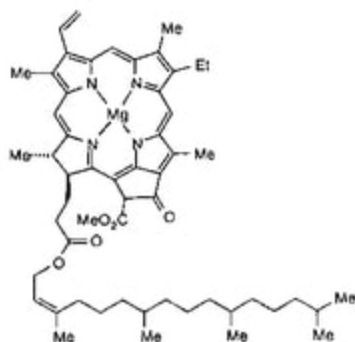
مترابكات الكوبالت. الكوبالت في فيتامين ب_{١٢} نفسه، له مرتبط سيانيد يربط لأحد المواقع المحورية وماتح نتروجين حلقي غير متجانس لأحد مستبدلات الكورين في الأخرى. وهذا معروض في الشكل رقم (٢.٤). وينشأ مرتبط السيانيد أثناء فصل المركب ويحتوي الإنزيم المشترك الفعال حيوياً على مجموعة غير عضوية مرتبطة بالكربون، لكن النظام الحلقي الضخم يكون قادراً على تثبيت مركب عضو فلزي في الظروف الفسيولوجية المائية!



الشكل رقم (٢.٤). منظرين ل ٢- ميثيل أدينينيل سيانوكوباميد-methyadeninylcyanocobamide (فيتامين ب_{١٢}) كما هو موجود في الحالة الصلبة. المنظر الأول هو رؤية من أعلى حلقة الكورين بينما الثاني هو رؤية في مستوى الكورين ويعرض الترابط المحوري للساييد والأدينين إلى الكوبالت.

توجد الحلقة الضخمة وثيقة الصلة في الكلوروفيلات، وهي مترابكات الماغنسيوم المستولة عن الحصاد وتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كيميائية في جهاز التشييد الضوئي للنباتات الخضراء. في هذه المركبات، تكون بنية البورفيرين منجزة بعناية دقيقة إلى حد بعيد بصهر (بدمج) الحلقة الخماسية الإضافية إلى محيط (سطح خارجي)

الحلقة الضخمة. تعتبر السلاسل الطويلة مهمة في توجيه الجزيئات ضمن جهاز التشييد الضوئي الكامل.

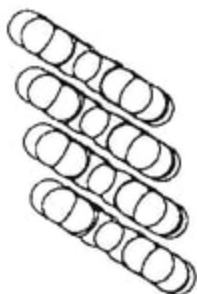


chlorophyll a

كلوروفيل أ

إن البورفيرينات والفيثالوسيانينات تشكل مترابكات مع معظم العناصر في الجدول الدوري، بغض النظر عن صفتها الفلزية أو اللا فلزية. تُعطي دراسة الكيمياء التناسقية لهذا المرتبط المانح N₄ بصائر (أبعاد نظري) قيمة في الكيمياء غير العضوية الحيوية. وتقدم أيضاً البعض من الأمثلة الأكثر نجاحاً لأنظمة المحاكاة الحيوية biomimetic. تم ممارسة مهارات التطوير البيكلي لمثل هذه المرتبطات الحلقية الضخمة وخيال العديد من الكيميائيين التشييديين مثل محاولتهم لإعادة إنتاج تعقيدات (ترابكات) الأنظمة الحيوية تحت ظروف خارج الجسم *in vitro*. جزئياً، ينجم الاهتمام في هذه الأنظمة عن مادتها الكيميائية الرائعة والاستقرار الحراري والمشتقات التي تجد

الآن التطبيقات كمكونات في الأنظمة المصممة للإلكترونيات الجزيئية والفوتونية (الشكل رقم ٢.٥).



الشكل رقم (٢.٥). جزيئات الفيثالوسيانين المكدمة في أحد الأشكال البلورية للفيثالوسيانين.

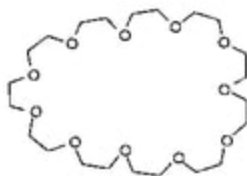
(٢.٣) الإثيرات التاجية

Crown Ethers

قدمت الإثيرات المتعددة الحلقة (إثيرات تاجية) في الفصل الأول وتشكل العائلة الكبيرة من المرتبطات بتفاوت أحجام الحلقة وأعداد الذرات المانحة. كما تتفاوت أحجام الحلقة من حلقة ضخمة مكونة من اثني عشر عضواً ١٢-تاج-٤ 4-crown-12 ، 2.10 خلال ١٥-تاج-٥ و ١٨-تاج-٦ إلى مركبات بإحدى عشرة ذرة أكسجين أو أكثر مثل ٣٣-تاج-١١ 11-crown-33.



(2.10)



(2.11)

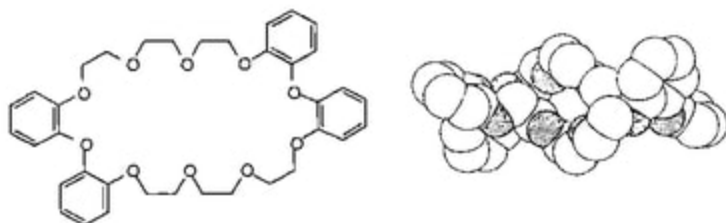
لقد كان اكتشاف الإثيرات التاجية عرضياً، لكن كانت الملاحظة السريعة بأن مجموعة المركبات 1 group 1 compounds تُظهر خواصاً غريبة جداً في وجود الإثيرات المتعددة polyethers. على سبيل المثال، عندما تُرَجَّح محاليل ١٨-تاج-6 18-crown-6 أو ثنائي بنزو- ١٨-تاج-6 dibenzo-18-crown-6 في البنزين مع برمنجنات البوتاسيوم الصلبة، فإن بعض الملح يذوب ليعطي محلولاً ملوناً (بنزين أرجواني). أما في غياب الإثير التاجي فإن برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تكون عديمة الذوبان تماماً في البنزين. إن كيمياء تناسق الأيون الغلزني للإثيرات التاجية ترتبط بعناصر المجموعات ١، ٢، و ٣ غالباً، على الرغم من معرفة تشكيلة واسعة من المترابكات الأخرى. تشبه تراكيب الإثيرات التاجية وسلوك تناسقها تلك بالمضادات الحيوية مثل النونكتين nonactin، ويجب أن نتذكر بأن الإثيرات المتعددة الحلقية هي مركبات سامة جداً ممكنة ونشطة حيوياً فعلاً.

مرة أخرى، إن التطوير الهيكلي الكبير ممكن، والعديد من المشتقات بمستبدلات بسيطة أو وظيفية تكون معروفة. تصادف عموماً الإثيرات التاجية الملتحمة بحلقات بنزو (على سبيل المثال، ثنائي بنزو-١٨-تاج-6) وهي موجودة وتتفاوت خواص ذوبانها إلى حد كبير جداً مع الاستبدال. وتعتمد غالبية الإثيرات التاجية على الوحدة المتكررة motif $-OCH_2CH_2O-$ ، لكن سلسلة المركبات التي تُستبدل فيها كل أو بعض الوحدات الفرعية بمجموعات عامة $-O(CH_2)_nO-$ تكون معروفة.

على الرغم من أنها مازالت تسمى الإثيرات التاجية، إلا أن العديد من الأعضاء الأكبر للمجموعة تكون مرنة جداً ولا تتبنى نموذج شكل "التاج"^(٧) الأصلي archetypal. إن المثال النموذجي يُرى في تركيب الحالة الصلبة المتشوي بشدة لرباعي

(٧) ليست كل الإثيرات التاجية على شكل تاج ١.

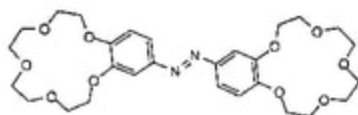
بنزو(b,e,q,t)-30-crown-10 تاج-١٠ tetrabenzo(b,e,q,t) (الشكل رقم ٢.٦). على الرغم من امتلاك الإثيرات التاجية وحلقات الأزا الضخمة azamacrocycles العديد من المميزات الهيكلية المشتركة إلا أن سلوك تناسقها يكون متعارضاً تقريباً. بالإضافة إلى أن أكثر الإثيرات التاجية المحتوية على حلقات كبيرة وأعداد كبيرة من الذرات المانحة معروفة وتم دراستها عن حلقات الأزا الضخمة.



الشكل رقم (٢.٦). تركيب رباعي بنزو(b,e,q,t)-30-تاج-١٠ tetrabenzo(b,e,q,t)-30-crown-10 والشكل الموجود في الحالة الصلبة.

وكما هو مذكور فإن التطوير الهيكلي ممكن جداً، والعديد من مشتقات الإثيرات التاجية تم تحضيرها، عادةً بهدف تعديل ترابط أيونات فلزات المجموعة الأولى أو الثانية، أو بهدف تصميم الأنظمة التي تستجيب إلى حافز (مُنبه) خارجي معدل في وجود هذه الأيونات الفلزية. إن المثال النموذجي هو 2.12 الذي ترتبط فيه فلزات المجموعة الأولى إلى إثير تاجي من المحتمل أن يعدل تماكب سيس-ترانس *cis-trans* isomerization الضوئي الكيميائي لوصله الدايازو diazo linker - أو بدلاً من ذلك، يمكن أن ينقل^(٨) ترابط الأيونات الفلزية بواسطة التماكب سيس-ترانس.

(٨) إن المفاتيح الجزيئية molecular switches مكونات مهمة للإلكترونية الجزيئية. يستطيع المرتبط ٢.١٢ ربط أيون فئري في ساندويتش sandwich بين إثيرين تاجيين في شكل سيس لكن ليس في الترانس.



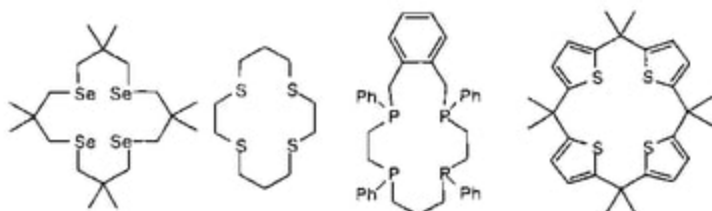
(2.12)

(٢.٤) ذرات مانحة "غير عادية"

"Unusual" Donor Atoms

إن "غير العادية" هي عبارة عاطفية وربما بلا معنى في هذا السياق ، ربما يكون من الأفضل أن يؤخذ معنى غير عادية لذرات مانحة ما عدا الأكسجين والنتروجين! لقد صممت المرتبطات الحلقية الضخمة بمعظم الذرات المانحة المحتملة المدججة فيها (الشكل رقم ٢.٧).

مناقشة الامتدادات الواضحة مانحات الأكسجين والنتروجين أعلاه هي المشابهات "الألين" "softer" مع مانحات الفوسفور ، الكبريت أو السيلييوم. مثل هذه المرتبطات معروفة ، وعلى الرغم من عدم دراستها على نطاق واسع جداً كمتشاكلتها الأقسى أو الأصلب harder congeners ، أثبتت بأنها تمتلك الكيمياء الغنية ، خصوصاً مع فلزات الصف الثاني والثالث الانتقالية.



الشكل رقم (٢.٧). بعض المرتبطات الحلقية الضخمة بذرات مانحة غير عادية.

والاستعمال الواسع الانتشار لهذه الأنظمة الحلقية الضخمة محدود بالقصور في الطرق التخليقية السهلة والاستعمال لوسيطات سامة أو فعالة جداً في تشييدها. على الرغم من الحاجة لاستعمال $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ السام جداً أو النظير لتشييدها، إثيرات ثيا التاجية، خصوصاً 2.13 و 2.14 أظهرتا امتلاكهما كيمياء تناسقية غنية.



(2.14)



(2.13)

(٢.٥) الحلقات الضخمة مختلطة الذرات المانحة

Mixed Donor-Atom Macrocycles

استُعملت بتوسع المرتبطات الحلقية الضخمة المحتوية على نوعين أو أكثر من الذرات المانحة المختلفة. لهذه المرتبطات فوائد من تفضيل دمج رابطتين أو أكثر مختلفتين تُتيح أنواعاً جديدة من انتقائية ترابط الأيون الفلزّي. وقد تم استعمال مجموعات مختلفة عديدة من الذرات المانحة واختيار المرتبطات موجود على الصفحة الأخرى (- 2.18 2.15). في الحقيقة، مركبات مختلطة المانح N,S- مثل 2.15^(١) تُمثل البعض من المرتبطات الحلقية الضخمة المشيدة بطريقة مبكرة جداً. تمثل مانحات الأكسجين والنتروجين المختلطة في المرتبطات 2.16 و 2.17 خلط وحدات متكررة من حلقات الأزا الضخمة والإثيرات التاجية وحضرت مبكراً في الكيمياء الحلقية الضخمة. واستبدال إحدى ذرات الأكسجين المانحة للإثير التاجي بذرة نتروجين تسمح بإنجاز توظيفي إضافي

(١) كان إحدى الحلقات الضخمة المشيدة الأولى المعضرة في تفاعل نموذج معايرة مصمم.

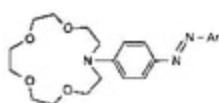
بطريقة سهلة جداً. يُمثل المركب 2.17^(١٠) مرتبطاً آخر يرتبط فيه بقية نشطة (فعالة) ضوئياً إلى الحلقة الضخمة.



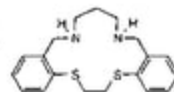
(2.15)



(2.16)



(2.17)



(2.18)

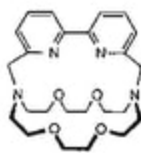
وسوف نصادف أمثلة أخرى لمربطات الحلقة الضخمة محتلطة المانح لاحقاً في هذا الكتاب. إن مثل هذه المركبات هامة خاصة في تحقيق أقصى حد نوعية المربط بالنسبة إلى أيون فلزي خاص ويمثل 2.18 إحدى المتسلسلات الكبيرة جداً من المربطات المحضرة لتحسين فصل وترابط الأيونات الفلزية الانتقالية.

(١٠) 2.16 هو ثنائي أزا تاجي diazacrown و 2.17 هو أحادي أزا تاجي monoazacrown. قد تطورت هذه التسمية بطريقة غير نظامية للمربطات محتلطة الفترات المانحة الأخرى. على سبيل المثال، 2.13 قد يسمى تراتيأ- ١٢- تاج- ٤ و 2.8 قد تدعى هيتاأزا- ٢١- تاج- ٧، على الرغم من أن الأخير ليس له فائدة واضحة على $ancN_{21}$

(٢,٦) الكريبتاندات والكافيتاندات ومرتبطات تكبسُل

Cryptands and Cavitands and Encapsulating Ligands

بالطريقة نفسها تتعلق تلك المرتبطات الحلقية الضخمة بمرتبطات السلسلة المفتوحة ، وهي محتملة لتمديد التراكييب إلى البعد الثالث لإعطاء النوع القادر على تكبسُل (تغليف) encapsulating الأيون الفلزي أو نوع آخر. كانت تسمى الأمثلة المبكرة لمثل هذه المرتبطات كريبتاندات cryptands (التي يشكل فيها الفلز متراكباً يسمى كريبتاتات cryptates). تنشأ هذه التسمية من مفهوم حصر (سجن) الأيون الفلزي داخل تجويف المرتبط. تؤدي هذه الإمتدادات للإثيرات التاجية والتي تستعمل ذرات نتروجين رأس الجسر لربط الوظيفة الإضافية إلى النظام الحلقى الثنائي. تسمى الكريبتاندات وفقاً لعدد ذرات مانحة الأكسجين الموجودة في الجسور ، وعليه فإن الـ 2.19 معروف بـ [2.2.1] والـ 2.20 بـ [2.2.2]. وقد تم تحضير المرتبطات ذات العلاقة المتعددة مثل 2.21 التي تضم مانحات الأكسجين والنتروجين. ترتبط الكيمياء التناسقية للكريبتاندات بعناصر المجموعة الأولى والمجموعة الثانية بالرغم من امتلاكها كيمياء تناسق الأنيون الغنية أيضاً. والمركب 2.21 هو حب الاستطلاع ، "ماذا إذا" المرتبطات - ماذا يحدث إذا دمج المرتبط الذي يربط فلز المجموعة الأولى بواحد يربط فلزات انتقالية (٢.٢- ثنائي البييريدين 2,2'-bipyridine) ؟ تتعلق إحدى المشاكل مع هذه المرتبطات بدور ذرات نتروجين رأس الجسر. بالرغم من رسمها مثل تلك التي تُظهر زوج النتروجين المنفرد موجهاً إلى التجويف الحلقى الضخم ، إلا أنه قد يختلف شكل اتزان المرتبط الحر ، تغييرات الشكل في هذه الحالة تكون ضرورية إذا كانت ذرات النتروجين مشتركة في ترابط الأيونات الفلزية.



(2.21)



(2.20)

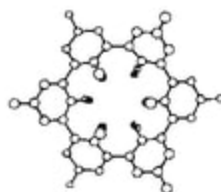


(2.19)

على الرغم من أن كيمياء تناسقها المفصلة تكون وراء مجال هذا الكتاب، إلا أنه يقدم عدداً جديراً بالاهتمام من مرتبطات تحتوي على الأكسجين المتنوع في هذه النقطة. تُشكل هذه المركبات متراكبات مع فلزات المجموعة الأولى وفلزات أخرى، لكن الاهتمام بها في أغلب الأحيان يقع في الترابط وتمييز المركبات العضوية. تمثل هذه الجزيئات العائلة^(١١) (المضيفات) الجزيئية molecular hosts التي تستطيع ربط تشكيلة من جزيئات الضيف guest. إن السفيرندات (هي مركبات حلقية ضخمة ذات بنية كروية قادرة على أن تحيط بأيون الفلز لتغلطفه على شكل كرة) 2.22 spherands كانت الأمثلة المبكرة التي تمتلك ذرات أكسجين إثري في نهاية كل جزيء على شكل أنبوب (الشكل رقم ٢.٨). تقدم ذرات الأكسجين الستة لـ 2.22 المجموعة المانحة O₆ وتُربط أيونات الصوديوم والليثيوم بقوة شديدة في مركز الجزيء. إن تركيب المضيف المتصل موجود في جزيئات عائلة الكاليكسرين calixarene، وتشكل هذه الجزيئات من تكثيف الفينول مع الفورمالدهيد في وجود قاعدة وتحتوي على حلقات أروماتية من أربع إلى ثمان. المثال النموذجي هو كاليكس [٦]أرين 2.23 calix[6]arene. على الرغم من تفاعل الكاليكسرينات المؤكدة مع أيونات فلزات المجموعة الأولى، إلا أنها الأكثر دراسة بسبب

(١١) إن تناخلات المتبادلة عائل host-ضيف guest هي جزء مهم جداً من الكيمياء المعاصرة. تتبع مفاهيم التمييز الجزيئي من التناخلات المتبادلة لهذا النوع.

مقدرتها على دمج ضيفات عضوية داخل التجويف المحب للماء باعتدال. إن جزيئات الكاليكسرينات تكون على هيئة أنبوب أو كاس ، مثل السفيراندات (الشكل رقم ٢.٩). على أية حال ، ليس للكاليكسرينات هيئة ثابتة ، وعدد كبير من الأشكال (الهيئات) المحتملة قد يوصف فيها التوجيه المتبادل للحلقات المتجاورة بالترتيب "أعلى - أعلى" أو "أعلى - أسفل" لمجموعات الهيدروكسي الفينولية تؤدي إلى التسمية المتخصصة (مخروط ، مخروط جزئي ، متبادل متعاقب) وهكذا). لهذه الجزيئات الرائعة كيمياء مضيءة - ضيف غنية ، ويعرض الشكل رقم (٢.١٠) التكبدل للفوليرين C_{60} fullerene من قبل مشتقي كالكس [٥]أرين calix[5]arene.

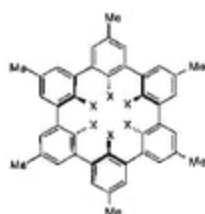


الشكل رقم (٢.٨). منظران لـ ٢٢٢ يوضحان التركيب ثلاثي الأبعاد.



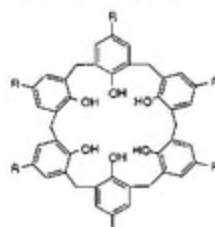
الشكل رقم (٢.٩). الشكل على هيئة الكأس الرباعي (رباعي بيوتيل) كالكس [٤]أرين (tetra(tert-butyl)calix[4]arene).

.butylcalix[4]arene



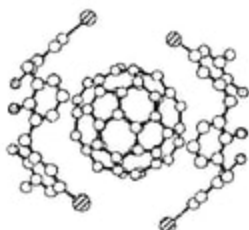
(2.22)

X = OMe

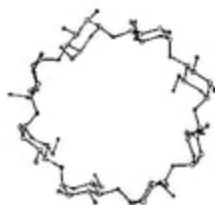


(2.23)

السلسلة الأخرى من جزيئات تجويف تحتوي على الأكسجين هي السيكلوديسترينات cyclodextrins ، وهذه تكون أوليغومرات أو أليغمرات (بوليمرات صغيرة) oligomers حلقة جلودكوز يحتوي على وحدات سكر من ٦ - ١٢ وحدة. إن الجزيئات تكون صلبة (قاسية) على الأخرى وأبعاد التجويف قد تكون معروفة على الأصح. علاوة على ذلك ، التجويف الكاره للماء وتتضمن جزيئات الضيف جزيئات غير قطبية عديدة مثل الأرينات arenes وحتى الألكينات. المثال النموذجي هو جاما- سيكلوديسترين 2.24 γ -cyclodextrin الذي يحتوي على ثنائي وحدات جلودكوز فرعية. طبيعياً ، فإن وجود ذرات الأكسجين يعني أيضاً أن لهذه المرتبطات كيمياء غنية أيضاً مع أيونات فلزات المجموعة الأولى والثانية.

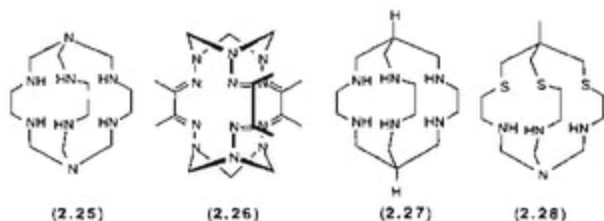


الشكل رقم (٢.١٠). تكبسُل جزيء الفوليرين عشقي كاليكس [٥]arenic calix.



(2.24)

على أية حال ، لم يقتصر مفهوم الأنظمة متعددة الحلقات على مشتقات الإثير التاجي وعلى مر السنين تم وصف عدد من المرتبطات المشيرة وغير العادية التي تستطيع تكبسُل الأيونات الفلزية. وتتضمن كل هذه مانحات الستروجين مثل 2.25 (سبولكرات sepulchrate)، 2.26 و 2.27 ، بالإضافة إلى الأنظمة بذرات مانحة مختلطة 2.28. ويتم الحصول عموماً على هذه المرتبطات مباشرة كمتراكبات فلز انتقالي من التفاعلات المعيارية template (انظر الفصل الثالث).



أخيراً، يمكننا ملاحظة أنه لم ينحصر التطوير البيكيلي في تشكيل المرتبطات ثنائية الحلقة؛ والأنظمة ثلاثية الحلقة تكون متزايدة الفائدة.

مشكلة واحدة محتملة للعديد من المرتبطات الكبوسلية المدروسة أعلاه، قد يتلاءم مثالياً التجويف داخل المضيف إلى الضيف المطلوب، لكنه ليس واضحاً مباشرةً كيف تحصل على جزيء الضيف داخل التجويف! إن التشابه المقيد هو أن المرتبط الكبسولي يعمل كالسجن. عندما يكون السجين في الخلية، فإنه من شبه المستحيل خروجه بدون رفع (تحريك) قضبان القفص على حدة. على أية حال في حالتنا، لا يمتلك السجان مفتاحاً لآب الخلية ويكون من الضروري أيضاً رفع القضبان بعيداً لكي تحصل على السجين داخله! وسوف تناقش بعض النتائج في الفصلين الثالث والخامس.

(٢.٧) الحلقات الضخمة ثنائية النوى والمرتبطات الحلقية الضخمة المرتبطة

Dinucleating Macrocycles and Linked Macrocyclic Ligands

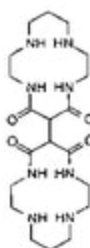
يهتم الكيميائيون غير العضويين كثيراً بالتحكم وتعديل التفاعلات بين مركزي فلزيين أو أكثر- في أحيان كثيرة جداً- يأتي الحافز من الرغبة لفهم اشتغال المواقع متعددة

النواة داخل البروتينات الفلزية^(١٢)، أو لتحسين نقل الإلكترون، أو عمليات نقل الطاقة في الأنظمة الاصطناعية.

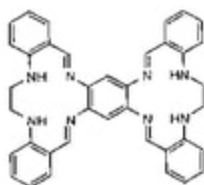
ويظهر منهجان فوراً؛ فقد ترتبط حلقتان ضخمتان بشكل تساهمي معاً من أجل جلب مركز فلز الحد إلى المنطقة القريبة، أو قد يصمم المرتبط الحلقي الضخم الكبير الذي سيربط أيوني الفلز داخل التجويف نفسه. لقد رأينا بالفعل مثال المرتبط الحلقي الضخم المرتبط في 2.12.

قد ترتبط - تقريباً - أي من المرتبطات الحلقية الضخمة التي اعتبرناها حتى الآن سوياً، وقد تم تطبيق الإبداع المهم إلى تشيد مثل هذه الأنظمة على مر السنين. والمثال النموذجي هو 2.29 قد يحتزل من قبل ثنائي البوران ليعطي مرتبط ثنائي (سيكلام) الأساسي. أما جزيئات 2.29، 2.30 و 2.31 فإنها تمثل أمثلة واضحة لحلقات ضخمة مرتبطة وفيها يُمسك مجالان حلقيان ضخمان بطريقة تتفاعل فيها الأيونات الفلزية المختلفة. على أية حال، تقدم مركبات مثل سيس-2.12 أو المركب 2.32 الأكثر مرونة الالتباس.

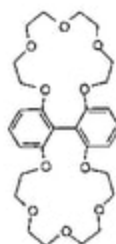
(١٢) يحتوي العديد من البروتينات الفلزية على مركزين فلزيين أو أكثر في المنطقة القريبة؛ يحتوي الهيم وشرين hemerythrin على مركزين حديد Fe، الهيموسيانين hemoeyanin أثنين نحاس Cu، ويحتوي المدى من بروتينات الحديد - الكبريت على اثنين، ثلاثة، أربعة أو أكثر من مراكز الحديد Fe بالتمازج مع أيونات الكبريتيد، ويخرج التشييد الضوئي لثنائي الأكسجين مركز يحتوي على أربع Mn، ويحتوي اللاكاز laocase على ثلاثة Cu الخ.



(2.29)



(2.30)



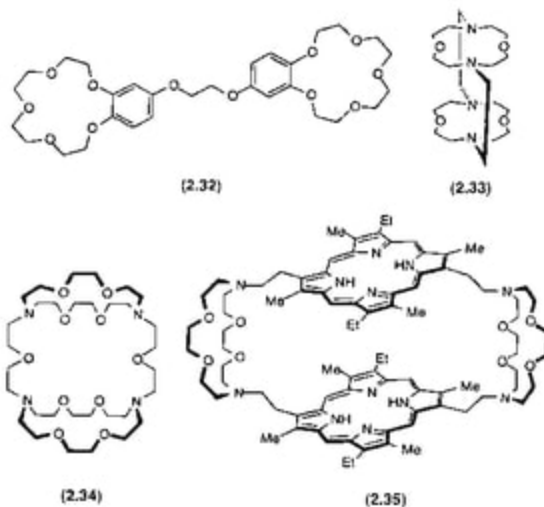
(2.31)

بهذه المرتبطات، من المحتمل لكل من الحلقات الحلقية الضخمة أن تشكل الساندويتش مع أيون فلزي واحد فقط متناسق لكلاهما (الشكل رقم ٢.١١). حتى إذا كان التركيب صلباً (قاسياً) بما فيه الكفاية لمنع هذا - وهو موجود في أغلب الأحيان - إلا أن تناسق الأيون الفلزي الأول فيها إلى إحدى الحلقات الضخمة يؤدي إلى نشوء شحنة موجبة كافية فوق المرتبط الذي يكون فيه ترابط الأيون الفلزي الثاني غير مناسب تماماً أو مستحيل. على الرغم من هذا، يعتمد الكثير من متراكبات ثنائية النواة على أنظمة مرتبطات هذا النوع المعروف.



الشكل رقم (٢.١١). الأيون الفلزي محصور بين حلقتين ضخمتين.

ومن الطبيعي أيضاً تصميم مرتبطات مثل 2.33، 2.34 أو 2.35 التي تشكل متراكبات ساندويتش بتعمد..



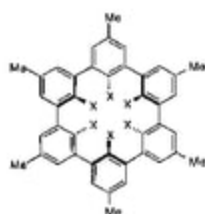
قد يُنجز تحكم أكثر في التفاعلات المتبادلة فلز- فلز باستعمال حلقات ضخمة أكبر يمكنها ربط أيونين من الأيونات الفلززية أو أكثر، في أغلب الأحيان بمساعدة المرتبط الجسري المساعد أو في الجزئي. يحتوي المرتبط 2.36 على مجالي ربط - فلز NS₂ منفصلين مكانياً (فضائياً) spatially. إن التفاعل مع النحاس ثنائي التكافؤ متبوعاً بمعالجة بالأزيد azide يُنتج [Cu₂(2.36)(μ-N₃)₂(N₃)₂] (13) الذي يحسر فيه اثنان من أيونات الأزيد مركزين نحاس ويرتبط اثنان من الأزيدات المتبقية طرفياً إلى كل الفلزات.

(13) تدل البادئة ٣ على المرتبط الجسري.



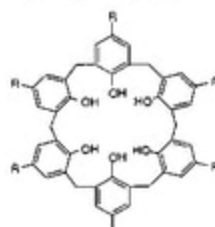
الشكل رقم (٢.٩). الشكل على هيئة الكأس الرباعي (رباعي بيوتيل) كالكس [٤]أرين (tetra(tert-butyl)calix[4]arene).

.butylcalix[4]arene



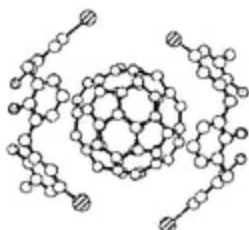
(2.22)

X = OMe

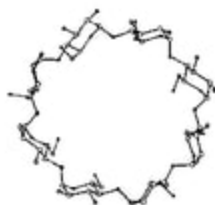


(2.23)

السلسلة الأخرى من جزيئات تجويف تحتوي على الأكسجين هي السيكلوديسترينات cyclodextrins ، وهذه تكون أوليغومرات أو أليغمرات (بوليمرات صغيرة) oligomers حلقة جلكوكوز يحتوي على وحدات سكر من ٦ - ١٢ وحدة. إن الجزيئات تكون صلبة (قاسية) على الأخرى وأبعاد التجويف قد تكون معروفة على الأصح. علاوة على ذلك ، التجويف الكاره للماء وتتضمن جزيئات الضيف جزيئات غير قطبية عديدة مثل الأرينات arenes وحتى الألكينات. المثال النموذجي هو جاما- سيكلوديسترين 2.24 γ -cyclodextrin الذي يحتوي على ثماني وحدات جلكوكوز فرعية. طبيعياً ، فإن وجود ذرات الأكسجين يعني أيضاً أن لهذه المرتبطات كيمياء غنية أيضاً مع أيونات فلزات المجموعة الأولى والثانية.

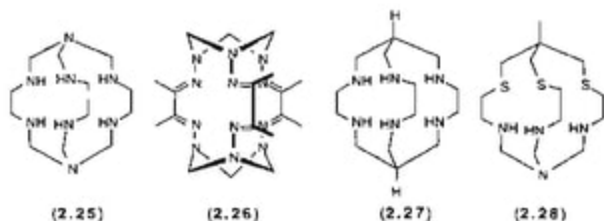


الشكل رقم (٢.١٠). تكبسل جزيء الفوليرين عشقي كاليكس [٥]arenic calix.



(2.24)

على أية حال ، لم يقتصر مفهوم الأنظمة متعددة الحلقات على مشتقات الإثير التاجي وعلى مر السنين تم وصف عدد من المرتبطات المشيرة وغير العادية التي تستطيع تكبسل الأيونات الفلزية. وتتضمن كل هذه مانحات الستروجين مثل 2.25 (سبولكرات sepulchrate)، 2.26 و 2.27 ، بالإضافة إلى الأنظمة بذرات مانحة مختلطة 2.28. ويتم الحصول عموماً على هذه المرتبطات مباشرة كمتراكبات فلز انتقالي من التفاعلات المعيارية template (انظر الفصل الثالث).



أخيراً، يمكننا ملاحظة أنه لم ينحصر التطوير البيكيلي في تشكيل المرتبطات ثنائية الحلقة؛ والأنظمة ثلاثية الحلقة تكون متزايدة الفائدة.

مشكلة واحدة محتملة للعديد من المرتبطات الكبوسلية المدروسة أعلاه، قد يتلاءم مثالياً التجويف داخل المضيف إلى الضيف المطلوب، لكنه ليس واضحاً مباشرةً كيف تحصل على جزيء الضيف داخل التجويف! إن التشابه المقيد هو أن المرتبط الكبسولي يعمل كالسجن. عندما يكون السجين في الخلية، فإنه من شبه المستحيل خروجه بدون رفع (تحريك) قضبان القفص على حدة. على أية حال في حالتنا، لا يمتلك السجان مفتاحاً لآب الخلية ويكون من الضروري أيضاً رفع القضبان بعيداً لكي تحصل على السجين داخله! وسوف تناقش بعض النتائج في الفصلين الثالث والخامس.

(٢.٧) الحلقات الضخمة ثنائية النوى والمرتبطات الحلقية الضخمة المرتبطة

Dinucleating Macrocycles and Linked Macrocyclic Ligands

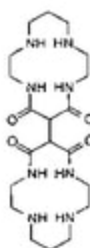
يهتم الكيميائيون غير العضويين كثيراً بالتحكم وتعديل التفاعلات بين مركزي فلزيين أو أكثر- في أحيان كثيرة جداً- يأتي الحافز من الرغبة لفهم اشتغال المواقع متعددة

النواة داخل البروتينات الفلزية^(١٢)، أو لتحسين نقل الإلكترون، أو عمليات نقل الطاقة في الأنظمة الاصطناعية.

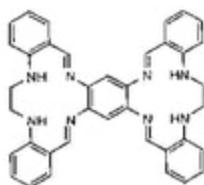
ويظهر منهجان فوراً؛ فقد ترتبط حلقتان ضخمتان بشكل تساهمي معاً من أجل جلب مركز فلز الحد إلى المنطقة القريبة، أو قد يصمم المرتبط الحلقي الضخم الكبير الذي سيربط أيوني الفلز داخل التجويف نفسه. لقد رأينا بالفعل مثال المرتبط الحلقي الضخم المرتبط في 2.12.

قد ترتبط - تقريباً - أي من المرتبطات الحلقية الضخمة التي اعتبرناها حتى الآن سوياً، وقد تم تطبيق الإبداع المهم إلى تشيد مثل هذه الأنظمة على مر السنين. والمثال النموذجي هو 2.29 قد يحتزل من قبل ثنائي البوران ليعطي مرتبط ثنائي (سيكلام) الأساسي. أما جزيئات 2.29، 2.30 و 2.31 فإنها تمثل أمثلة واضحة لحلقات ضخمة مرتبطة وفيها يُمسك مجالان حلقيان ضخمان بطريقة تتفاعل فيها الأيونات الفلزية المختلفة. على أية حال، تقدم مركبات مثل سيس-2.12 أو المركب 2.32 الأكثر مرونة الالتباس.

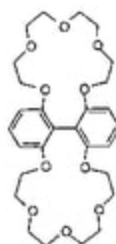
(١٢) يحتوي العديد من البروتينات الفلزية على مركزين فلزيين أو أكثر في المنطقة القريبة؛ يحتوي الهيم وهرين hemerythrin على مركزين حديد Fe، الهيموسيانين hemoecyanin أثنين نحاس Cu، ويحتوي المدى من بروتينات الحديد - الكبريت على اثنين، ثلاثة، أربعة أو أكثر من مراكز الحديد Fe بالتمازج مع أيونات الكبريتيد، ويخرج التشييد الضوئي لثنائي الأكسجين مركز يحتوي على أربع Mn، ويحتوي اللاكاز laocase على ثلاثة Cu الخ.



(2.29)



(2.30)



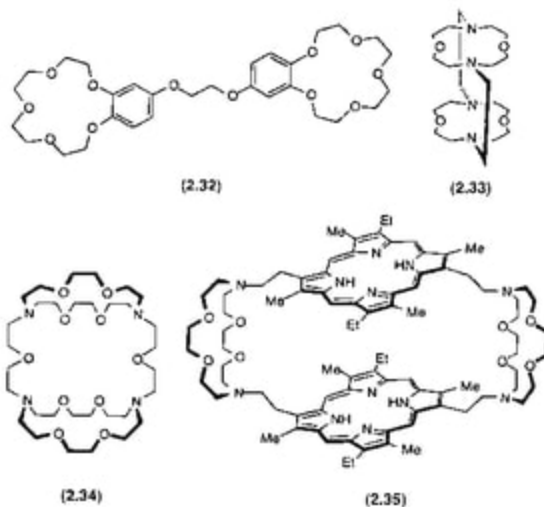
(2.31)

بهذه المرتبطات، من المحتمل لكل من الحلقات الحلقية الضخمة أن تشكل الساندويتش مع أيون فلزي واحد فقط متناسق لكلاهما (الشكل رقم ٢.١١). حتى إذا كان التركيب صلباً (قاسياً) بما فيه الكفاية لمنع هذا - وهو موجود في أغلب الأحيان - إلا أن تناسق الأيون الفلزي الأول فيها إلى إحدى الحلقات الضخمة يؤدي إلى نشوء شحنة موجبة كافية فوق المرتبط الذي يكون فيه ترابط الأيون الفلزي الثاني غير مناسب تماماً أو مستحيل. على الرغم من هذا، يعتمد الكثير من متراكبات ثنائية النواة على أنظمة مرتبطات هذا النوع المعروف.



الشكل رقم (٢.١١). الأيون الفلزي محصور بين حلقتين ضخمتين.

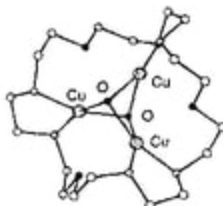
ومن الطبيعي أيضاً تصميم مرتبطات مثل 2.33 ، 2.34 أو 2.35 التي تشكل متراكبات ساندويتش بتعمد..



قد يُنجز تحكم أكثر في التفاعلات المتبادلة فلز- فلز باستعمال حلقات ضخمة أكبر يمكنها ربط أيونين من الأيونات الفلززية أو أكثر، في أغلب الأحيان بمساعدة المرتبط الجسري المساعد أو في الجزئي. يحتوي المرتبط 2.36 على مجالي ربط - فلز NS₂ منفصلين مكانياً (فضائياً) spatially. إن التفاعل مع النحاس ثنائي التكافؤ متبوعاً بمعالجة بالأزيد azide يُنتج [Cu₂(2.36)(μ-N₃)₂(N₃)₂] (13) الذي يحسر فيه اثنان من أيونات الأزيد مركزين نحاس ويرتبط اثنان من الأزيدات المتبقية طرفياً إلى كل الفلزات.

(13) تدل البادئة ٣ على المرتبط الجسري.

مرتبط الأزا التاجي 2.37 المرن ذو العلاقة يربط ثلاثة مراكز نحاس ثنائي التكافؤ والتي تتصل في مثلث من ثلاث ذرات نحاس Cu_3 فوق وتحت بأثنين من مرتبطات الهيدروكسيد ثلاثية - الجسر في المتراكب $[Cu_3(2.37)(\mu-OH)_2]^{4+}$ (الشكل رقم ٢.١٢).



الشكل رقم (٢.١٢). كاتيون المتراكب ثلاثي النواة $[Cu_3(2.37)(\mu-OH)_2]^{4+}$.



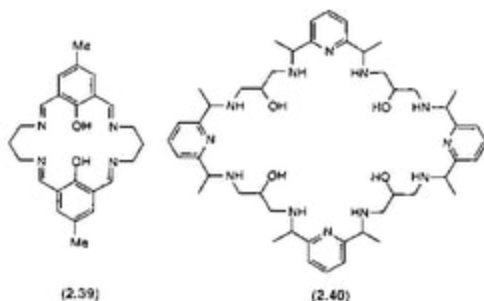
إن المرتبطات ثنائية الحلقة المؤسسة على كريتاندات ممتدة قادرة أيضاً على تشكيل متراكبات متعددة النواة، وبشكل 2.38 متراكبات ثنائية النواة مع مدى الأيونات الفلزية الانتقالية. وفائدة خاصة هي المتراكب $[Co_2(2.38)(\mu-OH)(\mu-O_2)]^{3+}$ الذي يشتق فيه رسمياً مرتبط بيروكسو الجسري من ثنائي الأوكسجين.

إن الحلقات الضخمة ثنائية النوى التي يمكنها ربط أيونين فلزيين بدون الاحتياج لمرتبطات إضافية معروفة أيضاً، ويقدم 2.39 المثال لنظام ثنائي (فينولي)

bis(phenolic) الذي يستطيع ربط مركزي نحاس ثنائي التكافؤ. كل أيون فلزي في كاتيون المترابك $[Cu_2(2.39)]^{2+}$ يكون رباعي التناسق ومربعاً مستويًا ومتناسقاً إلى اثنين من مانحات نتروجين الإيمين وأثنين من الفينولاتات (ملح الفينول) phenolates (الشكل رقم ٢.١٣).

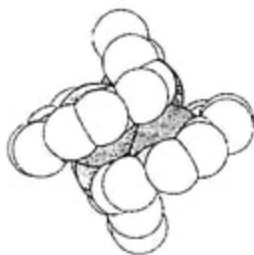


الشكل رقم (٢.١٣). مترابك النحاس ثنائي النواة من ٢.٣٩.

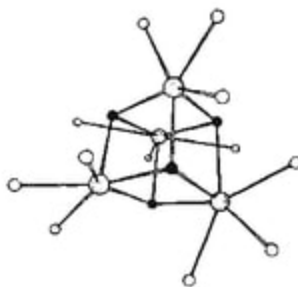


ويسمح استعمال مواقع المانح الإضافية المتصلة بمحيط الحلقة الضخمة بتجميع بعض المترابكات المدهشة، والمثال الجدير بالذكر هو مترابك المنجنيز ثنائي

التكافؤ 2.40. يحتوي المترابك على Mn_4O_4 وتجويف مكعبي cubane core باستعمال أربعة مجموعات هيدروكسية منزوعة البروتون من المرتبط (الشكل رقم ٢.١٤). إن هندسة التناسق لكل منجنيز مكتملة بثلاثة روابط Mn-N (الشكل رقم ٢.١٥).



الشكل رقم (٢.١٤). الجزء المركزي من مترابك المنجنيز رباعي التواء مع ٢.٤٠. وقد تم حذف حلقات البيريدن والمستبدلات للإيضاح.



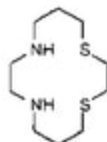
الشكل رقم (٢.١٥). يعرض التجويف المكعبي الذرات المانحة فقط.

(٢.٨) مفهوم حجم - الفجوة

The Concept of Hole-size

سيوضح الآن أن إحدى المميزات الرئيسة للمرتبطات الحلقية الضخمة هي وجود التجويف المحاط بذرات مانحة. في الحقيقة، يستند تعريفنا الأصلي في الفصل الأول على أن يكون التجويف كبيراً بما فيه الكفاية ليربط الأيون الفلزّي. وسوف نحاول في هذا المقطع تحديد حجم التجويف والنظر في نتائج التفاعلات بين الأيونات الفلزية والتجاويف رابطة - الفلز ذات الحجم غير المثالي. وسوف نُطوّر الأفكار لاحقاً في الفصل الخامس حيث سيدرس الارتباط الانتقائي للأيونات الفلزية بتفصيل أكثر.

إن المفهوم البسيط جداً هو حجم - فجوة المرتبط الحلقية الضخم. ولسوء الحظ، فإن إثباته يكون صعباً جداً ومن البديهي أن نُحدّد هذا المفهوم، حتى يكون التجويف داخل السيكلام بحلقة مكونة من ١٤ عضواً أكبر من ذلك داخل السيكلين في الحلقة المكونة من ١٢ عضواً. ولكن كيف يمكننا مقارنة السيكلين ب ١٢-تاج-٤، الذي له حلقة مكونة من ١٢ عضو أيضاً؟، كيف يمكن مقارنة حلقات ضخمة مانحة N_4 مثل السيكلام بالأنظمة مختلطة الذرات المانحة مثل 2.41؟ هل يمكن أن نعرّف التجاويف الداخلية للمرتبطات الكسولوية بالضبط؟



(2.41)

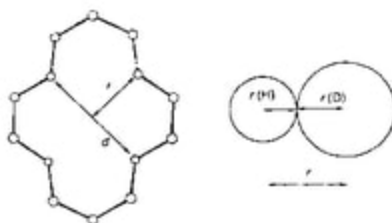
إن البارامترات المحددة الأكثر سهولة هي نصف قطر التجويف، التي يمكن أن تتصل مباشرة بأنصاف أقطار الأيون الفلزّي المعروف في اختيار المجموعات الملائمة من

المرتبط والأيون الفلزي. كان المنهج السابق لتقدير نصف قطر التجويف مباشرة بقياس المسافة بين نوى الذرات المانحة المتعاكسة تماماً باستعمال نماذج جزيئية أو مولدة- بالحاسوب، أو بأخذ المسافات مباشرة من تصميمات الحالة الصلبة الهيكلية للمرتبطات الحرة أو متراباتها.

باستعمال هذا المنهج يكون من السهل - نسبياً - تقدير حجم الفجوة (نصف قطر التجويف المتاح) بالنسبة للمرتبطات البسيطة مثل حلقات رباعي أزا الضخمة والإثيرات التاجية. يشتمل نصف القطر r الذي قسناه على نصف قطر التجويف المتاح $r(H)^{(14)}$ زائد نصف قطر الذرة المانحة $r(D)$. إن أنصاف أقطار الذرات المانحة معروفة (نستعمل هنا أنصاف أقطار باولنج Pauling التساهمية على الرغم من أن بعض العمال يؤيدون أنصاف أقطار فاندرفالس (van der Waals)، وبعملية طرح بسيطة ينتج حجم الفجوة. إن الطريقة الأساسية موضحة في الشكل رقم (٢.١٦) بالنسبة للسيكلام. وبدراسة المدى لمترابكات ومرتبطات السيكلام فإنه يتم الحصول على قيم r بين 1.90 و 2.10 Å مقابلة إلى قيم $r(H)$ من 1.18 إلى 1.38 Å.

(١٤)

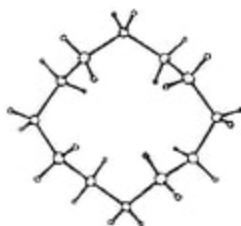
$r(H) = r - r(D)$	$r(D) \text{ Å}$
المتاح	
N (أمين)	0.72
N (إيمين)	0.67
N (بيريدين)	0.70
O أثير	0.76
P	1.02
S	0.92



الشكل رقم (٢.١٦). التحديد لحجم فجوة الحلقة الضخمة. تؤدي المسافة d بين ذرتين متعاكسين تماماً إلى نصف قطر التجويف r . ومن الضروري طرح نصف قطر الذرة المانحة $r(D)$ للحصول على حجم التجويف $r(H)$.

لماذا يكون من الضروري إعطاء مدى من القيم لحجم الفجوة؟ تتعلق إحدى المشاكل الرئيسة بشكل المرتبط الحلقي الضخم المرن. إذا درس الملح $[H_2\text{cyclam}][ClO_4]_2$ فإن مسافتي $N...N$ الملاحظتين هما 4.223 و 3.968 أنجستروم تعطي $r(H)$ من 1.395 و 1.260 أنجستروم على التوالي. ولكن أيهما يجب أن نأخذ؟ إن سلسلتين من مترابطات النيكل ثنائي التكافؤ مع السيكلام معروفة. أولاً: النيكل سداسي التناسق وثمانى السطوح مع السيكلام المحتل للمواقع الاستوائية (المستوية) واثنين من المرتبطات المحورية الإضافية فوق أسفل السيكلام، بينما في الثاني: فإن النيكل ثنائي التكافؤ (II) المربع المستوي منخفض الغزل يكمن في التجويف الحلقي الضخم ولا توجد مرتبطات محورية. وقطر التجويف في ترانس - $[Ni(\text{cyclam})Cl_2]$ هو 4.134 أنجستروم ($r(H) = 1.35$ أنجستروم) بينما في $[Ni(\text{cyclam})][ZnCl_4]$ منخفض الغزل يكون 3.828 أنجستروم ($r(H) = 1.19\text{Å}$). تسمح مرونة المرتبط لمانحات النتروجين بالتحرك لإعطاء مسافات النتروجين- الفلز المثالية، بينما يكون مؤكداً لإحساسنا بأن النيكل ثنائي التكافؤ منخفض الغزل "أصغر" من الأيون عالي الغزل، إن هذه القياسات تجلب التلميح الأول بأنه سيكون محتملاً فقط لتحديد حجم الفجوة الواضحة لمرتبط صلب تماماً.

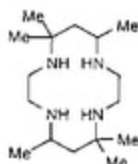
ما الذي يمكننا عمله لمقارنة السيكلام مع السيكلين؟ إذا كانت المسافة بين ذرات النتروجين مقيسة بالنسبة إلى ملح هيدروكلوريد السيكلين، ونصف القطر المتحصل عليه يكون حوالي ٢.٦ أنجستروم ($r(H) = 1.9$ أنجستروم)، فإن الاقتراح هو أن السيكلين أكبر من السيكلام؛ يبنى السيكلين في ملح الهيدروكلوريد هذا الشكل الذي فيه ذرات النتروجين "تتجه إلى الخارج" في نمط خارج الحلقة^(١٥) exocyclic (الشكل رقم ٢.١٧). وهو ضروري بشكل واضح لمقارنة الأشكال المتشابهة للمرتبطات. ستصبح المقارنة ذات مغزى إذا أخذت هيدرات السيكلين، ذات حلقتين داخليتين وذرتي نتروجين خارج الحلقة، فإن قيم $r(H)$ المتحصل عليها تكون من ١.٣١ إلى ١.٤٢ أنجستروم - تماماً مثل السيكلام؛ وذلك لأن السيكلين لا يشكل مترابجات مماثلة مباشرة للسيكلام، فمن الصعب جداً تحديد "إحساسنا" بأن السيكلين أصغر من السيكلام، وتستعمل البيانات البلورية (الكرستالوجرافية) crystallographic. إن أفضل طريق للحصول على تقدير للسيكلين هو رسم أفضل دائرة ملائمة خلال مانعات نتروجين المرتبط في الشكل الافتراضي الذي فيه الحلقات داخلية ومستوية.



الشكل رقم (٢.١٧). شكل السيكلين في ملحه الهيدروكلوريد.

(١٥) خارج الحلقة exocyclic يعني أن الزوج المفرد للمانعات متجه بعيداً عن التجويف المركزي. داخل الحلقة يعني أن الزوج المفرد متجه إلى التجويف.

يميز لنا المنهج البسيط المناقش أعلاه تقييم تأثير المستبدلات. إن مقارنة ترانس- [Ni(cyclam)Cl₂] مع ترانس- [Ni(2.42)F₂] تُشير إلى زيادة في حجم الفجوة من ١.٣٤ إلى ١.٤١ أنجستروم على إدخال مستبدلات الميثيل، وقد يتبع التأثير للتفاعلات الفراغية steric بين المستبدلات والمرتبطات المحورية.



(2.42)

إن الإثريات الناتجة تمنح السلسلة الأكثر اتساعاً من المرتبطات التي نميز لنا تقصي تأثيرات حجم الفجوة بتفصيل أكثر! وهو ضروري لتعديل طريقة التحديد؛ بسبب عدم امتلاك مرتبطات مثل ١٥-تاج-٥ أي ذرات أكسجين متعاكسة تماماً. وأنه من الأفضل لتحديد حجم الفجوة كنصف قطر، أفضل دائرة ملائمة خلال الذرات المانحة. على أية حال، حتى لهذه الطريقة مشكلاتها إذا كان شكل المرتبط الحر أو المرتبط في متراكب معين غير مستوٍ بشكل واضح. إن أفكارنا لحجم الفجوة تكون صحيحة فقط وبالفعل بالنسبة إلى المجموعة المستوية أو المستوية تقريباً من الذرات المانحة. ولحسن الحظ يشكل العديد من الإثريات الناتجة البسيطة متراكبات مع مجموعات مانحة تقترب من المستوى (الاستوائية) Planarity. مرة أخرى، يجب أن نأخذ في الحسبان شكل المرتبطات في المتراكب، بدلاً منه في المرتبطات الحرة. إن بعض القيم

المثالية معطاة في الجدول رقم (٢.١). الحيرة عظيمة والمفهوم غير مفيد بشكل واضح للتحديث حول حجم فجوة فريد المرتبط معين.

الجدول رقم (٢.١). أحجام فجوة الإثبات الناتجة والمرتبطات المرتبطة (محسوبة من تحليل الحالة الصلبة).

المرتبط	α/α_{TH} / المستروم
السيكلام	١.٤ - ١.٢
١٢ - تاج - ٤	١.٥ - ١.٣
١٥ - تاج - ٥	١.٩ - ١.٥
١٨ - تاج - ٦	٢.٢ - ١.٨

كما رأينا بشكل واضح فإن وجود الذرات المائحة المختلطة سوف يعقد أيضاً حساب حجم الفجوة، وكما ستحرف بشكل هام عن الاستوائية (المستوي) أو إدخال الروابط غير المشبعة إلى تركيب الحلقة. وسيكون من الضروري الأخذ في الحسبان أنصاف الأقطار التساهمية المختلفة للذرات المائحة بالحلقات المائحة المختلطة الضخمة. سيكون الإدخال غير المشيع مفيداً عادةً، مثلما يخفض عدد الأشكال المتوفرة. علاوة على ذلك، فمن المحتمل أن تشوش المرتبطات الإضافية أو الأيونات المتناسقة إلى الأيون الفلزي المسافات وهندسة المرتبط- الفلز. لقد تم عمل محاولات مختلفة لتحديد أكثر تماماً لمفهوم حجم الفجوة بدرجات نجاح متفاوتة. وسوف نأخذ الآن المفهوم ونرى ما هي النتائج لكيمياء التناسق، وبدون الدخول في تفاصيل هذه الحسابات. إن التفاصيل الإضافية للقارئ المهتم معطاة في الاقتراحات للقراءة الإضافية في نهاية هذا الكتاب.

(٢.٩) بعض نتائج حجم الفجوة

Some Consequences of the Hole Size

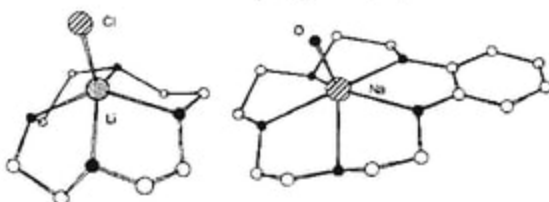
كما نوقش أعلاه، للمربط المعطى تجويف محدد بشكل حر (طليق) متوفر لربط أيونات أو جزيئات الضيف. قد نتوقع لإيجاد أفضل ترابط للضيف إذا كان توافقه إلى التجويف الحلقي الضخم مثالياً. بلغة كيمياء تناسق الفلز، يشير هذا إلى المقدرة لتشكيل روابط المرتبط - الفلز بأطوال روابط مثالية وتوزيع الذرات المانحة في الترتيب الهندسي المناسب حول الفلز. علاوة على ذلك، يجب أن تنجز تفاعلات المرتبط - الفلز المثالية تلك بدون إدخال تفاعلات فراغية غير مناسبة داخل إطار المرتبط.

ماذا يشير إليه $r(\text{H})$ ^(١٦) بالضبط وماذا يجبرنا؟ - كما قررنا- فإن استعمال أنصاف الأقطار التساهمية للذرات المانحة هو الملائم لاختيار أنصاف الأقطار التساهمية للمراكز الفلزية، بالرغم من هذه قد لا تكون القيم البديهية للاستعمال بالنسبة للمترابطة المحتوية على أيونات فلزية! على أية حال، يحصل على نتائج مكافئة إذا اخترنا استعمال أنصاف أقطار فاندرفالس للمانحات وأنصاف الأقطار الأيونية بالنسبة للأيونات الفلزية. سوف تشرع مناقشتنا بالإثيرات التاجية وتعد بعد ذلك مشاهدتنا إلى المترابطات الحلقيّة الضخمة بمجموعات مانحة أخرى.

(١٦)

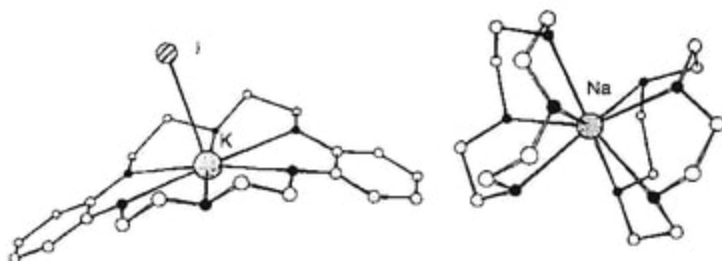
الأيون	$r(\text{covalent})/\text{\AA}$
Li^+	1.34
Na^+	1.54
K^+	1.96
Rb^+	≈ 2.00
Cs^+	≈ 2.200
Mg^{2+}	≈ 1.45
Ca^{2+}	≈ 1.60
Sr^{2+}	≈ 1.80
Ba^{2+}	≈ 2.00

وكما ذكر سابقاً، تُشكل الإثيرات التاجية مبدئياً مترابكات مع الأيونات الفلزية القلوية أو القلوية الأرضية، يمكننا الآن المحاولة لمضاهاة أحجام الإثيرات التاجية إلى أيونات فلزات المجموعة الأولى والثانية. إن الإثير التاجي الأصغر ١٢-تاج-٤ يكون أقل أو أكثر توافقاً مع كاتيون الليثيوم وسلسلة المعقدات ١ : ١ مع أملاح الليثيوم معروفة. على أية حال أيون الليثيوم كبير جداً إلى حد ما بالنسبة إلى التجويف ويقع نموذجياً بعض الشيء فوق المستوى المتوسط لماغات الأكسجين الأربعة، كما يتناسق الأيون في الأملاح $[Li(12-crown-4)X]$ حيث $(X = Cl \text{ أو } SCN)$ إلى الليثيوم معطياً هندسية هرمية أساسها مربع خماسي التناسق. إنها بالأحرى مثل الجدال حول الدجاجة والبيضة، وللأسوأ إذا ارتفع الليثيوم خارج المستوى بسبب المرتبط المحوري أو ارتباط المرتبط المحوري لأن الأيون الفلزّي يستقر فوق الحلقة الضخمة. يُرى التأثير المماثل مع ١٥-تاج-٥ و Na^+ ويقع كاتيون الصوديوم بعض الشيء فوق ماغات الأكسجين الخمسة في المترابك $[Na(benzo-15-crown-5)(H_2O)]$. يقع الليثيوم بحوالي ٠.٩٣ أنجستروم فوق مستوى أقل مربعات الـ O_5 في $[Li(12-crown-4)Cl]$ بينما يكون الصوديوم ٠.٧٥ أنجستروم فوق مستوى أقل - مربعات الـ O_5 للحلقة الضخمة في $[Na(benzo-15-crown-5)(H_2O)]$ (الشكل رقم ٢.١٨).



الشكل رقم (٢.١٨). مترابكان فيهما الأيون الفلزّي كبير جداً إلى حد ما بالنسبة للتجويف الحلقّي الضخم - $[Li(12-crown-4)Cl]$ و $[Na(benzo-15-crown-5)(H_2O)]$.

إن توافق أيون البوتاسيوم إلى ١٨-تاج-٦ والحلقات الضخمة ذات الصلة هو الأفضل إلى حد كبير، ويقع الفلز بـ ٠.١ أنجستروم فقط فوق مستوى أقل-المربعات O_6 في $[K(dibenzo-18-crown-6)]$ (الشكل رقم ٢.١٩). مرة أخرى، أنيون الحد المحوري موجود.



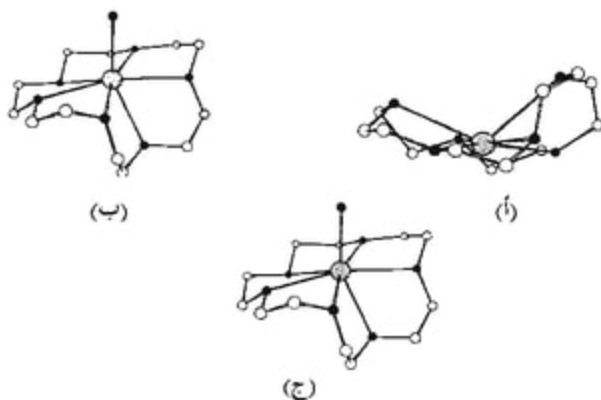
الشكل رقم (٢.١٩). إن توافق أيون البوتاسيوم في التجويف الحلقي الضخم جيداً، بينما يكون كاتيون الصوديوم كبير جداً بالنسبة للمرتبط ١٢-تاج-٤ ونوع الساندويتش موجود في $[Na(12-crown-4)]_2[ClO_4]$.

عندما يكون الأيون الفلزي كبيراً جداً إلى حد ما بالنسبة للتجويف الحلقي الضخم، فتوقع أن نراه يستقر فوق مجموعة المانح-حقاً-مثل ما عملناه في متراكبات الصوديوم والليثيوم أعلاه حيث إن التوافق غير مثالي (مضبوطاً). أما عن امتداد هذا النموذج فإنه يؤدي إلى وحدة هيكلية ثنائية متكررة، يشكل فيها اثنين من المرتبطات الحلقية الضخمة ساندويتش الأيون الفلزي. يوجد هذا النوع من المتراكبات في المتراكب $[Na(12-crown-4)]_2[ClO_4]$ الذي فيه معدل طول الرابطة O-Na يكون ٢.٥ أنجستروم ويقع الصوديوم بالقرب من النقطة المتوسطة (١.٥ أنجستروم) بين أفضل مستويين O_6

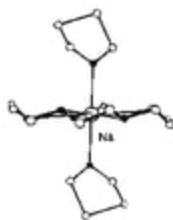
(الشكل رقم ٢.١٩). يؤدي الجدل المماثل إلى توقع متراكبات الساندويتش بين أيونات البوتاسيوم و١٥-تاج-٥ ويحدث هذا بالفعل في المتراكبات مثل $[K(15-crown-5)]^+$. على أية حال - خشية أن يصبح شديد الثقة - هناك كلمات أمور تحذيرية يجب معرفتها فعلى الرغم من أن أيونات Li^+ هي تقريبا الحجم الصحيح إلى ١٢-تاج-٤ ، ولقد رأينا - أعلاه - أن المتراكبات ١ : ١ قد تُفصل ، إلا أنه قد تفصل السلسلة الثانية من متراكبات Li : ١٢-تاج-٤ ، وهذه تحتوي على كاتيونات ساندويتش $[Li(12-crown-4)]^+$ (الشكل رقم ٢.٢٠). إن هذا غير صحيح تماماً حتى للحالة التي تنتج تراكيب الساندويتش عندما يكون الأيون الفلزي كبيراً جداً بالنسبة للتجويف الحلقية الضخم ، وبالرغم من كاتيونات Cs^+ أكبر كثيراً من التجويف في ١٨-تاج-٦ ، فمن المحتمل الحصول على المتراكبات التي تحتوي كاتيون ساندويتش $[Cs(18-crown-6)]^+$ (الشكل رقم ٢.٢١). إن المثال المشاهد في المركب $Na_2[Cs(18-crown-6)]$ الذي يحتوي على أيون الصوديوم Na^+ غير العادي نوعاً ما ، فإن وظيفة الكاتيون هي تثبيت هذا الأنيون الفعال بالأحرى. ومن المحتمل أيضاً الحصول على متراكب ١ : ١ من $CsSCN$ مع ١٨-تاج-٦ الذي يقع فيه السيزيوم طفيفاً فوق أفضل مستوى من مانحات الأكسجين الستة ، ويكون متناسقاً أيضاً إلى نتروجين الثيوسيانات (الشكل رقم ٢.٢٢) ، ويصبح من الواضح أن التركيب وانضباط نسب الذرات stoichiometry لنوع الحالة الصلبة المقصود يعتمد بشكل كبير على انضباط نسب ذرات التفاعل والوجود لأي أيونات إضافية قد تتناسق إلى الأيون الفلزي. كما يجب أن يذكر دائماً في هذه النقطة أن فصل نوع الحالة الصلبة الخاص لم تقل أي شيء مسبقاً حول أي نوع محلول الذي قد يكون موجوداً ، ولا حول الاستقرار النسبية لأي نوع محلول بالفعل.

ماذا يحدث إذا كان الأيون الفلزّي صغيراً جداً عن تجويف ترابط الحلقة الضخمة؟ بدون أي حاجة لتحديد حجم الفجوة، فإذا كان Cs^+ كبيراً جداً بالنسبة إلى ١٨-تاج-٦ وحجم K^+ هو المضبوط، إذن من المحتمل أن Na^+ سيكون صغيراً جداً بالنسبة لتجويف الترابط. ويمكن أن يحدث عدد من الأشياء المحتملة. قد يرتبط البعض من الذرات المانحة فقط إلى الأيون الفلزّي، أو في حالة عدم التوافق المثير في حجم الفجوة وحجم الكاتيون، فقد يندمج اثنين أو أكثر من الأيونات الفلزّية. إن النتيجة المحتملة الأخرى هي أن المرتبط الحلقّي الضخم يخضع لتغير شكلي جذري لتبني نوع من التوافق المطوي الذي يحسن مسافات ذرة المانح - الفلز. إن سلسلة المترابكات المحتوية على كاتيونات $\{\text{Na}(18\text{-crown-6})\}$ معروفة، لكن التراكيب متغيرة جداً (الشكل رقم ٢.٢٣). إن التركيب في حالات الملح مع أنيون متراكب بروفيريناتو الحديد (III) porphyrinatoirin مشوه جداً والمبين في الشكل رقم (٢.٢٣) ويوجد تفاوت في أطوال الرابطة Na-O من ٢.٣٦٤ أنجستروم إلى ٢.٨٠٠ أنجستروم، بينما الكاتيون المشوه في $\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})$ موضع في الشكل رقم (٢.٢٣) يتشكل في طبي المرتبط الذي يُنتج ست روابط Na-O متساوية تقريباً. على النقيض من ذلك، فإن تغيير الأنيون إلى عنقود الروثينيوم يؤدي إلى الكاتيون المبين في الشكل رقم (٢.٢٣) بخمس روابط Na-O قصيرة وواحدة طويلة. ويقترب هذا التركيب الأخير مما قد نتوقه، بأحد ذرات الأكسجين "تطوى" للإحاطة بكاتيون الصوديوم.

إذا تعمدت التراكيب بدرجة كبيرة جداً على الأنيون وأي مرتبطات أخرى قد ترتبط إلى الصوديوم وروابط Na-O في كاتيون $[\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2]^+$ [إلى الإثير التاجي تكون أكثر أو أقل تكافؤ ويتبنى الإثير التاجي الشكل المستوي القريب الموجود في متراكب البوتاسيوم (الشكل رقم ٢.٢٤)].

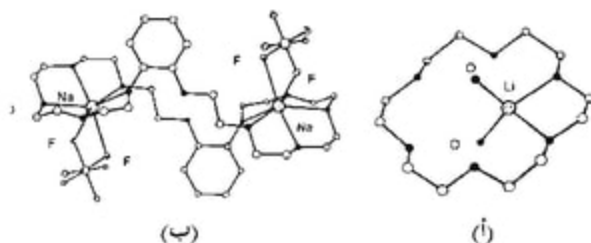


الشكل رقم (٢.٢٣). ثلاثة كاتيونات $[\text{Na}(18\text{-crown-6})]^+$ مختلفة وجدت في الأملاح مع أنيونات مختلفة: (أ) روابط Na-O متغيرة في هذا الكاتيون والتركيب مشوه جداً بينما في (ب) و (ج) خمس روابط Na-O متساوية ورابطة Na-O واحدة طويلة تنصم مجال التناسق.



الشكل رقم (٢.٢٤). يوضح الكاتيون $[\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2]^+$ الشكل المنتظم للمرتبط 18-crown-6 .

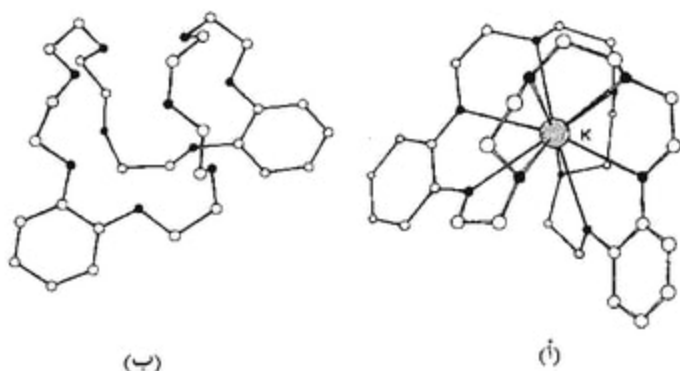
يتناسق اثنان فقط من مانحات أكسجين الإثير التناجبي مع كاتيون الليثيوم الأصغر في المتراكب $[\text{Li}(18\text{-crown-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]$ (الشكل رقم ٢.٢٥ أ).



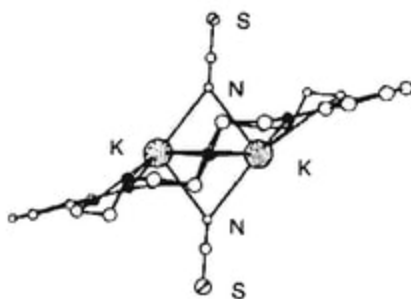
الشكل رقم (٢.٢٥). الكاتيونات الموجودة في (أ) $[Li(18\text{-crown-6})(H_2O)_2][ClO_4]$

و(ب) $[Na_2(dibenzo-36\text{-crown-12})(PF_6)_2]$

نتوقع وجود تراكيب أكثر تشوهاً بشكل كامل أو مترابكات متعددة النوى عندما يكون عدم التوافق في أحجام الكاتيون والفجوة الحلقية الضخمة أكبر تماماً، أو عدد الذرات المانحة المتوفر كبيراً جداً. يشكل الإثير التاجي ثنائي بنزو-٣٦-تاج-١٢ المركب ثنائي النوى مع $NaPF_6$ الذي يتناسق فيه كل صوديوم إلى خمسة من مانحات أكسجين الإثير التاجي واثنين من ذرات فلور أنيون سداسي فلوروفوسفات الخالي innocent^٥ (الشكل رقم ٢.٢٥ ب). إن مرتبط ثنائي بنزو-٣٠-تاج-١٠ الأصغر جداً يلتوي حول الأيون الفلزي في المترابك $[K(dibenzo-30\text{-crown-10})]$ بطريقة تشبه الدرز لكرة التنس (الشكل رقم ٢.٢٦). مرة أخرى، ليس هناك اتجاه واضح المعالم في التركيبين ويشكل ثنائي بنزو-٢٤-تاج-٨ مركب ثنائي النوى مع KSCN الذي فيه أيوني البوتاسيوم على شكل جسر من قبل مرتبطات الثيوسيانات المرتبطة N- (الشكل رقم ٢.٢٧).



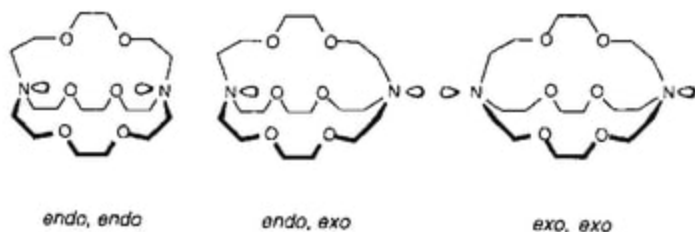
الشكل رقم (٢٠٢٦). (أ) الكالسيوم [K(dibenzo-30-crown-10)] و(ب) شكل المرتبط في [K(dibenzo-30-crown-10)].



الشكل رقم (٢٠٢٧). التركيب في [K₂(dibenzo-24-crown-8)] (SCN)₂.

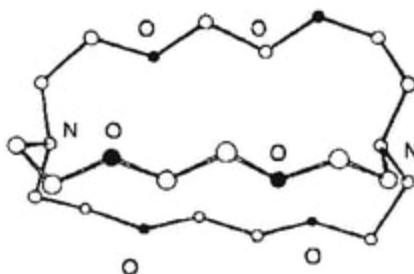
إن الوضع مع الكريبتانندات أسهل قليلاً ، على الرغم من أنه تام هنا إلا أنه من غير المحتمل تحديد حجم الفجوة بشكل واضح. قد تظهر مرتبطات الكريبتاند أشكالاً مختلفة بالاعتماد على أزواج النتروجين المنفردة. من الممكن أن يكون كلاهما

خارج الحلقة، تنجه بعيداً عن التجويف، معطية الشكل خارجي *exo*- خارجي *exo* أو يكون كلاهما داخل الحلقة في الشكل داخلي *endo*- داخلي *endo* أو واحد خارجي وواحد داخلي في الشكل داخلي، خارجي (الشكل رقم ٢.٢٨). يتبنى المرتبط الحر [2.2.2] الشكل داخلي، داخلي في الحالة الصلبة (الشكل رقم ٢.٢٩).



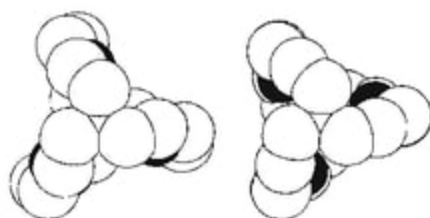
الشكل رقم (٢.٢٨). الأشكال الثلاثة في الكريبتاند [2.2.2].

بناءً على التناسق إلى الأيون الفلزّي، فإنّ أيّاً من هذه الأشكال يمكن أن تكون - من حيث المبدأ - معقدة. بشكل بديهي، قد يتوقع واحد أن الشكل داخلي، داخلي قد يكون الأكثر تفضيلاً لأنه يمتلك الإمكانية ليعطي تفاعلات N-M الإضافية والتي قد تُثبت (تزيد استقرار) المتراكب. على أي حال، يتوقع أن يعتمد هذا الاستقرار على كيفية توافق الأيون الفلزّي جيداً إلى تجويف الكريبتاند.



الشكل رقم (٢٠٢٩). الشكل داخلي، داخلي للمربط الحر [2.2.2] في الحالة الصلبة.

وفي الحقيقة، فإن الكريبتاند [2.2.2] يشكل مترابكات ١ : ١ مع الكاتيونات Na^+ ، K^+ ، Rb^+ و Cs^+ داخل الفجوة، وكل واحد منها يُظهر الشكل داخلي، داخلي (الشكل رقم ٢٠٣٠). كيف يكون هذا؟ في حالة مترابك البوتاسيوم، تكون المسافات K-O في المدى من ٢.٧٧٦ إلى ٢.٧٩١ أنجستروم ولذرات النتروجين تفاعلات هامة مع أيونات البوتاسيوم (K-N، ٢.٨٧٤ أنجستروم). يُنجز ترابط الأيونات غير المثالية الفلزية، الصوديوم، الروبيديوم والسيزيوم بإدخال كميات هامة للإجهاد ضمن تركيب المربط. هذا موضح في الشكل رقم (٢٠٣١) الذي يبين شكل المربط في المترابك $[\text{K}(\text{[2.2.2]})]$ و $[\text{Cs}(\text{[2.2.2]})](\text{SCN})$. قد يتحلل الإجهاد، من بين أمور أخرى *inter alia*، من ناحية الزوايا النسبية لمثلثين محددتين بذرات الأكسجين المانح عند نهاية كل مرتبط صنع مع بعضهم البعض. إن النتيجة من التواء مجموعتي O المانح هي استطالة الكريبتاند؛ ومسافة N...N غير المربط في $[\text{K}(\text{[2.2.2]})]$ على طول المحور الطويل تكون ٥.٧٤٨ أنجستروم بينما يطول هذا الالتواء في $[\text{Cs}(\text{[2.2.2]})](\text{SCN})$ لتصبح المسافة N...N تساوي ٦.٠٩٥ أنجستروم.

الشكل رقم (٢.٣٠). الكاتيون $[K(2.2.2)]^+$.

Cs

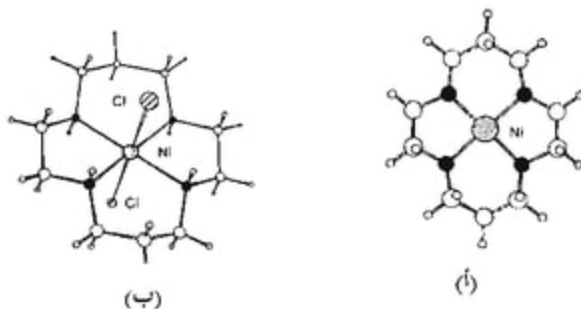
K

الشكل رقم (٢.٣١). شكل المرتبط $[2.2.2]$ في المتراكب $[K(2.2.2)]^+$ و $[Cs(2.2.2)]^+$. تم حذف الأيونات الفلزية للوضوح والمرتبط مصطف مع محور $N...N$ العمودي على مستوى الورقة.

تُلاحظ التأثيرات المماثلة مع مرتبطات رباعي أزا الحلقة الضخمة. إن حجم الفجوة للسيكلام أقل أو أكثر مثالية لأيونات النيكل ثنائي التكافؤ. ثم، إن كل من أيونات النيكل ثنائي التكافؤ المربع المستوي، منخفض الغزل وثمانى الأوجه عالي الغزل متوافقة جيداً لتجويف السيكلام، هذا في انسجام مع المشاهدات التجريبية التي تشكل كل من متراكبات النيكل ثنائي التكافؤ رباعية التناسق وسداسية التناسق. يعتبر المرتبط مرناً بما فيه الكفاية وتسمح تلك التغيرات الشكلية الصغيرة بتحقيق مسافات النتروجين- النيكل المثلى. هكذا، في المربع المستوي $[Ni(cyclam)]^{2+}$ (الشكل رقم ٢.٣٢ أ) الذي لا يتناسق فيه أيونات اليود إلى الغلز، تقع المسافات $Ni-N$ بين ١.٩٤٠

و١.٩٥٩ أنجستروم، بينما تكون المسافات Ni-N في المتراكب ثماني الأوجه ترانس- [Ni(cyclam)Cl₂] الذي يحتل فيه أثني من مرتبطات الكلوريد مواقع محورية بين ٢.٠٦٦ و٢.٠٦٧ أنجستروم (الشكل رقم ٢.٣٢ ب).

توضح هذه الاختلافات بسهولة من ناحية التوزيع الإلكتروني electronic configuration d⁸ للأيونات الفلزية؛ في المربع المستوي، للنيكل ثنائي التكافؤ منخفض الغزل، إلكترونان موضعان في المدار d_{xy}، بينما في الأيون ثماني الأوجه عالي الغزل يكون إلكترون واحد موضعاً في كل من المدارات d_{xy} و d_{yz} و d_{xz}. في حالة الغزل العالي، يكون الإلكترون في المدار d_{xy} موجهاً مباشرة نحو مآخات النتروجين للسيكلام. ويؤدي تنافر زوج إلكترونات النتروجين المنفرد إلى روابط Ni-N أطول وتؤدي إلى كشف أن أيون النيكل ثنائي التكافؤ عالي الغزل أطول من الأيون منخفض الغزل^(١٧).



الشكل رقم (٢.٣٢). التركيب (أ) كاتيون [Ni(cyclam)]²⁺ منخفض الغزل المربع المستوي (ب) ترانس- [Ni(cyclam)Cl₂] ثماني الأوجه عالي الغزل. في (أ) تقع ذرات الهيدروجين تحت مستوى الورقة.

(١٧) تؤدي تأثيرات مجال الربط في أيونات النيكل ثنائي التكافؤ مربع - مستو منخفض الغزل إلى أن يبدو أصغر من النيكل ثنائي التكافؤ ثماني الأوجه عالي الغزل.

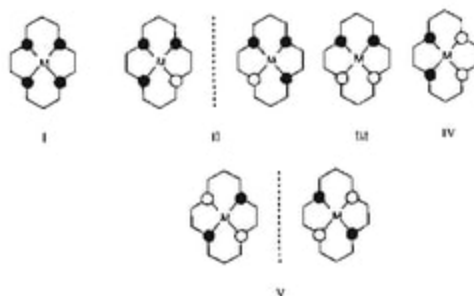
يشكل السبكلين ضخمة الحلقة الأصغر متراكبات عالية الغزل ١ : ١ مع NiX_2 (X = أيونات متنوعة) التي تحتوي على كاتيونات ثمانية الأوجه مثل $[Ni(cyclen)(H_2O)_2]^{2+}$. وفي هذه المركبات يتبنى المرتبط الحلقى الضخم الشكل المطوي إلى حد أن ذرتي المانح الإضافيتين تكون مرتبة في المواقع سيس *cis*. إن تركيب الكاتيون $[Ni(cyclen)(H_2O)_2]^{2+}$ الموجود في $[Ni(cyclen)(H_2O)_2](ClO_4)_2$ موضح في شكل رقم ٢.٣٣. تتفاوت الروابط Ni-N بين ٢.٠٧ و ٢.١٠ أنجستروم وهي مشابهة جداً لأطوال الروابط المشاهدة في متراكبات السيكلام المحتوية على نيكل ثنائي التكافؤ عالي الغزل. يوضح هذا مرة أخرى الطريق الذي فيه المرتبط قد يغير الشكل لكي يحسن مسافات رابطة المرتبط - الفلز.

قبل إنهاء مناقشة السيكلام والمرتبطات ذات العلاقة، فإنه من النافع جعل بعض التعليقات الإضافية على شكل المرتبطات. على الرغم من أن للأمينات الحرة طاقات انقلاب منخفضة جداً عادة، إلا أن تناسقها إلى الأيون الفلزّي يعيق هذه العمليات إلى حد كبير جداً. في حالة المرتبط السيكلام، يولد تناسق ماخحات النتروجين الأربعة إلى الأيون الفلزّي أربعة مراكز sp^3 جديدة.



الشكل رقم (٢.٣٣). بين الكاتيون $[Ni(cyclen)(H_2O)_2]^{2+}$ المرتبط الحلقى الضخم المطوي والترتيب سيس من مرتبطات الماء.

كل من هذه المراكز sp^3 الجديدة هي مراكز كيرالية (لا متماثلة) chiral ويمكن أن يوجد متراكب الفلز للسيكلام كسبعة داياستريومرات (متماكبات ثنائية فراغية) diastereomers. يُعَوَّق تناسق المرتبط إلى الفلز - بما فيه الكفاية - عملية الانقلاب لدرجة أنه قد تُفصل بعض من الداياستريومرات المنفردة. إن الداياستريومرات هي أفضل تصوّر (تخيّل) من ناحية التوجيه النسبي للروابط N-H كما هو مبين في الشكل رقم (٢.٣٤). إن الغالبية من متراكبات السيكلام التي يشغل فيها المرتبط المستوى الاستوائي يظهر في الشكل III.



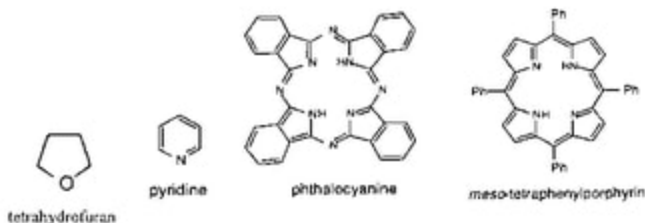
الشكل رقم (٢.٣٤). الداياستريومرات المحتملة لمركب السيكلام-الفلز. تمثل الدائرة المغلقة ذرة الهيدروجين فوق مستوى الورقة والدائرة الفارغة، واحدة موجهة تحت مستوى الورقة. الشكلين II و V موجودان كزوج من الإنانتيومرات (المتماثلات) enantiomers. إن الشكل III هو المصادف دائماً.

أخيراً، نتمتع في نتائج عدم توافق حجم الفجوة مع المرتبطات الصلبة والمرنة نسبياً مثل البورفيرينات والفيثالوسيانينات. إن عدم التموضع (التوضع) delocalization الشامل في المرتبطات يعني أن الشكل المستوي هو المفضل على أسس إلكترونية. تتكون

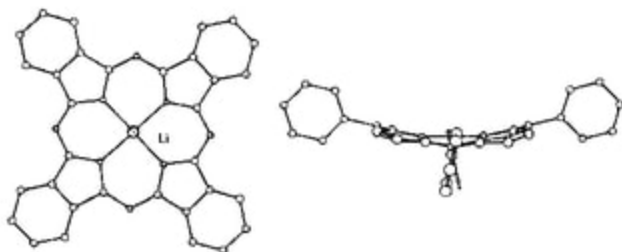
مجموعة المانح الأساسية من أربع ذرات نتروجين ضمن حلقة مكونة من ١٦ عضواً لكلا المرتبطين. يؤدي تحليلنا هذا إلى حجم الفجوة المعتاد إلى قيم $r(H)$ في المدى من ١.١ إلى ١.٣٥ أنجستروم. ويقترح بأن التجويف هو الحجم الصحيح تقريباً (على الرغم من أنه ربما يكون أصغر قليلاً) بالنسبة لكاتيونات الصف الأول ثنائية التكافؤ من الفلزات الانتقالية أو Li^+ . كما أن تناسق البورفيرينات أو الفيثالوسيانينات إلى الأيونات الفلزية يتضمن عادة أشكالاً ثنائية الأيون منزوعة البروتون ثنائياً من المرتبطات.

يجب أن تحتوي مركبات مثل $\{Li_2(pc)\}$ ($H_2pc =$ الفيثالوسيانين) كاتيوني الليثيوم رسمياً ضمن التجويف الحلقي الضخم وينبغي صياغة المركب كـ $[Li(Li(pc))]$. إن الأيون $[Li(pc)]$ معروف في عدد من الأملاح وهو أساساً مستوي (الشكل رقم ٢.٣٥ أ). وعلى النقيض من ذلك، فإن المتراكب $[Ni(tpp)]$ ($H_2tp =$ ميزو- رباعي فينيل بورفيرين^(١٨) meso-tetraphenylporphyrin) يكون مقعراً بالتأكيد، ومفترضاً كنتيجة لعدم التوافق بين حجم التجويف والأيون الفلزّي (الشكل رقم ٢.٣٥ ب). وسيكون من المتوقع هذا النوع من الانحراف إذا كان الأيون الفلزّي صغيراً جداً إلى حد ما بالنسبة للتجويف. يأتي الدعم لهذا من الملاحظة بأن كاتيونات الصف الثاني الفلزّي أكبر، تُسبب متراكبات مستوية أساسياً، مثلما شوهد، على سبيل المثال، في

(١٨)



[Ru(tpp)(CO)EtOH]. على أية حال ، هذا التحليل بسيط (ساذج) أكثر من اللازم جداً ، كالمترابكث ثماني الأوجه [Ni(tpp)(py)₂] (py = البيريدين) يحتوي على قلب بورفرين - النيكل المستوي تقريباً.

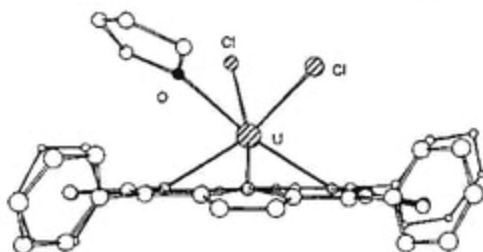


الشكل رقم (٢.٣٥). (أ) الأيون [Li(tpc)] المستوي و(ب) القعر [Ni(tpp)].

عندما يكون عدم التوافق في الأحجام أكثر دراماتيكية ، فإنه تُلاحظ تأثيرات مماثلة لتلك المدركة (الملاحظة) بالإثريات الناجية. على سبيل المثال ، يتناسق اليورانيوم في المترابكث [U(tpp)Cl₂(thf)] (thf = رباعي هيدروفيوان tetrahydrofuran) إلى أيوني الكلوريد وجزيء thf ويقع فوق مستوى مانحات النتروجين الأربعة بحوالي ١.٢٩ أنجستروم (الشكل رقم ٢.٣٦).

- لقد ذكر سابقاً - أن ثلاثي أزايسيكلونان triazacyclonane كيمياء غنية ، وهذا سائد بتشكيل المترابكث التي يستقر فيها الأيونات الفلزية فوق مستوى مانحات النتروجين الثلاثة. إن الاهتمام بهذه المرتبطات يكمن في الملاحظة بأن ذرات المانح الثلاثة مقيدة لشغل ثلاثة مواقع وجهية في المترابكث ثمانية الأوجه وتم رسم التناظر بمترابكث "عضو فلزية organometallic" تحتوي على مرتبطات سيكلوبنتاداينيل (cyclopentadieny).

ولقد تم تحضير العديد من مترابطات متعددة النوى وفرضت كنماذج هيكلية و/أو وظيفية للإنزيمات الفلزية.



الشكل رقم (٢،٣٦). تركيب $[U(opp)Cl_2(thf)]$ ، الذي يسفر فيه الفلز فوق المستوى المحدد من قبل ذرات النتروجين المانع من الحلقة الضخمة.

لقد كان فحصنا للمترابطات الفلزية موجزاً، لكنه يجب أن يترك للقارئ الانطباع بأن المرتبطات الحلقية الضخمة تمتلك كيمياء تناسقية غنية وقد يتبنى ذلك، لكي يحسن تفاهلات المرتبط-الفلز، التنوع من نماذج الترابط. في الفصول التالية، سوف نرى كيف تحضر المرتبطات الحلقية الضخمة وناقش بعض النتائج الإضافية من عدم توافق الحجم- الفجوة.

السمات التشبيدية: ١- المرتبطات الحرة

Synthetic Aspects: 1. Free Ligands

المقدمة

Introduction

سوف يقدم هذا الفصل القصير بعض الطرق المستعملة لتشبيد المرتبطات الحلقية الضخمة. ولا يعتزم تجهيز المقدمة الصارمة إلى الطرق التشبيدية العضوية المستخدمة لكنه سيعطي مجرد نظرة عامة للاستراتيجيات المتبناة.

(٣.١) التشبيدات غير المعيارية للمرتبطات الحرة

Non-templated Syntheses of Free Ligands

سوف يتضح معنى التعبير "غير معياري" "non-templated" في الفصل القادم. في الوقت الحاضر نلاحظ أنه يُشير إلى المنهج التقليدي لتشبيد المركبات التناسقية التي تتضمن تفاعل المرتبط العضوية سابق التشكيل مع المصدر الفلزّي الملائم في الخطوة النهائية من التفاعل. يجب أن يكون المرتبط العضوي ثابتاً وغير ذائب وهو المتطلب الضروري السابق لهذا المنهج وتتضمن الخطوة الأولى في معظم الكيمياء التناسقية المعاصرة تشبيد المرتبط المستهلك للوقت.

قد تصنف الغالبية من المرتبطات الحلقية الضخمة موضع الاهتمام إلى كيميائي التناسق كامتلاك حلقات كبيرة أو متوسطة. على الرغم من أن الطرق التثبيدية لتحضير حلقات ذات حجم صغير أو عادي قد تطورت بشكل جيد وعالية التخصص، إلا أنه لا يمكن أن يقال الشيء نفسه عن الطرق إلى حلقات متوسطة وكبيرة^(١). ما هي المشاكل المرتبطة بتثبيد مثل هذه المركبات؟

العامل الأول للتمتعن هو إجهاد الحلقة. يظهر هذا عندما يتطلب التركيب الحلقي زوايا رابطة غير مثالية وأطوال روابط، وعندما يُجبر الشكل على الحلقة مثل حدوث تلك التفاعلات الفراغية غير المناسبة بين المستبدلات. فعلى سبيل المثال، ستكون الزوايا الداخلية للحلقة الثلاثية قريبة من 60° ، وتعتبر أصغر من الزاوية النموذجية المشتركة بلورات الكربون المهجنة sp^3 . إن التراكيب مرنة بما فيه الكفاية بالنسبة للحلقات المكونة من ١٢ ذرة أو أكثر وقد يتم الحصول على أطوال الروابط والزوايا تلك في أشكال خالية من الإجهاد^(٢) ويكون إجهاد الحلقة صفرًا أساسياً.

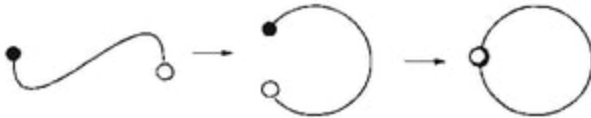
إن الأنتروبي (درجة التعادل الحراري) entropic هو العامل المهيمن الذي يتحكم في تثبيد مركبات الحلقة الكبيرة. على الرغم من أن مركبات الحلقة الكبيرة قد تحضر، من حيث المبدأ، من أي عدد من المكونات، إلا أنها في أغلب الحالات تتضمن

(١)

حجم الحلقة	
3,4	صغيرة
5-7	عادية
8-11	وسط
≥ 12	كبيرة

(٢) إن المرتبطات الحلقية الضخمة المهمة لكيميائي التناسق هي الخالية من الإجهاد أساساً.

خطوة التفاعل النهائية عملية التحلق (تكوين الحلقة) cyclization في كلا طرفي السلسلة، يميلان وظائفاً تفاعلية بشكل متبادل، ويصلان معاً لتشكيل الرابطة وتكوين الحلقة (شكل رقم ٣.١). حتى إذا تضمن انضباط نسب ذرات التفاعل مكونين أو أكثر، إلا إذا استخدمت التفاعلات المقررة (المُدبّرة)، وهي الحالة التي تكون عادةً بالحلقات الكبيرة، ويعني مسار التفاعل المتسلسل أن خطوة التحلق سوف تشبه العملية الموجودة في الشكل رقم (٣.١).



الشكل رقم (٣.١). منظر تخيبي خطوة التحلق المشتركة في تشيد الحلقة الضخمة. تمثل الدوائر المفروحة والمعلقة مجموعات وظيفية تفاعلية بشكل متبادل. تتضمن الخطوة الأولى تبي الشكل الذي يكون فيه المجموعتان التفاعليتان قريبتان من بعضهما البعض وفي النوجه الصحيح للتفاعل. في النهاية، تشكل الرابطة الجديدة وتتكون الحلقة الضخمة.

إن المشكلة الموضحة في الشكل رقم (٣.١)، يمكن أن تحدث قبل تفاعل التحلق، يجب أن تجلب المجموعتان الوظيفيتان بالقرب من بعضهما البعض. ما لم تكن هناك تفاعلات ثانوية خاصة داخل السلسلة، أو ما لم تتضمن أنظمة منظمة بشكل عالٍ سابقاً أو أنظمة صلبة، فإن هذا يؤدي للشكل الممتد على الأرجح إلى التفاعل. بعبارة أخرى، إنه من غير المحتمل نسبياً أن المجموعة التفاعلية ستقابل شريك التفاعل عند الطرف الآخر للجزيء نفسه - والأكثر احتمالاً بكثير أنها ستقابل الوظيفة التفاعلية

جزئيء ثانٍ. نتائج هذا القيد الأنتروبي هو أن تشكيل النوع البوليمري (المتعدد) سيكون المسار البديل الهام إلى تفاعلات تحلق الحلقة الضخمة المرغوبة.

إن الطريقة المثبتة على نحو واسع لتفادي هذه المشاكل تتضمن استعمال ظروف تفاعل "تخفيف عالي" "high dilution". تقل الاحتمالية لمقابل الجزئيء إلى جزئيء ثانٍ كلما قل التركيز؛ لذلك، فإن المحلول الأكثر تخفيفاً، أفضل نسبة للحلقة الضخمة إلى البوليمر. تتضمن التفاعلات التخفيف العالي^(٣) المثالية المليجرامات أو عشرات المليجرامات من المتفاعلات في حجوم مذيب من الليترات! وهو ضروري عادةً أيضاً لضمان أن خلط المتفاعلات بطيء جداً ويتطلب جهازاً خاصاً يسمح بإضافة متتالية للمتفاعلات بطيئة جداً إلى مذيب التفاعل خلال ساعات أو أيام. إن العديد من البوادر الفعالة حساسة للماء وتكون ضرورية للعمل تحت ظروف تفاعل لا مائة تماماً.

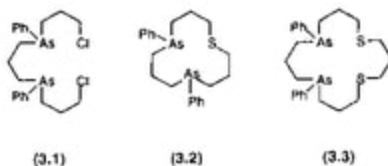
(٣.٢) تفاعلات تشكيل الحلقة

The Ring-Formation Reactions

بالتعريف، فإن المرتبطات الحلقية الضخمة المحتوية على ذرات مانحة، هي ذرات في أغلب الأحيان مثل النتروجين، الأكسجين، الفوسفور أو الكبريت التي تكون إما أكثر ساليبه كهربية من الكربون أو التي قد تتحول بسهولة إلى أنيونات يمكنها أن تعمل كنيوكليوفيلات. طبقاً لهذا، فإن كثيراً من طرق التشييد لتحضير مرتبطات حرة تعتمد على تفاعلات نيوكليوفيلية - إلكتروفيلية داخل الجزئيء وخارج الجزئيء.

(٣) التفاعل عالي التخفيف مع ٠.١ ملي مول من مركب غير مستقر للتحلل مائياً hydrolytically في واحد لتر من المذيب يتطلب ١.٨ مليجرام من الماء لتحطيم المتفاعل بالكامل - الذي يكون ٠.٠٠٠٢٪ (وزن/الحجم) فقط من الماء في المذيب!

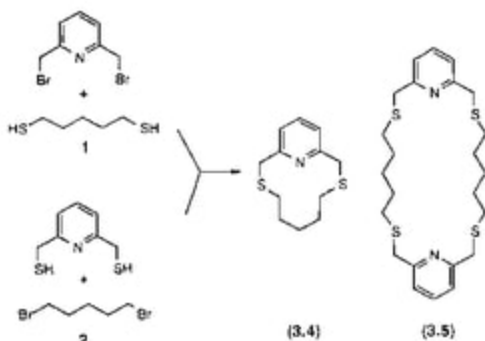
ويشاهد المثل النمذجي في تشكيل بعض الحلقات الضخمة مختلطة الذرات الماخحة من الزرنخ والكبريت. إن الوظائف الفعالة الرئيسة هي CH_2Hal الإلكتروليفية ومجموعات الثيولات thiolate الثيوكلوفيلية. وينتج التفاعل 3.1 مع كبريتيد الصوديوم تحت ظروف التخفيف العالي حلقة As_2S الضخمة 3.2 بينما التفاعل مع $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ و KOH يعطي النوع 3.3 As_2S_2 . في هذه الحالات، فإن المحاصيل من المرتبطات الحلقية الضخمة مقبولة (٢٥ - ٤٠٪)، على الرغم من أن هذه ليست حقيقة دائماً لتفاعلات التخفيف العالي. وتستهمل التفاعلات المماثلة لتحضير إثيرات الثيا التاجية thiacrown ethers والمتعاقبة بالمرتبطات مختلطة الذرات الماخحة المحتوية على كبريت.



التلميح بأن التفاعلات ليست بسيطة جداً فعلاً كما يشار إليها تشاهد في سلاسل التفاعلات 1 و 2 المكتملة افتراضياً في الشكل رقم (٣.٢). إن هذه التفاعلات تعطي نسباً متنوعة جداً من الحلقات الضخمة $[1+1]$ ^(١) و $[2+2]$. تتضمن ظروف التفاعل معالجة بهيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم لنزع بروتونات الثيولات thiols ، وهذه حالة كلاسيكية حيث قد يكون التفاعل بسيطاً على ما يبدو، في الحقيقة يظهر تأثير الصوديوم المعياري. ولن نحوض أكثر في هذه النقطة.

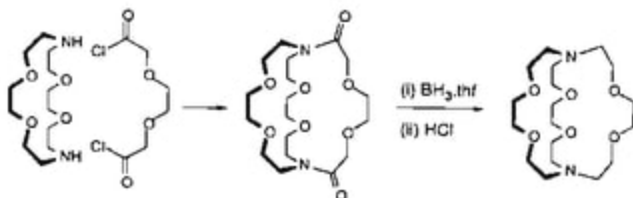
(١) إن (١٠١) يعني أن الحلقة الضخمة مشتقة من جزئي واحد من كلا المتفاعلين.

إن (١٠٢) يعني أن الحلقة الضخمة مشتقة من جزئين من كلا المتفاعلين.



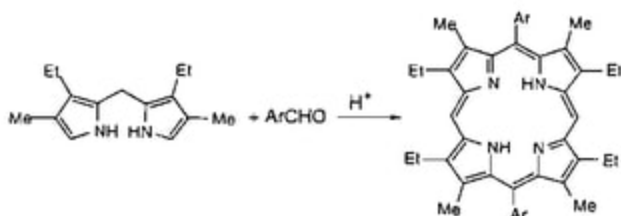
الشكل رقم (٣.٢). مساران من مسارات التحلق المكتملة التي تعطي النسب المتوقعة بالأحرى من المرتبطات الحلقية الضخمة [١٠١] و [١٠٢].

إن تحضير الكريبتاندات cryptands يُجرى عادةً تحت ظروف التخفيف العالي. والقليل من الخطوات النهائية من تشييد النموذجي لـ [2+2+2] موجودة في الشكل رقم (٣.٣). في هذه الحالة، فإن الإلكتروليت المختار ليس هاليد الألكيل لكنه الكلوريد الحمضي. إن تفاعل الكلوريد الحمضي مع مجموعات الأمين يعطي الأميد الوسيط الذي يُختزل بعد ذلك بواسطة $BH_3 \cdot thf$. ويحصل على الكريبتاند بنسبة محصول حوالي ٥٠% وقد تمديد الطريقة التشييدية لتحضير الكريبتاندات بأعداد متنوعة من ماثحات الأوكسجين ضمن الجسور.



الشكل رقم (٣.٣). يتضمن تشييد الكريبتاندات ثاني الأميد الوسيط الذي يُختزل بمشق البوران.

تستعمل تفاعلات التخفيف العالي أيضاً لتشييد مشتقات البورفيرين porphyrin الوظيفية تحديداً. خطوات التفاعل الرئيسة لهذا النوع مبيّنة في الشكل رقم (٣.٤)، التي توضح تشييد المرتبط المستبدل بثنائي الأريل diaryl.

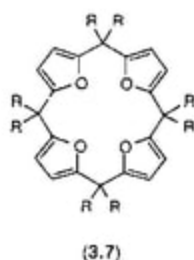
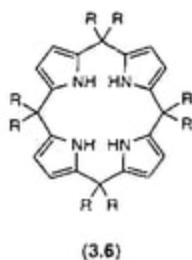


الشكل رقم (٣.٤). يستعمل تفاعل التخفيف العالي في تشييد مشتقات البورفيرين الوظيفية تحديداً. نموذجياً، سيفذ التفاعل في CH_2Cl_2 بمحض ثلاثي فلورو الحل.

(٣.٣) عندما يكون التخفيف العالي غير ضروري

When High Dilution is not Necessary

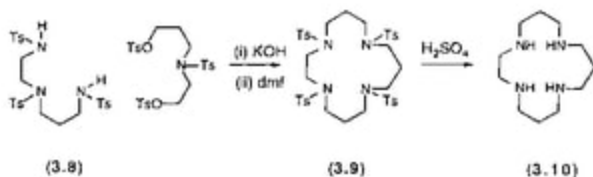
في بعض الحالات، ليس ضرورياً استعمال تفاعلات التخفيف العالي لتشييد المرتبطات الحلقية الضخمة. إذا كانت الوحدات الفرعية الصلبة مدمجة، فإن وسيطات لاهلجية acyclic متنوعة قد تكون منظمة سابقاً في الشكل الصحيح لتتعلق. إن هذه التفاعلات في بعض الأحيان مدهشة جداً. وشاهد المثال المبكر في تفاعل البيرون مع الكيتونات في وجود الحمض، والذي يعطي محاصيل ممتازة من 3.6 الحلقي الضخم في تفاعل تحلق [4+4]. كما شوهدت تفاعلات مشابهة مع الفيورانات furans لتعطي 3.7؛ إن التفاعلات مفضلة جداً في بعض الأحيان لأنها متفجرة.



باندهاش ، تتضمن الطرق العادية إلى مرتبطات رباعي آزا الحلقية الضخمة أيضاً التفاعلات التي لا تتطلب ظروف تخفيف عالٍ ، على الرغم من عدم وجود تراكيب تحتية صلبة. الوسيط المتاح في تشييد الرباعي آزا الحلقية الضخم 3.10 هو النوع ثلاثي -N - توسيلات^(٥) 3.8 tri-N-toyslated. إن مجموعتي NH الطرفيتين حمضية كنتيجة لقدرة مجموعة التوسيل الساحبة للإلكترونات على عدم تموضع (توضع) الشحنة السالبة للأنيون. ويحدث تفاعل الأنيون الثنائي مع التوسيلات $TsO(CH_2)_3NTs(CH_2)_3OTs$ تحت ظروف التركيز العياري (يعطي مركب ثلاثي -N - توسيلات 3.9 بمحصول جيد. إزالة الحماية عن 3.9 بواسطة التقليل في حمض كبريتيك مركز يعطي 3.10 بمحصول جيد (الشكل رقم 3.٥). قد تستعمل التفاعلات المماثلة لتحضير مرتبطات الرباعي آزا الحلقية الضخمة الأخرى بالإضافة إلى الحلقة

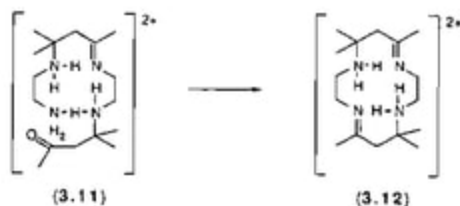
(٥) تؤدي مجموعة التوسيلات - $MeC_6H_4SO_3$ أدوار متعددة في هذه التفاعلات. أولاً، تستعمل لحماية الأمين الثانوي في ٣.٨ والأمين المركزي لـ $TsO(CH_2)_3NTs(CH_2)_3OTs$. ثانياً، تقدم مجموعات المغادرة التي تفقد من $TsO(CH_2)_3NTs(CH_2)_3OTs$ وثالثاً، تنشط مجموعات NH الطرفية لـ ٣.٨ مثل أن البرتنة تكون ممكنة تحت الظروف المعتدلة.

الضخمة التي تدمج أكثر من أربعة ذرات نتروجين مانحة. بالضبط لماذا لا تكون هذه التفاعلات التي تسيطر تحت ظروف التركيز العادي واضحة بالكامل؟، لكنه يبدو محتملاً أن مجموعات التوسيلات الضخمة تلعب بعض الدور في تنظيم سابق بوادر السلسلة المفتوحة. مثل أن يترك تدخل القواعد القوية التي تقدم الكاتيونات الفلززية القلوية إلى مخلوط التفاعل الإمكانية لفتح تأثيرات معيارية.



الشكل رقم (٣.٥). يتضمن تشبيد حلقات آزا الضخمة نوع التوسيلات في أغلب الأحيان.

قد تكون التفاعلات الثانوية مهمة في التحكم في سلوك (سير) تفاعل التحلق وقد تسمح لسير تفاعلات غير متوقعة أخرى بنجاح عند تراكيز "عيارية" "normal". ويعطي تفاعل أملاح $[\text{Hen}]^+$ ^(١) مع الأستون محاصيل جيدة من 3.12. إن الميكانيكية المفصلة غير مؤكدة، لكن من المحتمل أن تتضمن خطوة التحلق نوع وسيط مثل 3.11 والذي ثبت فيه الرابطة الهيدروجينية الشكل المطلوب (الشكل رقم ٣.٦).



الشكل رقم (٣.٦). يلعب الروابط الهيدروجيني دوراً في تشكيل حلقة كيرتس Curtis الضخمة. تُبست الروابط الهيدروجينية داخل الجزيء الوسيط والمنتج.

إن هذه الحلقة الضخمة معروفة بحلقة كيرتس Curtis الضخمة بعد اكتشافها وسوف نقابلها ثانية في الفصل القادم. هذه الحلقة الضخمة مهمة أيضاً لأنها تقدم نوعاً آخر من التفاعل الهام المعين في الكيمياء الحلقية الضخمة - تشكيل إيمين^(٧) من imine أمين ومركب كربونيل. إن الإيمينات مرتبطات مستقلة - باي - جيدة وحلقات الإيمين الضخمة هامة أيضاً في تثبيت حالات الأكسدة غير العادية. تحضر حلقات الإيمين الضخمة في أغلب الأحيان باستعمال تفاعلات معيارية template reactions (انظر الفصل الرابع).

(٣.٤) الأثيرات التاجية - دراسة الحالة

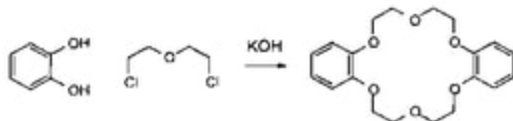
The Crown Ethers- A case Study

لقد لعب تشييد الأثيرات التاجية وتمييز خواصها الفريدة دوراً مهماً جداً في تطوير الكيمياء الحلقية الضخمة. وتم اكتشاف المركبات وتطويرها من قبل سي.ج. يدرسين^(٨)

(٧) تحتوي الإيمينات مجموعة R₂C=NR وتتشكل في تفاعل تكثيف الأمين مع مركب كربونيل.

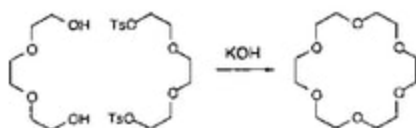
(٨) حصل يدرسين على جائزة نوبل في الكيمياء في عام ١٩٨٧ بالمشاركة مع د.ج. كرم D.J.Cram و ج.م.

C.J. Pedersen. لقد كان الاكتشاف الأصلي عرضياً ومتبعاً بفصل ٠.٤% من ثنائي بنزو-١٨-تاج-٦ من تفاعل الكاتيكول $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (الشكل رقم ٣.٧). يؤدي تحقيق الدرجة القصوى اللاحق لظروف التفاعل إلى محاصيل بنسبة ٤٥٪. وقد أدرك بدرسين أن الأملاح الفلزية القلوية تنصرف بغرابة في وجود هذه الإثيرات التاجية وأخرى بدأت في تحقيق منظم لخواصها.



الشكل رقم (٣.٧). التشيد الأصلي لثنائي بنزو-١٨-تاج-٦.

تبقى الإستراتيجية التشييدية الأساسية للإثيرات التاجية مشابهة لتشيد بدرسين الأصلي، على الرغم من أنه أكثر منطقياً لمحاولة استعمال الإستراتيجية [1+1] بدلاً من التكتيف الأصلي [2+2]. الإستراتيجية الأساسية هي منهج النيوكليوفيل-الإلكتروفيل المقدم في وقت سابق، ويعتمد على تفاعل الدايلول diol أو ثنائي الفينول diphenol مع ثنائي(اللكتروفيل). يكون الإلكتروفيل عادةً مركب كلور أو بروم أو توسيلات. كما تتطلب التفاعلات وجود قواعد قوية لكي تنزع بروتون الكحولات وتزيد نيوكليوفيليتها. طبق الإستراتيجية لتشيد ١٨-تاج-٦ الموضح في الشكل رقم (٣.٨).

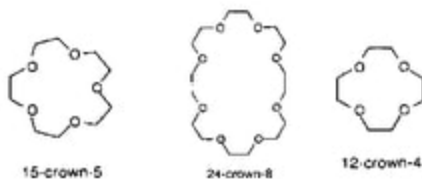


الشكل رقم (٨، ٣): تشييد ١٨-تاج-٦ من تعلق [1+1].

هذه التفاعلات لا تتطلب تخفيفاً عالٍ بإفراط وهي وثيقة الصلة بالسؤال لماذا يتم الحصول على محاصيل عالية من الإثريات الناتجة المرغوبة؟ يقودنا الجواب لهذا السؤال بعناية إلى الفصل التالي.

يمكن أن يعطي تكثيف $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ مع $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ وجود قاعدة المنتج [1+1] ١٢-تاج-٤^(١)، والمنتج [2+2] ٢٤-تاج-٨ أو أليغمرات حلقة أعلى [n+n] أو لا حلقة. تبين محاصيل اثنين من الإثريات الناتجة بأنهما يعتمدان على القاعدة المستعملة. مع LiH كقاعدة، كان الحصول إلى حد كبير جداً على ١٢-تاج-٤ الأصغر، بينما مع NaOMe ، كان المنتج الرئيس ٢٤-تاج-١٢. تقترح براهين حجم الفجوة أن ١٢-تاج-٤ هو المرتبط الأفضل بالنسبة لليثيوم عنه بالنسبة للصوديوم، وتزيد الإمكانية لتناسق الأيون الفلزّي إلى المنتج أو وسيطات تتحكم في التفاعل.

(٩)



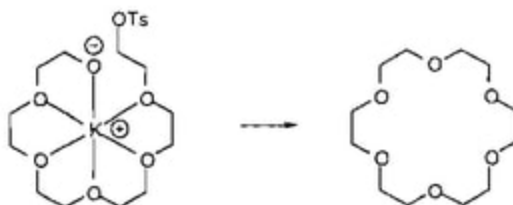
15-crown-5

24-crown-8

12-crown-4

تشاهد التأثيرات المماثلة في تشييد ١٥-تاج-٥ من $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ مع $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ في وجود القاعدة. أولاً، كان محصول ١٥-تاج-٥ عند الحد الأقصى عندما استعمل NaOH كقاعدة. بالفعل، لقد سجلت محاصيل بدرجة ٤٠٪. وبرهنا في الفصل الثاني أن كاتيونات الصوديوم هي الأفضل ملائمة بالنسبة للتجفيف في ١٥-تاج-٥. ويؤدي استعمال LiOH أو KOH إلى محاصيل منخفضة كثيراً من الإثير التاجي المطلوب (٤٪ و ٢٠٪ على التوالي). لدرجة أكبر بشكل ملحوظ، إن استعمال هيدروكسيد رباعي ألكيل الأمونيوم كقاعدة، والتي لها قوة قاعدة مماثلة للهيدروكسيدات الفلزية، أعطى عملياً إثراً غير تاجياً. مرة أخرى، من الضروري توضيح دور الأيون الفلزي.

لماذا ينبغي أن تسير هذه التحلقات عند التراكيز العالية؟ يقترح أن الكاتيون الفلزي، القادر على ربط ذرة الأكسجين المانحة القاسية، قبل تنظيم الوسيط لكي يكون التحلق مفضلاً. كما هو موضح في الشكل رقم (٣.٩) لتشكيل ١٨-تاج-٦ مع ملح البوتاسيوم كقاعدة. بهذه الملاحظة نصل لنهاية هذا الفصل ونتمتع بنتائج الأخرى في الفصل الرابع.



الشكل رقم (٣.٩). دور الأيون الفلزي في سابق تنظيم الوسيط قبل التحلق في تشييد ١٨-تاج-٦.

السمات التشبيدية: ٣- المتراكبات

Synthetic Aspects: 2. The Complexes

(٤.١) التشيد غير المعياري للمتراكبات

Non- Template Synthesis of Coplexes

إن الطريقة الأسهل لتحضير المتراكب الفلزّي هي معالجة المرتبط المختار بمشتق الفلز المختار في المذيب المناسب. وهذه هي الطريقة التقليدية للكيمياء التناسقية وهي فعالة جداً عندما يكون معدل سرعة تراكب المرتبط سريع بدرجة معقولة وعندما يكون المرتبط نفسه مستقرّاً تحت ظروف التفاعل.

يستعمل هذا المنهج - عملياً - لتشيد الغالبية من متراكبات الإثيرات التاجية، كحلقات ثيا *thia* و آزا *aza* الضخمة، العديد من مرتبطات المانح المختلط ومرتبطات مثل البورفيرين والفيثالوسيانين.

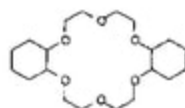
والنقطة المهمة إلى حد ما هي معدل سرعة تناسق المرتبط إلى الفلز، التي قد تكون بطيئة جداً، وتستلزم أزمنة تفاعل طويلة قبل الوصول إلى الاتزان.

إن الطبيعة لأي أنيونات موجودة لها بعض الأهمية أيضاً - وكما رأينا - في الفصل الثاني. إن متراكبات الإثير التاجي مع الأيونات الفلزية القلوية تُظهر التراكيب التي تتغير إذا تناسقت الأنيونات إلى المراكز الفلزية. بنفس الطريقة، يعطي تفاعل كلوريد النيكل ثنائي التكافؤ مع السيكلام في محلول مائي مخلوط الاتزان الذي يحتوي

على $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ مربع مستوي أصفر اللون ونوع $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ الأزرق. وتعتمد النسبة بين مترابكات المربع المستوي إلى ثمان أوجه على الأنيون ودرجة الحرارة أيضاً والمذيب. إن إعادة بلورة مخلوط التفاعل قد تُغني أحد المركبات بشكل انتقائي في الحالة الصلبة.

عموماً تتيح طريقة الاتحاد المباشرة تحضير بعض المركبات الفريدة والمثيرة. وتمتلك الإثريات الناجية مانحات أكسجين قاسية، وبالرغم من أننا نفكر في كيمياء تناسقها عادةً من ناحية المجموعات ١ و ٢، فإنها تشكل مترابكات أيضاً مع اللانثانيدات (أقل شيوعاً) مع أيونات القطاع d-الفلزية. وسوف يوضح المثال النموذجي البعض من ملامح تفاعلات الاتحاد المباشر. إن مركبات اليوروبيوم ثلاثي التكافؤ مهمة كونها مضيفة luminescent والعديد من التطبيقات التي فيها مترابكات اليوروبيوم تُفحص حيث إن مترابكات اليوروبيوم وتكون مكونات الآلات الاستجابة (التجاوب) الضوئية photoresponsive الجزئية. وهدرجة ثنائي بنزو-١٨-تاج-٦ تعطي المرتبط المشبع 4.1 ثنائي سيكلوهكسانو-١٨-تاج-٦^(١). ويعطي تفاعل 4.1 مع $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ المركب المضيئ المحتوي على كاتيون $[\text{Eu}(4.1)(\text{NO}_3)_2]^{+}$ (الشكل رقم ٤.١). ومع ذلك، فإن الأيون المعاكس ليس النترات كما هو متوقع لكن للأنيون $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]^{3-}$ والمترابك له انضباط نسب ذرات عام $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_2[\text{Eu}(4.1)(\text{NO}_3)_2]$. إن العديد من مترابكات الإثريرات الناجية

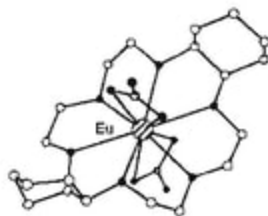
(١)



dicyclohexano-18-crown-5
(4.1)

ثنائي سيكلوهكسانو-١٨-تاج-٦

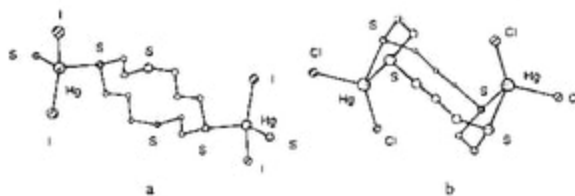
الأخرى مع اللانثانيدات معروفة وتحضر دائماً بالتفاعل المباشر للملح الفلزّي مع المرتبط المطلوب.



الشكل رقم (٤,١). تركيب الكاتيون $[Eu(4.1)(NO_3)_3]^+$ في $[Eu(4.1)(NO_3)_3][Eu(NO_3)_3]$.

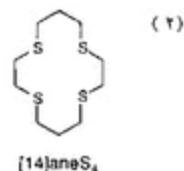
يرفع هذا المركب الأخير نقطة عامة بخصوص العلاقة بين انضباط نسب الذرات والتركيب. والحقيقة بأن المركب يحتوي على مركز فلزي ومرتبطة حلقي ضخمة لا تعني بالضرورة أن الفلز سيوجد داخل التجويف الحلقي الضخم. والمثال الجيد موجود في المركب $(4.1)_2(H_2O)_6(OH)_2(O)_2U_2(ClO_4)_2$ المتحصل عليه من 4.1 وأملاح اليورانيل $uranyl$. ويحتوي المركب على الكاتيون $[(H_2O)_3(O)_2U(\mu-OH)_2U(O)_2(H_2O)_3]^{2+}$ ثنائي يورانيوم سداسي التكافؤ $dinuranium(VI)$ وجزيئات 4.1 الحرة في الحالة الصلبة. حتى إذا تناسق الفلز إلى الحلقة الضخمة فإنه لا يكون بالضرورة داخل التجويف. ولقد رأينا بعض الأمثلة في الفصل الثاني حيث يقع الأيون الفلزّي أعلى التجويف الحلقي الضخم، لكن توجد حالات أكثر تطرفاً في بعض الأحيان. أنه من

المفيد تمنع سلوك الـ $[14]aneS_2$ ^(١) مع مركبات الزئبق الثنائي. المركب الجمعي *adduct* يحتوي ١ : ١ مع بيركلورات الزئبق الثنائي على الكاتيون $[Hg([14]aneS_4)(H_2O)]^{2+}$ الذي فيها الأيون الفلزي تقريباً داخل التجويف الحلقي الضخم. ويتشكل أيضاً المركب الجمعي ١ : ١ مع يوديد الزئبق الثنائي، لكن يتشكل البوليمر في هذه الحالة الذي ترتبط فيه وحدات Hg_2I_2 إلى أحد الكبريت المانح لكلا الإثنين من المرتبطات الحلقية الضخمة. لكل مرتبط $[14]ane$ رابطتان خارج الحلقة *exocyclic* إلى الزئبق (الشكل رقم ٤.٢ أ). ومن المحتمل أيضاً فصل المركب الجمعي ١ : ٢ مثل $[Hg_2([14]aneS_4)Cl_4]$ الذي يتناسق فيه كل مركز زئبقي رباعياً ويرتبط بأسلوب خارج الحلقة إلى ذرتي كبريت من الحلقة الضخمة (الشكل رقم ٤.٢ ب).

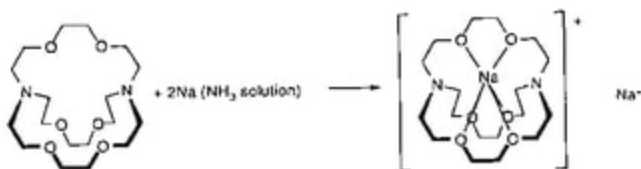


الشكل رقم (٤.٢). تراكب (أ) البوليمر $[Hg_2([14]aneS_4)Cl_4]$ و(ب) $[Hg([14]aneS_4)(H_2O)]^{2+}$.

هناك العديد من التطبيقات الاستثنائية فعلاً لتفاعلات التناسق المباشر للإثيرات التاجية والكريبتاندات. على الرغم من أنه من المألوف الاعتقاد أن للفلزات



القلوية كيمياء كاثيونية بسبب انخفاض طاقة التناين الأولى (٤٩٢ كيلو جول مول⁻¹ بالنسبة للصدوديوم)، ولهذه العناصر طاقات ارتباط إلكترونية مناسبة أيضاً (- ٥٣ كيلو جول مول⁻¹ بالنسبة للصدوديوم). قد تبدو هذه القيمة - ٥٣ كيلو جول مول⁻¹ معتدلة بالفعل لكن يجب مقارنتها بالقيمة -٧٣ كيلو جول مول⁻¹ لتشكيل أيون الهيدريد. ومن المقترح أن الأملاح المحتوية على أيونات مثل ^{٣١}Na⁺ قد تفصل إذا توفرت الأيونات المعاكسة المناسبة. هذه الحالة في الحقيقة كالموضحة في الشكل رقم (٤.٣). إن معالجة محاليل فلزات المجموعة الأولى في الأمونيا أو مذيبيات خاملة أخرى مع الإثريات التاجية أو كريتاندات تؤدي، في حالات مناسبة، إلى تشكيل أملاح القلويد alkalide. إن أملاح القلويد حساسة جداً للهواء والماء لكنها مستقرة نسبياً من نواحي أخرى. وتمتلك المركبات نفسها مظاهر معدنية جميلة.



الشكل رقم (٤.٣). تشكيل أملاح الصوديوم sodide بواسطة تفاعل محلول الصوديوم مع [2.2.2].

إن بنية محاليل فلزات المجموعة الأولى في الأمونيا والمذيبيات المتصلة تابعة للتركيز بدرجة كبيرة جداً، لكنها تحت بعض الظروف تعتبر الأفضل بسبب احتوائها على كاتيونات M^+ متزاوية (ذائبة) وإلكترونات متزاوية. هل من الممكن فصل المركبات

(٣) إن Na^+ هو أيون الصوديوم sodide ion.

التي فيها الأنيون هو الإلكترون ببساطة؟ مرة أخرى الجواب نعم، ويعطى تفاعل السيزيوم مع ١٨-تاج-٦ المركب منضبط الذرات (نقي التركيب) $[Cs(18-crown-6)]_2$. وتكشف بنية الأشعة السينية أن وحدة ساندويتش $[Cs(18-crown-6)]_2$ بمسافات Cs-O طبيعية للكاثيون Cs^+ . إن المركب الكهربي *electride* الذي فيه الأيون المعاكس يكون الإلكترون والصياغة الصحيحة هي $[Cs(18-crown-6)]^+ e^-$.

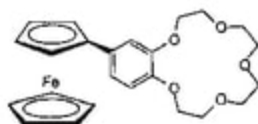
الاستعمال المتصل للكريبتانيدات في تشكيل الأملاح المنفصلة المحتوية على أيونات زينتل Zintl. تشكل أصناف زينتل نموذجياً من تفاعل عناصر المجموعة الأولى مع عناصر المجموعة ١٤ أو ١٥ وتحتوي على أنيونات المجموعة الرئيسة العنقودية. والمثال النموذجي هو Na_3Sb_{11} المعدني الذي يبدو صلباً، وتسمح المعالجة مع الكريبتاند $[2.2.2]$ بفصل الملح المنفصل $[Na((2.2.2))_3][Sb_{11}]$ (الشكل رقم ٤.٤).



الشكل رقم (٤.٤). أنيون $[Sb_{11}]^{3-}$ الموجود في $[Na((2.2.2))_3][Sb_{11}]$.

إن العديد من تطبيقات المرتبطات الحلقية الضخمة تعتمد على التفاعلات التناسقية المباشرة. وتتضمن الأمثلة تصميم المرتبطات للاستخلاص الانتقائي لإزالة الأيونات الفلزية الخاصة وتطوير الحساسات للأيونات الفلزية النوعية. في حالة الاستخلاص، المنهج العادي هو معالجة المحلول المائي المحتوي على الأيون الفلزّي

موضع لأهمية مخلوطاً بأيونات فلزية أخرى مع محلول المرتبط في طور لا مائي. على أمل ، أن ترابط الأيون الفلزي انتقائياً إلى المرتبط سيحدث وأن الفلز المهم سوف يستخلص انتقائياً إلى الطور اللامائي. ويسمح الاستخلاص الخلفي التالي إلى الطور المائي ، عادة بواسطة التغيير في الأس الهيدروجيني pH أو تركيز أيون الهاليد للطور المائي ، بفصل الفلز. يمكن أن ينجز الكشف عن أيونات المجموعة الأولى إذا كان الإثير الناتج يحمل مجموعة وظيفية أخرى التي تسجل التغيير عبر الانتقال من المرتبط الحر إلى المتراكب. إن المثال النموذجي للمرتبط المصمم كحساس يرى في 4.2 ؛ والفروسين ferrocene في هذا المرتبط يُظهر انحلالاً (تداوياً) جيداً وعملية اختزال وأكسدة عكسية Fe(III)/Fe(II). وتتوقع عملية الاختزال والأكسدة ذلك التغيير على ترابط الكاتيون إلى الإثير الناتج.



(4.2)

(٤.٢) تشييد معياري- تفاعلات موجهة الفلز

Template Synthesis – Metal-Directed Reactions

لقد رأينا في المقطع رقم (٣.١) أن إحدى المشكلات في تشييد الحلقات الضخمة كانت تحكم الشكل في جلب طرفي السلسلة معاً في خطوة التحلق النهائية. إن التأثير المعياري^(٤) هو الاستراتيجية كثيرة الاستعمال التي تراوغ هذه المشكلات. جوهرياً،

(٤) اكتشاف التأثير المعياري في السبتيات وتم استعماله بتوسيع لتشييد المتراكبات الحلقية الضخمة منذ ذلك الوقت.

تتضمن الطريقة إدماج ذرات مانحة إضافية في السلسلة وتنفيذ تفاعل التحلق في وجود الأيون الفلزّي الذي يستطيع أن يتناسق إلى هذه. الفكرة هي أن الأيون الفلزّي سيتناسق إلى الذرات المانحة والوسيطات المتنوعة المنظمة سابقاً في الشكل المطلوب لإعطاء المنتجات الحلقية المطلوبة. هذا مبين تخطيطياً في الشكل رقم (٤.٥) والمثال الخاص مقدم في الشكل رقم (٣.٩).



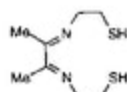
الشكل رقم (٤.٤). منظر تخطيطي خطوة التحلق المشتركة في تشييد حلقة ضخمة معيارياً. تُمثل الدوائر الممتلئة والمفتوحة مجموعات وظيفية فعالة بشكل متبادل (تبادلياً) والمربعات هي الذرات المانحة الإضافية. تروابط الفلز إلى الذرات المانحة قبل تنظيم المرتبط في الشكل المطلوب للتحلق.

قد تتضمن التفاعلات المعيارية أي عدد من التفاعلات، على الرغم من أن تفاعلات التحلق المحتملة [1+1] أو [2+2] هي الأكثر شيوعاً. وإنها توجد في أغلب الأحيان في الأمر الذي يظل فيها الأيون الفلزّي متناسقاً إلى الحلقة الضخمة والذي يتم الحصول فيها على متراكب الفلز مباشرة (على الرغم من أن هذه ليست هي الحالة في التفاعل الموجود في الشكل رقم ٣.٩).

ومقدم في الشكل رقم (٤.٦) تفاعل من أول التفاعلات المعيارية المتعمدة (المدروسة)، ويصلح هذا لإيضاح عدد من المميزات المهمة. أولاً: يبقى الأيون الفلزّي متناسقاً وتحصل على متراكب النيكل الثنائي من الحلقة الضخمة N_2S_2 . ثانياً: تفاعلات تشكيل الحلقة تكون مشابهة عادة لتلك المستعملة في تشييدات خالية من

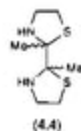
الفلز - يتم تبني استراتيجية الإلكتروفيل - النيوكليوفيل في هذه الحالة. ثالثاً: وفي هذه الحالة المهمة جداً من غير الممكن إجراء هذا التفاعل في غياب الأيون الفلزي كما لا يمكن فصل المتفاعل المطلوب 4.3^(٥). وتؤدي المحاولات للحصول على 4.3 من تفاعل ثنائي الأستيل biacetyl (MeCOCOMe) مع $H_2NCH_2CH_2SH$ إلى تشكيل البوليمرات والنوع الحلقي 4.4^(٦). مع ذلك، إذا تفاعل ثنائي الأستيل مع متراكب النيكل الثنائي من $H_2NCH_2CH_2SH$ ، أو تفاعل أملاح النيكل الثنائي مع منتج التحلق 4.4، فإنه يتم الحصول مباشرة على متراكب النيكل الثنائي 4.3. وهذا يؤكد نقطة مهمة جداً - من الممكن استعمال التفاعلات المعيارية عندما تكون البوادر العضوية نفسها غير مستقرة أو عندما لا يمكن تحضير المرتبط الحلقي الضخم الخالي من الفلز.

(٥)

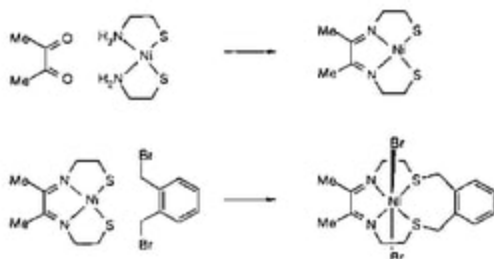


(4.3)

(٦)



(4.4)



الشكل رقم (٤.٦). تشيد معياري لمركب النيكل الثنائي الحلقي الضخم.

يلعب الأيون الفلزّي عدداً من الأدوار في التفاعل أعلاه. إن استقرار الوسيط اللاحلقي 4.3 يُنجز بعدد من الطرق. كمرتبط حر، فإن 4.3 يمتلك ثيول *thiol* نيوكليوفيلي ومجموعات الإيمين^(٧) الإلكتروفيلي ويظهر التحلق بهجوم الثيول على كربون الإيمين لإعطاء 4.4. وتقل نيوكليوفيلية الثيولات عندما تتناسق 4.3 إلى النيكل الثنائي لأنها ترتبط إلى المركز موجب الشحنة، وتكون الثيولات مقيدة (محصورة) إلى حد أنها لا تستطيع الاقتراب من الإيمين، ويُحدث الإيمين إلكتروفيلية أقل بالمنح الحلقي للكثافة الإلكترونية d - إلى المدارات π ^(٨). والفلز أيضاً ينظم سابقاً مجموعتين من الثيولات لكي توجه بشكل صحيح للتفاعل مع ١، ٢- بس (بروموميثيل) بنزين 1,2- bis(bromomethyl)benzene الإلكتروفيلي لإعطاء المرتبط الحلقي الضخم. إن إحدى أكثر التأثيرات البارعة للأيون الفلزّي هي تخفيض الفعالية⁻ ومن ثم زيادة

(٧) إن الإيمينات تكون إلكتروفيلية. تمتلك مدارات.

(٨) π الفارغة معامل أكبر عند الكربون وهذا هو الموقع المفضل للهجوم. عند التناسق إلى أيون فلزي انتقالي غني بالإلكترونات، فإن المنح الحلقي للإلكترونات يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية داخل تلك المدارات ويكون الهجوم النيوكليوفيلي مكروه. والنتيجة هي أن الإيمينات تكون مستقرة جداً في أغلب الأحيان حين تتناسق إلى الأيون الفلزّي.

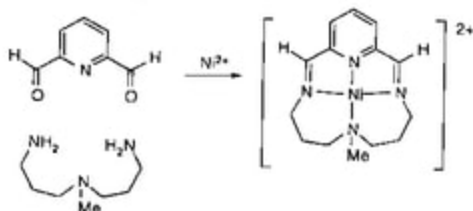
الانتقائية - لمجموعات الثيولات. وهكذا، بالرغم من أن تفاعل التحلق أبطأ أساساً من التفاعلات المؤدية إلى 4.4، إلا أن الانتقائية للمنتج الحلقي الضخم عالية جداً.

إن مزايا التفاعلات المعيارية واضحة (محاصيل جيدة، الحصول على المتراكبات الفلزية مباشرة، ظروف التفاعل معتدلة) لكنه يجب التأكيد بأن هناك عيوباً أيضاً. إن العيب الرئيس هو أن كل الأيونات الفلزية لن تعمل كمعيار للتفاعل المرغوب وأنها في أغلب الأحيان فن غير دقيق نوعاً ما في إيجاد الأيون الفلزي الصحيح. وهذا يؤدي إلى مشكلات واضحة بالفعل إذا كنت مهتماً بمتراكبات الحديد من المرتبط الحلقي الضخم، لكن النيكل فقط يعمل كمعيار. على الرغم من أن تفاعلات التبادل الفلزي محتملة أحياناً، فإنها محكومة عادة برتبة وليمز- إيرفينج Irving-Williams order للاستقرار الذي فيها متراكبات النيكل تكون قريبة من الاستقرار الأقصى. يمكن أن تؤدي الظروف المطلوبة لإزالة الأيونات الفلزية من المتراكبات الحلقيّة الضخمة في أغلب الأحيان إلى تجزئة (تشظية) أنظمة المرتبط الهشة وإنها غير محتملة دائماً لتحويل منتجات معيارية إلى المرتبطات الحرة.

إن العيب الآخر هو أنه ليس من الممكن دائماً التنبؤ بالضبط على ما قد ينتج. في التفاعل في الشكل رقم (٤.٦)، المنتج الحلقي الضخم [1+1] فقط هو المحتمل على أسس فراغية، لكننا رأينا في المقطع ٣.٤ أن تفاعل $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ مع $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ أعطى كميات مختلفة من ١٢-تاج-٤ و ٢٤-تاج-٨ اعتماداً على القاعدة المستعملة. على الرغم من أننا نستطيع الآن أن نعرف هذا كتفاعل معياري، يبدو أن الترميز متأصل في ملائمة حجم الأيون الفلزي إلى التجويف الحلقي الضخم ضعيف نسبياً. إن المثال الرائع جداً على التأثيرات المعيارية في تشييد الإثيرات الناتجة يرى في بلمرة صغيرة (أوليغومرة) الأكسيران (أكسيد الإثيلين) oxirane

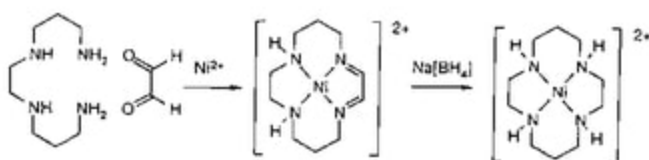
وبتأثيرات المعيارية المتضمنة مجموعة ١ الأيونات الفلززية ، فإنه عادة تكون الحلقة الضخمة الحرة هي المفصلة ، لكن مع تفاعلات معيارية الفلز الانتقالي فإنه وجد في أحوال كثيرة جداً متراكبات الفلز المستقرة المتشكلة تلك. المثال النموذجي هو 4.5 الذي ينتج من تفاعل 4.6 مع $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. إن الحلقة الضخمة في 4.5 هي ثنائية الأنيون بمركزي البورون المشحونين بشحنة ساليه شكلياً.

تتضمن إحدى التفاعلات المعيارية الأكثر شيوعاً تشكيل روابط الإيمين. إن ألدهيدات و كيتونات البيريدين هي مركبات الكربونيل كثيرة الاستعمال في مثل هذه التفاعلات كما لها قدرة على دمج مانح إضافي داخل الحلقة الحلقية الضخمة ويوجد المثال النموذجي للتفاعل المعيارى من هذا النوع في الشكل رقم (٤.٨). يمثل هذا المرتبط واحداً من سلسلة كبيرة جداً تم الحصول عليها من تكثيف معياري 6.٢- ثنائي أستيل البيريدين 2,6-diacetylpyridine أو 6.٢- بيريدين ثنائي كربوكسالدهيد 2,6-pyridinedicarboxaldehyde مع أمينات الصيغة العامة $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m(\text{NR}(\text{CH}_2)_n)_p\text{NH}_2$. تتضمن الدراسة التالية إدماج البيروكس ، الثيوفين أو حلقات الفيوران بدلاً من البيريدين واستعمال الأمينات الثنائي - الفأ ، أوميغا α,ω -diamines متعلق الصلة وظيفياً. وتم الحصول أيضاً على المرتبطات الحلقية الضخمة 2.4 و 2.7 في تفاعلات تستخدم معياريات النيكل الثنائي.



الشكل رقم (٤.٨). تفاعل معياري النيكل الثنائي النموذجي الذي يشكل له رابطتي الإيمين.

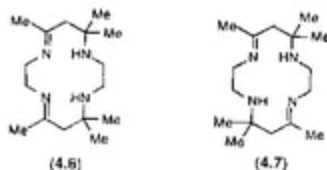
على الرغم من تحضير حلقات التترا آزا الضخمة عادة في تشييدات خالية من الفلز، فإن التحضير الأسهل لـ $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ يكون بالتفاعل المعياري في الشكل رقم (٤.٩). إن اختزال رابطة الإيمين يتم بسهولة وتؤدي المعالجة التالية بوفرة من سيانيد البوتاسيوم إلى إزالة النيكل كـ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ وقد يستخلص السيكلام. ويؤدي الاختزال المعائل ونزع الفلز من مترابك النيكل الثنائي من حلقة كرتيس الضخمة 3.12 Curtis إلى المركب المشيع 2.42.



الشكل رقم (٤.٩). التفاعل المعياري المستخدم في تشييد $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$.

لقد رأينا أن 3.12 قد يحضر في تفاعل خالي من الفلز، لكن يحضر مترابك النيكل الثنائي بشكل أكثر ملاءمة في التفاعل المعياري. ومن الضروري أن يسخن كل ذلك الأرجواني $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{ClO}_4]_2$ في الأستون— إذ يتحول المحلول إلى أصفر وقد يفصل المترابك $[\text{Ni}(4.7)][\text{ClO}_4]_2$ ^(١٠). وإنه لمن الممتع ملاحظة ذلك في عملية الفلز المعياري

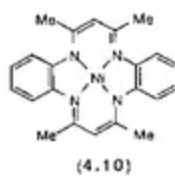
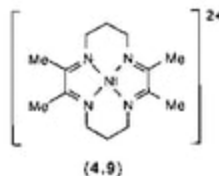
(١٠)



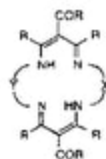
هذه، كل من أملاح $[Ni(4.7)]^{2+}$ والمتماكب $[Ni(4.8)]^{2+}$ المفصولة. يتضمن هذا التفاعل المعيارى الرائع أربعة من جزئيات الأسيتون واثنين من ١، ٢- ثنائي أمينو الإيثان ويمضي خلال تشكيل روابط C-N ، C=N و C-C !

ومن المحتمل لتشكيل أكثر من رابطتين من روابط الإيمين في تكثيف معيارى، أن نشاهد أمثلة نموذجية في 4.9 التي يتم الحصول عليها من تكثيف معيارى النيكل الثنائي لـ ٣.١- بروبان ثنائي أمين كلوريد مع ثنائي أسيتال و 4.10 الذي يحضر في عملية نيكل ثنائي معيارية أخرى، يتضمن هذا الوقت بنتا-٤.٢-دايون و ٢.١-ثنائي أمينو بنزين.

كلا هذين المرتبطين الحلقيين الضخمين أمثلة $[2+2]$ هما نواتج تكثيف وينزع بروتون المرتبط في 4.10 مضاعفاً ليعطي متراكب النيكل المتعادل إجمالاً. إن المرتبط في 4.10 هو واحد من فئة كبيرة من المركبات المعروفة عموماً بحلقات بحر الضخمة^(١١) Jäger - وكثيراً ما تتضمن تلك مجموعات كربونية إضافية.

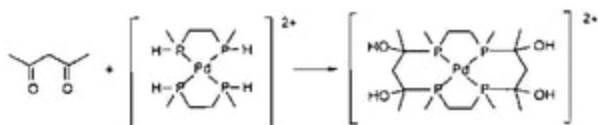


(١١)



التركيب العام لحلقة بحر الضخمة

لا تقتصر التفاعلات المعيارية على مركبات بالمناخات من النتروجين، الأكسجين أو الكبريت، والتمديدات الأخيرة من الطريقة أتاحت التشديد لمتراكبات حلقة ضخمة من الفسفور المانح (الشكل رقم ٤.١٠). ويلاحظ في هذه الحالة، أنه لا يحدث إزالة الماء للرابطة المماثلة المضاعفة للأمين.



الشكل رقم (٤.١٠). التفاعل المعيارى لمتراكب البالاديوم بمرتبطة حلقي ضم P_4 .

(٤.٣) أنواع التأثيرات المعيارية

Types of Template Effect

لقد تم وصف نوعين مختلفين من التأثير المعيارى. الأول: تأثير معيارى حركى *kinetic template effect*. وفيه يلعب الفلز أساساً الدور الذى خصصناه أعلاه. إن وظيفة الفلز هي التحكم في الكيمياء الفراغية في الوسيطات وذلك التحلق يكون المسار المفضل. والمفهوم ضمناً في التأثير المعيارى الحركى هو أن الحلقة الضخمة المهمة لن تتشكل من نفس المتفاعلات في غياب المعيار. والتفاعل الموجود في الشكل رقم (٤.٦) هو المثال للتأثير المعيارى الحركى.

النوع الثانى: وهو للتأثير المعيارى الذى تم وصفه معروف بالتأثير المعيارى الترمودينامى *thermodynamic template effect*. وفي تفاعل هذا النوع، يتشكل الناتج الحلقي الضخم سويماً مع النوع الآخر في غياب الأيون الفلزى المعيارى. ووظيفة الأيون الفلزى هي التناسق إلى الحلقة الضخمة، ولإزالتها من مخلوط الاتزان. وتشكيل

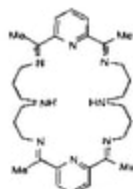
متراكب النيكل الثنائي من حلقة كيرتيس الضخمة هو المثال للتأثير المعياري الثرموديناميكي، كما شاهدنا في الفصل الثالث أنه يمكن الحصول على الحلقة الضخمة الحرة في تفاعل خالٍ من الفلز.

بينما يبدو أن هذين النوعين من التأثيرات المعيارية واضحان جداً من حيث المبدأ، إلا أنه لم يتم دراسة الغالبية من التفاعلات المعيارية بقدر كافٍ من التفصيل للسماح بتصنيف دقيق. إن الاهتمام بالتفاعلات المعيارية تحضيرية أكثر في أغلب الأحيان من الآلية، والدارسات التفصيلية عن الآلية لثل هذه التفاعلات قليلة ومتباعدة.

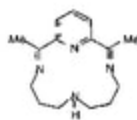
(٤.٤) تأثيرات حجم الفجوة

Hole-Size Effects

لقد رأينا تأثير الأيون الفلزي على توزيع الناتج في تشكيل الإثيرات الناجية من الأكسيران oxirane. في هذا المقطع ننظر في تأثير حجم الفجوة التي تتضمن أيونات فلزات انتقالية. تنشأ بعض الأمثلة من اختيار النواتج [1+1]، [2+2] أو [n+n] في التفاعلات النوع المقدم في الشكل رقم (٤.٨). كما أن تكثيف ٦.٢ - ثنائي أستيل البيريدين مع $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$ في وجود أملاح النيكل الثنائي ينتج $[Ni(4.11)]^{2+}$ ، ومتراكب الحلقة الضخمة [1+1] ذو الحجم الصحيح تقريباً لأيون



(4.12)

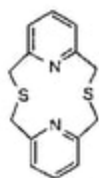


(4.11)

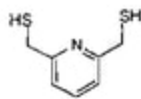
(١٢)

النيكل الثنائي. ويحدث تفاعل مختلف عندما يتم تكثيف نفس المتفاعلات في وجود أملاح الفضة الأحادية. ويعتبر أيون الفضة الأحادي كبيراً جداً بالنسبة للتجويف في الحلقة الضخمة [1+1]، وناتج التفاعل هو مترابط ثنائي الفضة للحلقة الضخمة [2+2]، بالرغم من أن الترشيح أعلاه يبدو مقنعاً، إلا أنه ليس واضحاً حقاً لماذا تشكلت الحلقة الضخمة [2+2]، كأيون الفضة وهو صغير جداً بالفعل بالنسبة لتجويف 4.12، ويؤدي هذا إلى تشكيل مترابط ثنائي التوى.

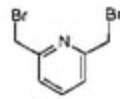
لقد تم دراسة أكثر هذه الأنظمة، وأصبحت أقل توقعاً. فقد يتوقع إنتاج النظام الحلقي الضخم [2+2] عند تكثيف 6.2- ثنائي أسيتيل البيريدن مع $H_2NCH_2CHOCH_2NH_2$ في وجود المنجنيز الثنائي؛ ومع ذلك، ناتج التفاعل هو مترابط رباعي المنجنيز من المترابط 2.40 الحلقي الضخم [4+4].



(4.13)



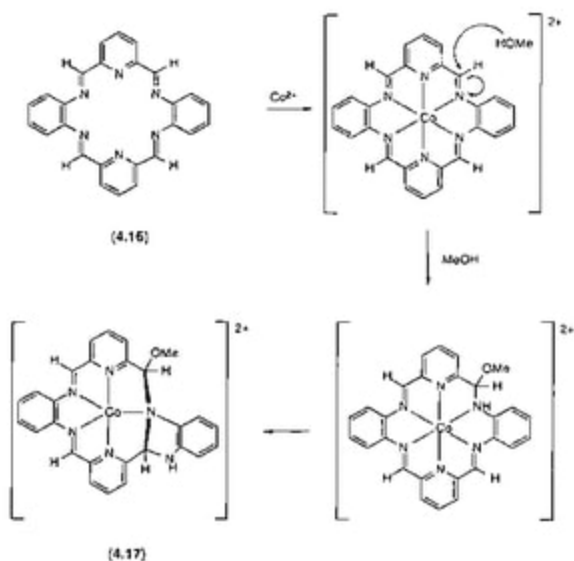
(4.14)



(4.15)

لاحظنا في الفصل الثاني أنه لم يكن ممكناً تحديد حجم فجوة بدون لبس للمترابط الحلقي الضخم. وأنه يجدر التأكيد على هذه النقطة مرة ثانية. في اختيار الأيون المعياري للتفاعل المرغوب، ويبدو منطقياً لاختيار أيون الفلز ذي الحجم الصحيح بالنسبة لتجويف الحلقة الضخمة الجديدة. فمن المتوقع أن يكون المترابط الحلقي الضخم ذو الأئسي عشر عضواً 4.13 صغيراً جداً بالنسبة للنيكل الثنائي على أساس حجم

الفجوة، وسيتوقع أن يعمل أيون الفلز المختلف كمعيار. ومع ذلك، يمضي تكثيف معياري 4.14 و 4.15 يبر في وجود أملاح النيكل الثنائي. يكمن التفسير في قدرة الحلقة الضخمة المرنّة لتبني الشكل المطوي في المتراكب $[Ni(4.13)Br_2]$ ، الذي تشغل فيه ذرنا بروم المرتبط مواقع سيس *cis*.

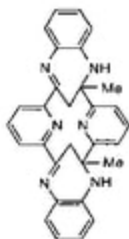


الشكل رقم (٤.١١). إعادة الترتيب التدراماتيكي الذي يحدث عند معالجة 4.16 بأملح الكوبالت الثاني. والقوة الدافعة هي تشكيل التحويّف الحلقي الضخم الذي يستطيع أن يستوعب الكوبالت الثاني.

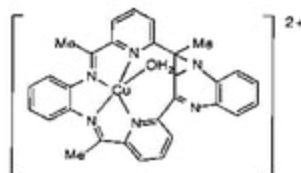
إحدى السمات الأكثر إثارة للكيمياء الحلقية الضخمة هي قدرة المرتبطات للخضوع لإعادة ترتيب أساسي لتعطي تجاوب رابطة الفلز المثالية. العديد من الأمثلة عن

إعادة الترتيب هذه معروفة ، لكن تم دراسة تلك التي تتضمن تكثيف الأمينات الثنائية في الوضعين ألفا ، أوميغا-0,00 مع مركبات ثنائية الكربونيل جيداً بشكل دقيق. وتم تحضير المرتبط 4.16 الحلقي الضخم [2+2] الثماني عشر عضواً في تكثيف بدون- فلز من ٦.٢- بيريدين ثنائي كربوكسي ألدهيد مع ٢.١- ثنائي أمينو بنزين. إن التجويف كبير جداً بالنسبة لأيون فلز الصف الأول الانتقالي ويؤدي التفاعل مع أملاح الكوبالت الثنائي في الميثانول إلى تقلص الحلقة لإعطاء 4.17. يؤدي إضافة الميثانول إلى تشويه استوائية المرتبط ، لكن ليس هذا كافياً لتحسين التجويف بالنسبة إلى أيون الكوبالت الثنائي ، وتتضمن الخطوة الثانية حدوث هجوم داخل الجزيء للأمين على الإيمين لإنتاج الحلقة الضخمة الأصغر حلقة الخمسة عشر عضواً (الشكل رقم 4.١١).

أحياناً يكون إعادة الترتيب عنيفاً جداً بحيث يكون من الصعب معرفة المكونات الهيكلية الأصلية في الناتج! فعندما يتفاعل ٦.٢- ثنائي أستيل بيريدين (بدلاً من ٦.٢- بيريدين ثنائي كربوكسي ألدهيد) مع ٢.١- ثنائي أمينو بنزين ، فإن الناتج هو 4.18 بدلاً من النظير 4.16 بمجموعات المثيل. ويعتقد بأن هذه كانت نتيجة التفاعلات الفراغية بين مجموعات المثيل وبرتونات الغنيل في الوضع أورثو. وتؤدي معالجة 4.18 بأملاح النحاس الثنائي إلى 4.19 الذي يحتوي الحلقة الحلقية الضخمة من خمسة عشر عضواً.

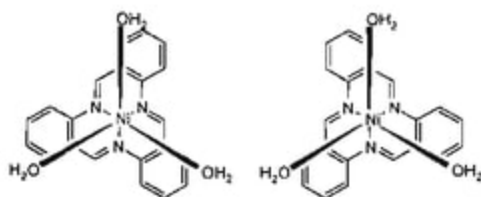
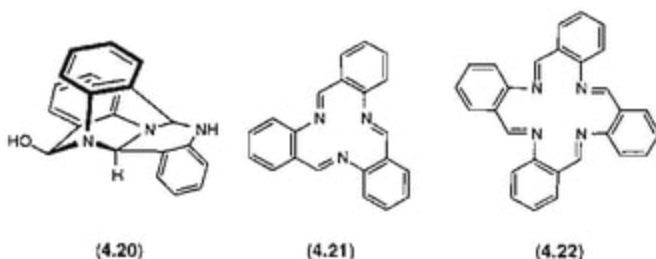


(4.18)



(4.19)

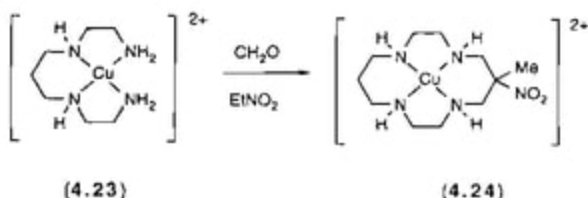
ويجب أن يتبين من هذه المناقشة أن العديد من تفاعلات حلقات الإيمين الضخمة عكسية إلى حد ما. وبهذا يقترح بأنه يجب أن يكون من المحتمل أيضاً لتحوّل بين الحلقات الضخمة [1+1] و[2+2] بالمعالجة بأيون الفلز المناسب. مرة أخرى، تظهر درجة كبيرة من الدقة في هذه التفاعلات. المركب 4.20 هو ثلاثي الجزئيات trimer حلقي لـ ٢- أمينونزالدهيد. وحين يتفاعل مع أملاح النيكل الثنائي يترتب ثابته ليعطي مترابكات النيكل الثنائي من ثلاثي الجزئيات الحلقي 4.21 ورباعي الجزئيات 4.22.



الشكل رقم (٤، ١٢). الإناثيومران (التماران) للكاتبون $[Ni(4.21)(H_2O)]^{2+}$.

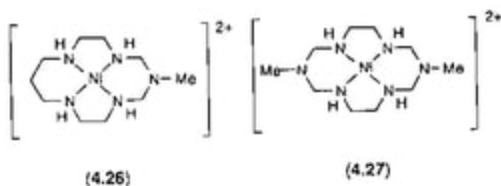
يتصرف رباعي الجزئيات 4.21 كالتظير الصلب لثلاثي أزازسيكلونان ويشكل المترابكات التي فيها يحتل المواقع الوجهييه في ثماني الأوجه. يعتبر المترابك $[Ni(4.21)(H_2O)]^{2+}$

٤.24. aci للنيترورإيثان أو أنيونه على 4.25 إلى 4.24.



الشكل رقم (٤.١٣). التشيد المعياري لتراكب حلقي ضخم شبه السيكلام.

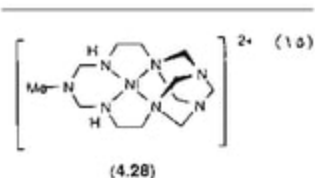
ويقترح تشكيل الحلقة الضخمة شبيهة السيكلام أن هذا الطريق التشيدي قد يكون مفيداً إلى حد ما ويعرف العديد من الأمثلة ذات الصلة. وأنه ليس ضرورياً لاستعمال النيتروإيثان كنيوكليوفيل وتفاعل شبيه النيكل الثنائي 4.23 مع الفورمالدهيد والميثيل أمين يعطي 4.26، وهو ممكن حتى للبدء بالمتراكبات الأسهل الكثيرة وتفاعل $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ مع الفورمالدهيد والميثيل أمين يعطي 4.27.

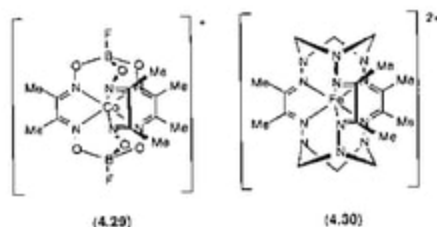


the aci form of nitroethane

هذه التفاعلات ليست بسيطة وليس من الممكن دائماً عمل تنبؤات معقولة لنواتجها. والمثال الجيد على هذا هو تشكيل $4.28^{(15)}$ من تفاعل ٢.١-ثنائي امينوايثان مع الفورمالدهيد والأمونيا في وجود أملاح النيكل الثنائي!

إن الاستعمال الأساسي لمثل هذه التفاعلات هو تحضير مترابكات الفلزات الانتقالية من مرتبطات تكبسل (تغليف). ولقد رأينا سابقاً أنه تم الحصول على المترابك 4.25 من تفاعل مرتبطين ثنائي ميثيل جليوكسيماتو dimethylglyoximate التناسقين مع BF_3 في 4.26. وإذا تم إجراء نفس التفاعل مع $[Co(Hdmg)_3]$ (حيث: $H_2dmg = HON=C(Me)C(Me)=N(OH)$)، فإن الناتج هو مترابك الكوبالت الثنائي 4.29 الذي يكون فيه أيون الفلز محصوراً داخل مرتبط التكبسل الجديد. يُرى التفاعل المتصل بين مترابك الحديد الثنائي $[Fe(H_2NN=C(Me)C(Me)=NNH_2)_2]^{2+}$ (ثنائي هيدرازون bishydrazone لثنائي الأستيل) والفورمالدهيد ليعطي 4.30. يسير التفاعل بتشكيل الإيمين متبوعاً بهجوم نيوكليوفيلي من قبل مجموعة الأمينو المجاورة. تنظم الأيونات الفلزية سابقاً المرتبطات لكي يتشكل المرتبط الكبسولي ثلاثي الأبعاد بمحصول جيد. والنتيجة الطبيعية هي أن أيون الفلز محصور داخل المرتبط.

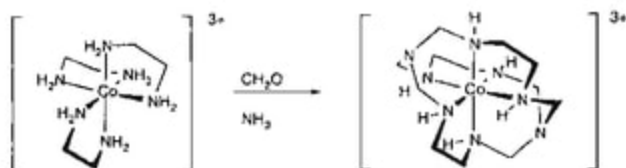




يُعرف الأمثلة العديدة لمثل هذا التكتيف، لكن ربما الأكثر دهشة هي تلك الموصوفة من قبل سارجيزون Sargeson وزملائه. في المثال النموذجي، يتفاعل المترابك $[Co(en)]^{3+}$ مع الفورمالدهيد والأمونيا ليعطي 4.31 (الشكل رقم ٤.١٤). ونواتج 4.31 هو - شكلياً - ناتج تفاعل أيون الكوبالت الثلاثي، ثلاث جزيئات من ٢.١ - ثنائي أمينوايثان، جزيئين من الأمونيا وست جزيئات من الفورمالدهيد. ومرتبطة التكتيل الذي يتشكل معروف بـ *sepulchrate*، والمخاضيل جيدة جداً. هذا التفاعل رائع لأنه يؤكده ستة مراكز فراغية جديدة (واحد عند كل ذرة نتروجين للمرتبط ٢.١ - ثنائي أمينوايثان). إذا استعمل Δ - $^{(17)}$ أو Λ - $[Co(en)]^{2+}$ النقي [نانتيمورياً في تلك التفاعلات، فإنه سيتم الحصول على المتعكبات الفراغية الثنائي الوحيد 4.31. ولقد تم توضيح الأصول الميكانيكية لهذه النوعية الفراغية الرائعة، على الرغم من عدم تقديمها هنا بالتفصيل، ويتبع من سلسلة التفاعلات المحكمة من الفلز التي تتضمن التشكيل والتفاعل اللاحق للإيمينات والأمينولات $^{(17)}$ aminols.

(١٦) تستعمل Δ و Λ لوصف الترتيب المطلق للمركبات اللا عضوية وتقابل اتجاهات اليد اليمنى أو اليسرى لمترابكات ثلاثية (مخيلية).

(١٧) لأمينول هو الشكل الحماط بجزيئات الماء للإيمين $R_2C(OH)NH_2$.



(4.31)

الشكل رقم (٤، ١٤). يعطي تكييف $[Co(en)_3]^{3+}$ مع الفورمالدهيد والأمونيا متراكب الكوبالت الثلاثي للمرتبط *sepulchrate*.

وتحدث التفاعلات المماثلة عندما تستبدل الأمونيا بنيتروإيثان في التفاعل أعلاه ويتم الحصول على متراكب الكوبالت الثلاثي 4.32^(١٨). وصفت هذه المرتبطات مثل ساركوفاجينات *sarcophagines* والمثال النوعي في 4.32 هو ثنائي نيتروساركوفاجين *dintrosarcophagine*. لهذه المتراكبات كيمياء غنية وقد تحضر تشكيلة واسعة من المركبات بالتحويلات القياسية للمستبدلات. فمثلاً، قد يختزل 4.32 إلى مركب ثنائي أمينو 4.33، والذي بدوره، قد تحدث له دستزة *diazotized* ويتحول إلى المركب ثنائي الكلور 4.34. على الرغم من القيمة التشبيدية العظيمة لهذه التفاعلات، فإنه لا تحدث



(١٨)

(4.32) X = NO₂(4.33) X = NH₂

(4.34) X = Cl

بكل المراكز الفلزية ثمانية الأوجه ويكون من الصعب جداً إزالة الفلز من المتراكب لإعطاء المرتبط الحر.

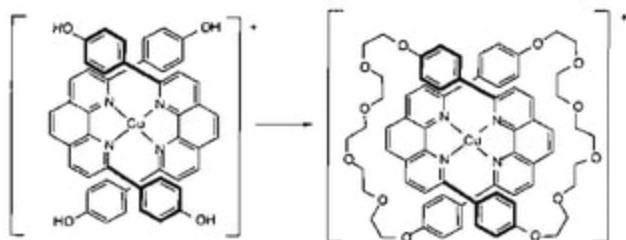
(٤.٦) سلاسل (كاتينانات)

Catenanes

يوضح المثال الأخير للتأثير المعياري أناقة الطريقة والدرجة العالية للتحكم اللذين قد يُبدلان. السلسلة (الكاتينة) catenane هي الجزئية الذي فيه حلقتان أو أكثر ترتبط بحلقة بأسلوب يشبه سلسلة زهرة الربيع (أو اللؤلؤ). والمشكلة في تشييد مثل هذه الجزئيات بالطرق التقليدية ترجع إلى تحكم البيئة الذي ناقشناه في الفصل السابق. ولكي يتم تشكيل السلسلة (الكاتينة) بدلاً من اثنين منفصلين، غير مرتبطين، سيكون من الضروري أن يكون للحلقات حالة وسيطة التي تشكل فيها إحدى الحلقات وتخيظ بادرة السلسلة المفتوح الثانية خلال هذه الحلقة. ويسمى إعادة الترتيب هذا *روتاكسان* *rotaxane*.

لقد تم تطوير طرق رائعة جداً لتشييد السلاسل (الكاتينانات)، لكن الأكثر نجاحاً تتضمن استعمال معيار النحاس الأحادي. إن متراكب الفلز رباعي الأوجه المحتوي على اثنين من المرتبطات ثنائية السن هو المفتاح إلى التشييد. إذا كان للاثنين من المرتبطات ثنائية السن وظيفة تفاعلية يمكن أن تتفاعل مع كاشف آخر لإعطاء الحلقة الضخمة فإنه يجب أن يكون من المحتمل لاختيار المرتبط ثنائي السن الصحيح والكاشف الصحيح إلى حد أن يكون طرفي المرتبط نفسه مرتبطين سوياً. ويؤدي هذا إلى سلسلة الفلز المتناسقة المسماة كاتينات *catenate*. ولقد تم تطوير هذا المنهج من قبل سوافاج Sauvage وزملائه وهو موضح في الشكل رقم (٤.١٥).

عندما تؤخذ مجموعة الكواشف الصحيحة ، فإن محاصيل السلسلة (الكاتينية) catenane قد تكون عالية جداً. إذاً من المحتمل أيضاً إزالة أيون الفلز من السلسلة بالتفاعل مع السيانيد لترك السلسلة^(١٩) (الكاتينات) catenane المرتبطة بحلقة خالية من الفلز (أو كاتيناند catenand).



الشكل رقم (٤.١٥). تشبيد الكاتينات (السلسلة) catenane. يربط الفلز ثنائي(الفينول) لكي يتفاعل مع مؤدياً إلى تشكيل حلقتين مرتبطتين بحلقة $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_4\text{CH}_2$

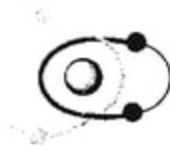
الناتج في الشكل رقم (٤.١٥) يسمى ٢-كاتينان 2-catenane لأنه يحتوي على حلقتين مرتبطتين بحلقة. إن تطور هذه الاستراتيجية يسمح بتشبيد ٣-كاتينان 3-

(١٩)



Catenand

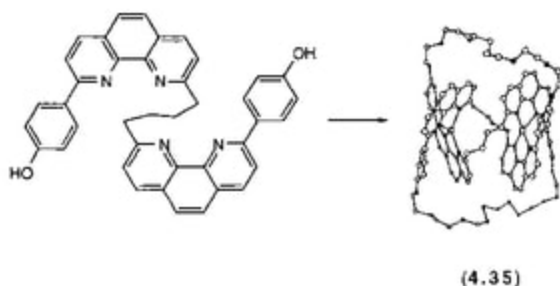
كاتيناند



Catenane

كاتينات

catenane ومشابهات أعلى. ربما الامتداد الأكثر روعة لهذه الطريقة التشبيدية يُرى في تشبيد عقد جزئية حول معيار الفلز الانتقالي. الناتج 4.35 في الشكل رقم (٤.١٦) يكون عقد ثلاثية الوريقات ^(٢٠) trefoil knot وإتباع التشبيد من التوجيه الصحيح للمربط حول مركزي النحاس لكي يتفاعل مع ثنائي (إلكتروفيل) مؤدياً إلى المعقودة بدلاً من أي كاتيناند catenanted محتتمل أو نواتج حلقية ضخمة. والمناقشة الإضافية لهذه التفاعلات تكون وراء نطاق هذا الكتاب.



الشكل رقم (٤.١٦). تشكيل متراكب عقد ثلاثي الوريقات من تفاعل مرتبط ثنائي السوى مفتوح السلسلة مع النحاس الأحادي متبوعاً بـ $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_6\text{CH}_2$.

(٢٠)



A trefoil knot

عقدة ثلاثية الوريقات

الاعتبارات الديناميكية الحرارية والحركية

Thermodynamic and kinetic Considerations

(٥.١) تأثير الحلقة الضخمة

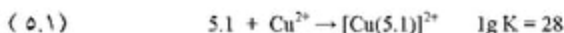
The Macrocyclic Effect

إن التراكبات مع المرتبطات متعددة السن^(١) تكون أكثر استقراراً من تلك المحتوية على نفس عدد المرتبطات أحادية السن المكافئة. إنه امتداد واضح ليسأل ما إذا كانت المرتبطات الحلقية تعطي تراكبات أكثر استقراراً من مرتبطات السلسلة المفتوحة المناظرة. هذه بالفعل الحالة، وتوصف الظاهرة كالتأثير الحلقي الضخم. كما يعتمد العديد من تطبيقات المرتبطات الحلقية الضخمة على تأثير الحلقة الضخمة هذا وسوف نخصص في هذا الفصل الأصول ونتائج هذه الاستقرارية الإضافية.

(١) يعرض تأثير المحلية أن التراكبات بمرتبطات متعددة السن تكون أكثر استقراراً من تلك بعدد مكافئ لمرتبطات أحادية السن مشابهة. هذه الملاحظة البسيطة على ما يبدو تكون معقدة عندما تدرك أن أعداد K تختلف بين التخاليف والمرتبطات أحادية السن.

(٥.٢) تكيميم تأثير الحلقة الضخمة**Quantification of the Macrocyclic Effect**

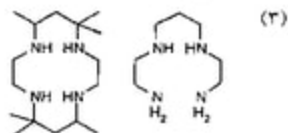
أول ما حُدد تأثير الحلقة الضخمة^(١) كان لمركب النحاس الثنائي من المرتبط 5.1 (المعادلة رقم ٥.١) الذي وجد أنه أكثر استقراراً بـ ١٠^٤ مرة من المترابك المناظر مع رباعي الأمين مفتوح السلسلة 5.2.



لقد لوحظ أيضاً في هذه الدراسة المبكرة أن سرعة تناسق 5.1^(٢) كانت أبطأ كثيراً جداً (١٠^{-٣} - ١٠^{-٤} مرة) من ذلك لـ 5.2. وأثبتت هذه الملاحظة لكي تكون عامة، أن المركبات الحلقية الضخمة بشكل ثابت تقريباً أكثر استقراراً من تلك المرتبطات مفتوحة السلسلة المكافئة. على أية حال، يصبح التأثير تافهاً مع الحلقات المرنة الكبيرة جداً المحتوية على ذرات مالحمة.

قبل أن نناقش أصول التأثير الحلقى الضخم بالتفصيل، يجب أن نؤكد الصعوبات التجريبية التي تم مصادفتها في مثل هذه الدراسات. وقد تستغرق أنظمة

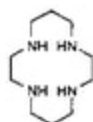
(٢) يوضح تأثير الحلقى الضخمة أن المترابكات المرتبطات حلقية ضخمة أكثر استقراراً من تلك المرتبطات السلسلة المفتوحة المكافئة.



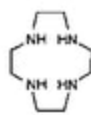
(5.1)

(5.2)

التفاعل أياماً أو أسابيعاً للوصول إلى الاتزان ، دفع الطرق الحرارية (الكالوريمترية) calorimetric إلى حدودها. مع بعض الأيونات الفلزية ، قد يوجد صنف محلول مختلف اختلافاً في عدد التناسق و/أو حالة المغزلية. تكمن المشكلة الأخرى في المقارنة مع "مرتبطات السلسلة المفتوحة المكافئة". بوضوح يجب أن تكون الذرات المانحة هي نفسها في النوع الحلقي الضخم والسلسلة المفتوحة - ستكون مقارنة مانحات الأكسجين مع مانحات الفوسفور عديمة الجدوى. مع ذلك ، تحتاج أكثر عدد من النقاط غير الملحوظة أيضاً لتكون معنونة بخصوص طبيعة المجموعات الفاصلة بين الذرات المانحة. بينما 5.2 يكون النموذج الجيد المحتمل لـ 5.1 أو السيكلام ، و 5.3 سيمثل السيكلين ، فهل 5.4 ، 5.5 أو 5.6 سيكون هو الأفضل بالنسبة إلى $[15]aneN_4$ ؟ إذا مثلنا نمط مجموعات الميثيلين ضمن $[15]aneN_4$ كـ 2333 ، من ثم 5.4 يقدم المجموعة 233 ، 5.5 مجموعة 323 و 5.6 مجموعة 333.



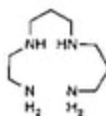
cyclam



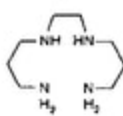
cyclen



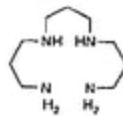
(5.3)



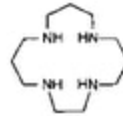
(5.4)



(5.5)



(5.6)



$[15]aneN_4$

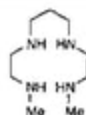
علاوة على ذلك، فإنه من المعقول لمقارنة السيكلام بأربعة أمينات ثانوية، إلى 5.1 بمجموعتين أمينو أولية ومجموعتين أمينو ثانوي، أو هل سيكون 5.7^(١) هو النموذج الأفضل؟ في المناقشة التفصيلية التالية، سوف تناقش حلقات الرباعي أزا الضخمة، لكن تطبيق البراهين العامة على حد سواء إلى الأنظمة المائحة الأخرى.

(٥.٣) أصل تأثير الحلقة الضخمة

The Origin of the Macrocyclic Effect

من المغربي جداً الاقتراح بأن للتأثيرات المحلية والحلقة الضخمة أصل مشترك في مصطلح الأنترودية (درجة التعادل الحراري) entropic. ولكن لسوء الحظ، لم تثبت هذه لتكون الحالة، وبعد مدة طويلة من المناقشة الحادة، اتضح الآن أنه ليس ممكناً لأن تنسب لأصل واحد إلى التأثير الحلقي الضخم. حقاً يأتي أفضل ملخص من بولتي Paoletti الذي ينص على "أن تأثير الحلقة الضخمة ملاحظ تجريبياً لكن تقييمه الكمي الصحيح يكون مهمة صعبة".

وقد ظهر معظم التشويش المبكر لأنه لم تنفذ التقديرات الديناميكية الحرارية تحت ظروف القوة الأيونية أو المذيب المشابه؛ بالفعل، فمن المعروف الآن أن تأثيرات التناوب تكون حرجة وبأن - على سبيل المثال - الاختلافات بين 9:1 و 9.5:0.5 MeOH:H₂O لها تأثيرات حرجة على البارامترات الديناميكية الحرارية، بالإضافة إلى أن الدراسات المبكرة لمتراكبات النيكل الثنائي مع السيكلام والمرتبطات ذات العلاقة لم



(٢)

(5.7)

تدرك بالكامل بأن المحاليل المائية تحتوي على كل من منخفض المغزلية، الـ $[\text{NiL}]^{2+}$ مربع مستوي، الأصفر، وعالي المغزلية، نوع $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ثنائي الأوجه، الأزرق. تسمح الدراسات المعتمدة على درجات الحرارة بالحصول على قيم ΔS و ΔH ويعرض الجدول رقم (٥.١) بيانات بالنسبة لمترابكات عالية- ومنخفضة المغزلية تشكلت بالنيكل الثنائي مع السيكلام والمرتبط 5.2 عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن.

الجدول رقم (٥.١). البيانات الديناميكية الحرارية لتشكيل مترابكات النيكل الثنائي عند ٢٩٨ كلفن.

المرتبط	منخفض- المغزلية		عالي- المغزلية	
	ΔH /kJ mol ⁻¹	TAS /kJ mol ⁻¹	ΔH /kJ mol ⁻¹	TAS /kJ mol ⁻¹
cyclam	-77.2	49.3	-100.8	24.3
5.2	-66.1	21.7	-80.3	10.9

تُظهر البيانات أن كل من الأنثروبوية والتأثيرات الأنتالبية يساهمان في التأثير الحلقي الضخم (بمعنى آخر: أن ΔG لتشكيل المترابك الحلقي يكون أكثر سلبية من المترابك مع ٥.٢).

الجدول رقم (٥.٢). البيانات الديناميكية الحرارية (٢٩٨ كلفن) لمترابكات $[\text{CuL}]^{2+}$ مع مرتبطات مانحة N_4 .

المرتبط	lg K	ΔH /kJ mol ⁻¹	TAS /kJ mol ⁻¹
cyclen	24.8	-95.0	46.5
[13]aneN ₄	29.1	-166.0	107.1
cyclam	27.2	-155.2	135.6
[15]aneN ₄	24.4	-139.2	110.9
[16]aneN ₄	20.9	-119.3	83.7

(٥)

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &= -RT \ln K \\ \frac{d(\ln K)}{dT} &= -\frac{\Delta H}{RT^2} \end{aligned}$$

تابع الجدول رقم (٥.٢).

المرتبط	lg K	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	TAS / kJ mol^{-1}
5.3 ^(١)	20.2	-115.3	90.4
5.2	23.9	-136.4	115.9
5.5	21.8	-124.5	108.4
5.6	17.3	-98.8	81.6
5.8	20.9	-119.3	89.3
5.7	21.89	-124.9	108.4
5.9	18.50	-105.6	93.1
5.10	14.62	-83.4	62.3

ربما يفحص أيضاً دور المركب النموذجي وحجم الحلقة. يقدم الجدول رقم (٥.٢) البيانات لمترابكات النحاس الثنائي مع سلسلة من مرتبطات الرباعي أزا والمركبات النموذجية.

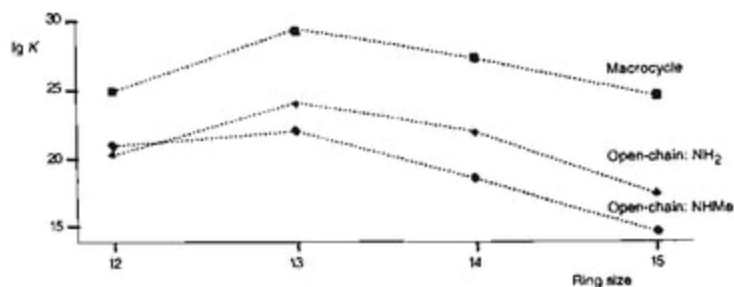
التأثير الأول للملاحظة: هو أنه عند مقارنة المرتبطات الحلقية الضخمة بنظيرتها مفتوحة السلسلة، فإن كل من التأثيرات الأنتالية والأنتروبية تفضل المترابك الحلقية الضخم. أما الثاني: فقد لوحظ تأثير حجم الفجوة بأقصى استقرارية عند

(٦)

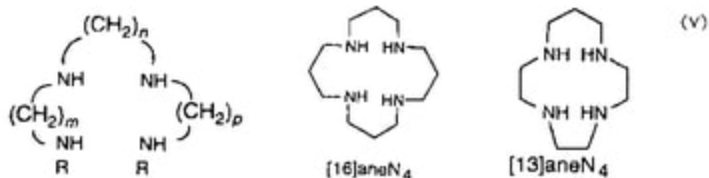
	m	n	p	R
5.3	2	2	2	H
5.2	2	3	2	H
5.5	3	2	3	H
5.6	3	3	3	H
5.8	2	2	2	Me
5.7	2	3	2	Me
5.9	3	2	3	Me
5.10	3	3	3	Me

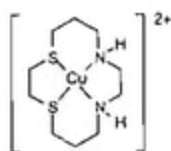
الحلقة المكونة ثلاثة عشر عضواً في $[13]aneN_4$ ^(٧). وأخيراً تتصرف المرتبطات المؤلفة بشكل مختلف بعض الشيء إلى النوع مفتوح السلسلة بمجموعتي أمين NH_2 طرفيتين. مثلما يبين الرسم البياني $lg K$ (الشكل رقم ٥.١)، أن المرتبطات المؤلفة تُقدّم النموذج الأفضل للنوع الحلقي الضخم والاتجاهات الموازية لبعضهم البعض، بينما تميل المرتبطات بمجموعات الأمين NH_2 إلى الالتقاء مع الحلقات الضخمة.

تحدث الاتجاهات المشابهة مع الإثريرات التاجية، حلقات ضخمة مختلطة الذرات الماخحة أو كبريت على مقارنتها بنظيرتها مفتوحة السلسلة، وعلى الرغم من الأهمية النسبية لمساهمات الأنتالبي والأتروبي فإنها متغيرة جداً. والمثالان النمودجيان معطيان في صفحتي ١١٣، ١١٤.

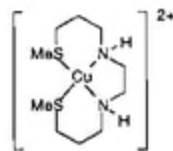


الشكل رقم (٥.١). اتجاهات نوابت الاستقرار لمركبات $[CuL]^{2+}$ كدالة لحجم الحلقة ونوع المرتبط.



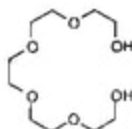


$$\lg K = 15.96$$

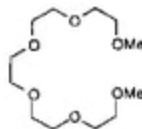


$$\lg K = 11.41$$

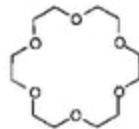
لسلسلة المرتبطات 5.11-5.13 كل الأيونات الفلزية القلوية المتناسقة، وللمتراكبات 1:1 مع أيونات البوتاسيوم قيم $\lg K = 2.05$ ، و 2.27 و 6.05 على التوالي. مرة ثانية، فإن تأثير الحلقة الضخمة فعال، والمتراكب مع المرتبط 5.13 مستقر فيما يتعلق بالمركبات مفتوحة السلسلة المكافئة 5.11 و 5.12. ترتبط أيونات البوتاسيوم في حالة 5.12 و 5.13، ويظهر العامل السائد مصطلح الأنتالبي (الجدول رقم 5.3)، لكن تشير مقارنة البيانات الدينامكية الحرارية لتشكيل متراكبات الصوديوم من 5.12 و 5.13 إلى أن مصطلح الأنتروبي هو السائد! يعتمد التوازن الدقيق بين المصطلحات المختلفة على المذيب المرتبط الخاص قيد الدراسة وتوفر الأيونات للتناسق إلى المراكز الفلزية.



(5.11)



(5.12)

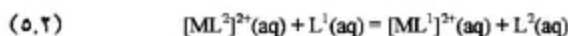


(5.13)

الجدول رقم (٥.٣). البيانات الديناميكية الحرارية لمركبات البوتاسيوم والصوديوم مع المرتبطات S.12

		S.12			S.13		
	lg K	ΔH /kJ mol ⁻¹	TAS /kJ mol ⁻¹	lg K	ΔH /kJ mol ⁻¹	TAS /kJ mol ⁻¹	
Na ⁺	1.0	-38.26	-32.23	4.33	-33.95	-9.21	
K ⁺	2.27	-34.16	-21.18	6.05	-55.29	-20.76	

من الصعب جداً الحصول على فهم نوعي أو كيميائي لأصل تأثير الحلقة الضخمة. ومع ذلك فقد ظهر مصطلح الأثنائي المناسب ليكون كاملاً تقريباً نتيجة التذبذب التفاضلي للمرتبطات مفتوحة السلسلة والحلقية الضخمة. ويمكن أن يظهر تأثير الحلقة الضخمة في الاتزانات 5.2 و 5.3 ، حيث L^1 يكون حلقياً ضخماً و L^2 يكون سلسلة مفتوحة. إذا كان المتراكب الحلقى الضخم أكثر استقراراً، فمن ثم يجب أن يقع التفاعل ناحية اليمين، كما نعرف الحالة للمعادلة رقم (٥.٣). إن هذا المنهج يؤكد أن التأثير ينشأ من الاختلاف في استقرارية المتراكبات مع المرتبطات مفتوحة السلسلة والحلقية الضخمة. وتعلق المعادلة رقم (٥.٢) بتبادل المرتبطات مفتوحة السلسلة بالحلقية الضخمة في المحلول المائي؛ حيث تشير المعادلة رقم (٥.٣) إلى عملية الطور الغازي (افتراضية). إذا كان التذبذب هو السمة السائدة، فمن ثم سوف يختفي المصطلح ΔH المناسب بالنسبة للمعادلة رقم (٥.٢) في الطور الغازي وسوف يقترب مصطلح الأثنائي للمعادلة رقم (٥.٣) إلى الصفر.



إن التغيرات الأثالية للمعادلتين رقمي (٥.٢) و (٥.٣) ذات علاقة مرتبطة كما هو موضح بالمعادلة رقم (٥.٤).

$$(٥.٤) \quad \Delta H(aq) = \Delta H(g) + \{\Delta_{\text{hyd}}H([\text{ML}^1]^{2+}) - \Delta_{\text{hyd}}H([\text{ML}^2]^{2+})\} \\ + \{\Delta_{\text{hyd}}H(\text{L}^3) - \Delta_{\text{hyd}}H(\text{L}^1)\}$$

يمكن تعيين الحدود المختلفة في المعادلة رقم (٥.٤) $\Delta H(aq)$ ، $\Delta_{\text{hyd}}H(\text{L}^3)$ و $\Delta_{\text{hyd}}H(\text{L}^1)$ عملياً. إذا كانت طاقات الإماهة (التميو) للمتراكبين مفترضة لتكون متشابهة تقريباً، فإن التأثير الحلقي الضخم يختفي غالباً في الطور الغازي. فمثلاً، عند مقارنة مركبات النحاس الثنائي بالمرتبطة 5.2 والسيكلام وجد أن: $\Delta H(aq) = -19.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $\Delta H(g) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $\Delta_{\text{hyd}}H(\text{cyclam}) - \Delta_{\text{hyd}}H(5.2) = -19.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

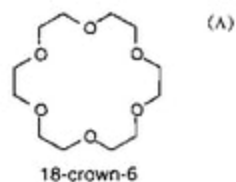
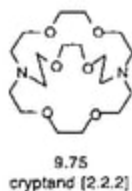
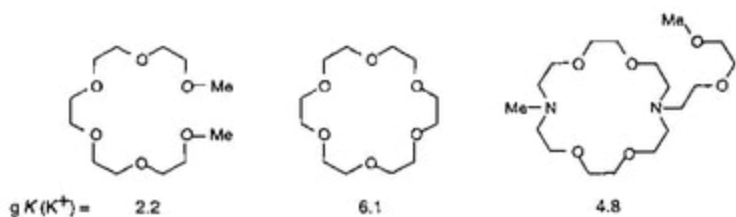
والتفسير الفيزيائي هو أن المرتبط مفتوح السلسلة أكثر ذوباناً (بـ $\Delta_{\text{hyd}}H$ سالب) من المرتبط الحلقي الضخم. وطبقاً لذلك، تقع المعادلة رقم (٥.٢) - لكن ليست المعادلة رقم (٥.٣) - إلى الناحية اليمنى. في المعادلة رقم (٥.٣) يرتبط الفلز - المرتبط واستقراريات الطور الغازي للمرتبطات تكون متماثلة بدون أي اعتبار للمرتبط سواء كان مفتوح السلسلة أو حلقياً ضخماً.

ومن الصعب إعطاء التفسير الطبيعي للمكوّن الأنتروبي. وللمرتبطات الحلقية دورانية وحرية انتقالية أقل من المرتبطات مفتوحة السلسلة، ولذا سيكون هناك أقل تأثير ترتيب مفاجئ على تناسق الحلقة الضخمة إلى الفلز من مرتبطات مفتوحة السلسلة. بكلمة أخرى، الذرات المانحة في الحلقة الضخمة ترتب سابقاً للتناسق. تكون تغيرات الأنتروبي المرتبطة بالتذبذب أقل سهولة للتوقع، لكنها مهمة.

(٥.٤) تأثير الكريبتات

The Cryptate

بنفس الطريقة تعطي تلك المرتبطات الحلقية الضخمة متراكبات أكثر استقراراً من المرتبطات مفتوحة السلسلة، وتشكل المرتبطات الحلقية المتعددة متراكبات أكثر استقراراً من الحلقات الضخمة المناظرة. فمثلاً، متراكب البوتاسيوم من ١٨ - تاج - ٦^(٦) يكون أكثر استقراراً بحوالي ١٠^٤ مرة من ذلك النظير بسلسلة مفتوحة. والاختلاف المشابه في الاستقرارية موجود بين المتراكبات مع الكريبتاند [2.2.2] والنظير الحلقى الضخم. ولم يدرس الأصل الدقيق لتأثير الكريبتات بنفس التفصيل مثل تأثير الحلقية الضخمة، لكنه يبدو مرجحاً اتزان الحدين الانشائي والأنتروبي، سويةً مع التذبذب التفاضلي، يكون مهماً.



(٥.٥) السمات الحركية للكيمياء التناسقية الحلقية الضخمة**Kinetic Aspects of Macrocyclic Coordination Chemistry**

لقد فحصنا في الأجزاء السابقة الديناميكية الحرارية للتناسق ببعض التفصيل. ونتمتع الآن معدلات سرعة التفاعلات المختلفة - هل التفاعلات مع المرتبطات الحلقية الضخمة أسرع أو أبطأ جداً من تلك مع مرتبطات مفتوحة السلسلة؟ إن الجواب البسيط هو أن كلاً من التناسق وتفاعلات تفكك المرتبط مع المرتبطات الحلقية الضخمة تكون أبطأ عادةً من نظيراتها مفتوحة السلسلة. وسوف يفحص الآن أصول ونتائج هذا السلوك الحركي.

من الملاحظ أن ثابت الاتزان K لتشكيل المتراكب يتعلق بسرعات التفاعلات الأمامية والخلفية (المعادلتين رقمي (٥.٥) و(٥.٦)).



$$(٥.٦) \quad K = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]} = \frac{k_f}{k_b}$$

وعلى الرغم من أن K للمرتبطات الحلقية الضخمة أكبر إلى حد كبير جداً من مرتبطات مفتوحة السلسلة، فإننا لا نستطيع قول أي شيء بدهاءة حول القيم المطلقة لـ k_f و k_b نظراً لأنها هي فقط النسبة التي تتحكم في الاستقرار. عملياً، تكون سرعة تشكيل المتراكبات أبطأ بـ 10^{-2} إلى 10^4 مرة من المرتبطات مفتوحة السلسلة.

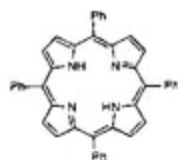
(٥.٦) تشكيل المترابكات الحلقية الضخمة**Formation of Macrocyclic Complexes**

مرة أخرى ، سنبداً بحلقات الرباعي أزا الضخمة. وعموماً فإن سرعة تشكيل المترابكات (k_f) مع المترابكات الحلقية الضخمة أبطأ منه مع نظائره مفتوحة السلسلة (الجدول رقم ٥.٤). تُظهر المترابكات الحلقية الضخمة بحجم فراغية أكبر حركية تشكيل أبطأ (5.1 مقابل 5.2) ، لكن لا تعتمد سرعة التشكيل في أغلب الأحيان تقريباً على حجم الحلقة (السيكلين مقابل السيكلام). السرعات مع الحلقات الضخمة الصلبة مثل ميزو- رباعي فينيل بورفيرين^(٩) أبطأ ، ويتشكل مترابك النحاس الثنائي بسرعة $k_f \approx 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

الجدول رقم (٥.٤). سرعات تشكيل مترابكات النحاس الثنائي مع حلقات الرباعي أزا في

محلول مائي حمضي.	
L	$k_f / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
5.2	10^3
سيكلام	10^6
5.1	$\approx 10^7$
سيكلين	$\approx 10^6$

(٩)



meso-tetraphenylporphyrin

إن دراسة هذه العمليات مع حلقات الرباعي أزا معقدة بتأثيرات الأس الهيدروجيني pH. في المحاليل الحمضية، ومن الضروري أن يؤخذ بعين الاعتبار المرتبطات المبرتنة والأنواع مثل L، LH⁺، LH₂²⁺، LH₃³⁺ و LH₄⁴⁺ لكل من الدراسات الحركية والديناميكية الحرارية. وعلى النقيض من ذلك، لا تبرتق المرتبطات في المحلول القاعدي؛ على أية حال، فالأيونات الفلزية تكون موجودة كهيدروكسي متنوع أو نوع أكسو. يتم الالتفاف حول هذه المشاكل إلى حد ما بدراسة الحلقات الضخمة الأقل قاعدية. تتشكل مترابكات النحاس الثنائي من مرتبطات 5.14، 5.15 و 5.16⁽¹⁰⁾ مع سرعة $k_f \approx 10^6$ ، $k_r \approx 10^4$ و $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \approx$ على التوالي. مرة أخرى، للمرتبطات الحلقية الضخمة سرعات تناسق أبطأ ويرى في هذه الحالة تأثير حجم الفجوة.

إذا وصلنا الآن إلى الإثريات التاجية والكريبتاندات، القصة أقل وضوحاً، مع كون قيم k_f لا تعتمد تقريباً على حجم فجوة المرتبط أو حتى على الذهاب من الحلقة الضخمة إلى الكريبتاند. تتفق معظم الدراسات على أن التفاعلات تكون عمليات متعددة الخطوات، لكنها لا توضح كيف تتفاوت الخطوات المحددة للسرعة بين الأنواع المختلفة للمرتبط. إن قيم k_f لتراكب أيون البوتاسيوم مع ١٨- تاج- ٦، ١٥- تاج- ٥ والكريبتاندات [2.2.1] و [2.2.2] هي 4.3×10^8 ، 4.3×10^8 ، 4.7×10^8 و $3.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ على التوالي.

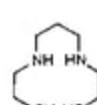
(١٠)



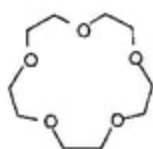
(5.16)



(5.15)



(5.14)

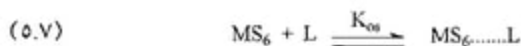


15-crown-5

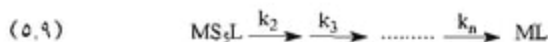


cryptand [2.2.1]

كيف يمكننا تخيّل تناسق المرتبطات الحلقية الضخمة إلى الأيون الفلزّي؟ لتلخيص المقدار الكبير من الاجتهاد وعمل متناقض في أغلب الأحيان، تظهر (تنشأ) الصورة التالية. إن تشكيل المتراكب الحلقّي الضخم ذائب من نوع MS_6 يتبع آلية إيجن- ويلكنز Eigen-Wilkins أو إيجن- وينكلين Eigen-Winklen. وتتضمن الخطوة الأولى تشكيل المتراكب خارج المجال الكروي بثابت الاستقرار K_{eq} (معادلة رقم ٥.٧).

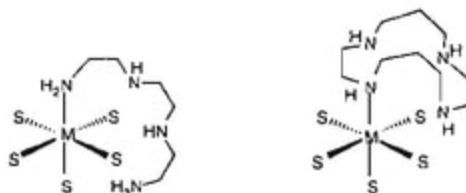


هذه تكون متبوعة بعملية التبادل التي تشكل فيها رابطة المرتبط والفلز الجديدة الأولى متبوعة بالخطوات اللاحقة التي تشكل فيها روابط $M-L$ بشكل متسلسل (المعادلتين رقم (٥.٨) و(٥.٩)).

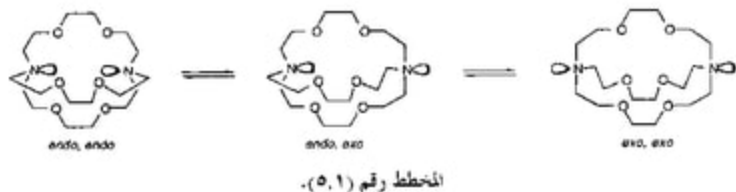


أي خطوة من هذه الخطوات قد تكون هي الخطوة المحددة للسرعة. فعلى سبيل المثال، في حالة المرتبطات مفتوحة السلسلة مثل 5.2، تبين من تشكيل الرابطة M-N الأولى أنها هي المحددة للسرعة، بينما مع السيكلام فإن تشكيل الرابطة M-N الثانية هي المحددة للسرعة الكلية. أما فيما يتعلق بتناسق السيكلام الأبطأ 5.2 فيمكن أن يكون رأي المنشأ الآن في المرونة المختزلة للمرتبط الحلقي الضخم. وبالتمعن من تشكيل الرابطة M-N الثانية في كل حالة، مع 5.2، يستطيع المرتبط الدوران بحرية حول الروابط C-C وC-N لوضع ذرة النتروجين الثانية الصحيحة للتناسق بدون عواقب فراغية لبقية المرتبط. وعلى النقيض من ذلك، بالنسبة لسيكلام لوضع مانح النتروجين قبل التناسق، سوف يُجبر المرتبط إلى البنية عالية الطاقة، وبناء عليه سيكون حاجز الطاقة للتفاعل أعلى (الشكل رقم 5.2).

إن تغيير البنية (الترتيب) داخل المرتبط مهم، في حالة الكريبتاندات مثل [2.2.2]، فإنه يعتقد بأن هيئة المرتبط تتغير عند مرحلة تشكيل المتراكب خارج المجال الكروي. في المحلول، فالشكل السائد هو البنية (الترتيب) داخلي (endo)، داخلي، لكن هذه ليس لها أزواج منفردة موجهة ظاهرياً للتناسق، والشكل السائد فقط هو خارجي (exo)، داخلي (أو خارجي، خارجي) يمكن أن يؤدي إلى التفاعل (المخطط رقم 5.1).



الشكل رقم (5.2). الحالات الانتقالية الخمسة قبل تشكيل الرابطة M-N الثانية لـ 5.2 وتناسق المرتبط السيكلام؛ S = جزئ مذبذب.



للتلخيص، فإن سرعة تشكيل المترابكات الحلقية الضخمة دائماً أبطأ، وأبطأ جداً في بعض الأحيان، من تلك المترابكات مفتوحة السلسلة.

(٥.٧) تفكك المترابكات الحلقية الضخمة

Dissociation of Macrocyclic Complexes

تقدم المعادلة رقم (٥.٦) العلاقة بين k_f ، k_b وحلقات الرباعي أزا الضخمة، استقرارية عالية نتيجة لتفاعلات التفكك البطيئة جداً بقيمة k_b صغيرة. نموذجياً، تكون قيم k_b أصغر بـ 10^6 إلى 10^7 مرة من تلك لنظيرتها مفتوحة السلسلة. ومع ذلك، تكشف الدراسة المفصلة لحركية التفكك أن الوضع أكثر تعقيداً إلى حد بعيد جداً. إن مترابكات المترابكات الحلقية الضخمة رباعي الأزا مستقرة جداً وتفككها في المحلول المتعادل بطيء بشكل غير محسوس. توضح قوانين السرعة أن الاعتماد متفاوت إلى $[H^+]$ ، مشيراً إلى مشاركة الوسيطات التي تتبرتن (إضافة بروتون) فيها واحدة أو أكثر من مانحات النتروجين - ومعنى آخر: النوع الذي تنكسر فيه رابطة أو أكثر من الروابط. وتقدم هذه الآلية التي تحدث فيها التفكك - "تجريد" "peeling off" تدريجي للمانحات بدلاً من الإزالة الهائلة لكل المانحات في الحال.

مع الإثيرات التاجية والكريبتاندات ، يتم النظر مرة ثانية في الاستقرار فإنه من الممكن أن يكون نتيجة لكون k_b أصغر من k_f ؛ فعلى سبيل المثال ، بالنسبة لـ K^+ مع [2.2.2] في الماء فإن $k_b = 38 \text{ s}^{-1}$ و $k_f = 7.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، بينما مع 18 - تاج - 6 في الماء تكون $k_b = 3.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ و $k_f = 4.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. إن "التوافق (الملائمة) الأشد" "tighter fit" للأيون الفلزّي في الكريبتات يعني أن k_b أصغر منه بالنسبة للإثير التاجي. إذا كان حجم الفجوة غير مثالي ، فإن التفكك هو الأسهل ، كما رأينا من قبل مقارنة متراكبات الليثيوم Li^+ من [2.1.1] و [2.2.1] ، حيث k_b للمترابك مع [2.2.1] تكون أكبر بـ 10^4 مرة منه بالنسبة للمترابك [2.1.1] أو بالنسبة لمتراكبات الصوديوم Na^+ مع 18 - تاج - 6 ، حيث تكون $k_f = 2.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ مشابهة جداً لسرعة تشكيل متراكب البوتاسيوم K^+ حيث يكون $k_b = 3.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ أسرع إلى حد معتبر.

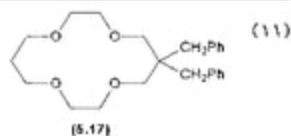
(5.8) تأثيرات حجم الفجوة وانتقالية الأيون الفلزّي

Hole-Size Effects and Metal Ion Selectivity

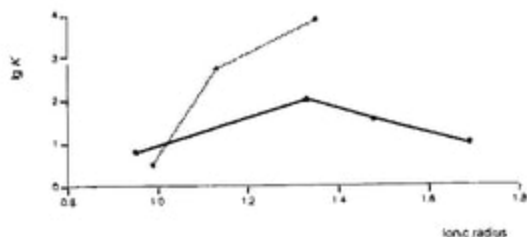
لقد كان معظم الاهتمام المبكر بالمرتبطة الحلقية الضخمة يكمن في التخصصية التي أظهرتها لتبين الأيونات الفلزّية المعينة. وقدّمنا مفهوم حجم الفجوة في الفصل الثاني والإشارة بأنه يقدم مقياس قاعدة الإبهام للملائمة الأيون الفلزّي للمربط الخاص ، برغم أننا شدّدنا مراراً وتكراراً على أن تغييرات الهيئة (الترتيب) تجعل القيم ليئة جداً. ويترتب على ذلك أن المربط في هيئة مرتبط - فلز طاقته الدنيا ستكون محسنة بالنسبة لحجم الأيون الفلزّي المعين الذي حينما يرتبط بأيونات فلزية أخرى ، فإن طاقة هيئة المربط سوف ترتفع مع انخفاض ناتج في استقرار المترابك. وهذا هو أصل الانتقائية الحلقية الضخمة للأيونات الفلزّية. من المهم جداً التأكيد بأن عدم ملائمة حجم الفجوة الأيون الفلزّي لا تعني عادة عدم حدوث التراكب ، على الأصح سوف يقل استقرار المترابك الذي سيتشكل.

لقد تم التعرف على هذا التأثير مبكراً جداً في تطوير الكيمياء الحلقية الضخمة وتركز الاهتمام الكبير على تصميم المرتبطات للترابط الانتقائي إلى أيونات المجموعة الأولى والثانية. ويُظهر الشكل رقم (٥.٣) بعض البيانات لأيونات فلزات المجموعة الأولى مع ١٨-تاج-٦ ويؤكد أن أفكارنا الشخصية حول حجم الفجوة المثالي مؤكدة بيانات ديناميكية حرارية. توضح البيانات نقطة أخرى أيضاً- عموماً، بالنسبة للحجم الأيونى المعطى، أنه يزداد استقرار المتراكب بزيادة الشحنة وفي الحقيقة تتناغم الملاحظة الأخيرة هذه مع صورة الترابط في تلك المتراكبات التي لها درجة عالية من الصفة التساهمية. هذه إضافة مدعومة باعتبارات مُفصلة لعدد هائل من متراكبات الأثير التاجي التي تم تمييزها بلورياً (كرستالوجرافياً)- على الرغم من عدم إمكانية "رؤية" الزوج المنفرد بتجارب الأشعة السينية التقليدية، الهندسية في أغلب الأحيان مثل هذا أن متجه أيون الأكسجين الفلزّي يقع بين الموقع المتوقع للزوج المنفرد. وتتناغم هذه مع النوع الأكثر إلكتروستاتيكية من الترابط.

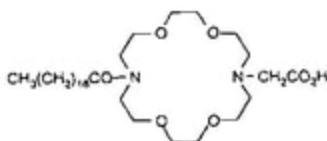
حُضرت إثيرات تاجية وظيفية كثيرة في المحاولات لتحسين ترابط الأيونات الفلزّية الخاصة، وتُرَكز معظم الاهتمام على دمج الوظيفة الإضافية التي تستطيع العمل كمجموعة متفرجة لترابط الأيون الفلزّي- بكلمة أخرى، يمكن أن تستعمل المرتبطات كحساسات للكشف عن أيونات فلزية معينة أو كمفاتيح إطلاق (تحدث) الأيون الفلزّي. ويشاهد المثال النمذجي بالمرتبط 5.17^(١١) الذي استعمل في أقطاب (إلكتروودات) الأيون الانتقائية وهي متخصصة للثيوم. مثل هذه الأقطاب الأيونية



الانتقائية هي الأهم في تحليل أيونات فلزات المجموعة الأولى في السوائل الحيوية. إن الانتقائية في الترابط هي الأساس أيضاً للأنظمة المصممة لنقل الأيون عبر الأغشية. يتكون النموذج الأساسي من السائل أو غشاء بوليمري، كما يحتوي على إثير تاجي متحرك أو مركب متصل (ذو علاقة). يستطيع هذا بشكل خاص ربط الأيون الفلزّي في جانب واحد من الغشاء، ينتشر خلال الغشاء، ويُطلق (يُحرر) الفلز على الجانب الآخر. ويشير هذا الوصف البسيط إلى العملية السلبية التي فيها اتجاه نقل الأيون يكون محكوماً بتراكيز الأيون الفلزّي على جانبي الغشاء. المركب 5.18 هو المثال للمرتبط المستعمل بهذه الطريقة، والذي تم استعماله لنقل أيونات البوتاسيوم خلال غشاء بلوري سائل/بوليمر مُركَّب. عرضت هذه المساحة الأخيرة بعض البصائر المفيدة لدور أيونات الصوديوم والبوتاسيوم في الإرسال العصبي neurotransmission، بالرغم من أن عملية نقل الصوديوم نشيطة - إلا أنها تضخ أيونات الصوديوم خلال الغشاء.

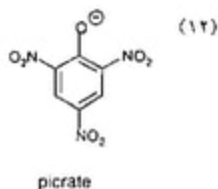


الشكل رقم (٥.٣). بيانات ثابت الاستقرار ($\lg K$)، لتراكيب كاتيونات المجموعة الأولى الأحادية (الخط المتصل) وكاتيونات المجموعة الثانية الثنائية (الخط المنقط) مع ١٨-تاج-٦. تم استعمال أنصاف الأقطار الأيونية التقليدية.



(5.18)

لقد أعطى الاهتمام الكبير إلى تصميم المرتبطات بالنسبة للاستخلاص الانتقائي للأيونات الفلزية من المحلول المائي إلى الأطوار العضوية واهتمت معظم الدراسات المبكرة بأيونات فلزات المجموعة الأولى. تكمن إحدى الصعوبات بهذه الدراسة في دور الأيون المعاكس. هناك دراسات كثيرة استعملت بيكراتات picrates الفلز القلوي لأن اللون الأصفر لليكرات^(١١) المستخلص في الطور العضوي يسمح بقياس السريع لكفاءة الاستخلاص بقياس الشدة النسبية لموجات الطيف (بالفوتومترية الطيفية) spectrophotometry. وبسبب ذلك، رسخت الدراسات الكروستالوجرافية العديدة أن أيونات البيكرات تتناسب عادة إلى أيون الفلز في مترابكات إثيرتاجي - بيكرات فلز المجموعة الأولى. هكذا، أشارت نسب الاستخلاص والبارامترات الديناميكية الحرارية المحددة (المقدرة) فقط إلى النظام الذي فيه الأيون المعاكس هو البيكرات ولم يتمكن من تعديده ببساطة لتوقع السلوك عندما توجد مخالطة من الأيونات الأيسر.



قد يؤثر وجود الذرات المانحة المختلطة ضمن المرتبط الحلقي الضخم على الاستقرار حتى إذا بقى حجم الحلقة ثابت. وهذا مؤكد في استقرار متراكبات البوتاسيوم (في ميثانول) مع سلسلة من المرتبطات 5.19-5.22 (شكل رقم ٥.٤). ونشأ جزء التأثير من الاختلاف في حجم الفجوة كاختلاف المانحات، لكن يأتي الجزء من تفضيل أيون البوتاسيوم القاسي للذرات المانحة القاسية.



	X	Y	lg K
5.19	O	O	6.10
5.20	S	S	1.15
5.21	NH	O	3.90
5.22	NH	NH	2.04

الشكل رقم (٥.٤). استقرار متراكبات البوتاسيوم مع سلسلة من المرتبطات المتعلقة بـ ١٨-١٦-٦ (في محلول الميثانول).

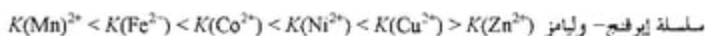
إن الاستخلاص الانتقائي لأيونات الفلزات الانتقالية هو موضوع الاهتمام التجاري الهائل. إن الطرق التقليدية للحصول على الفلزات النقية من خامتها تعتمد على التعدين الحراري pyrometallurgy بالعمليات الحرارية مثل التنقية بالصهر smelting. هناك قلق متزايد نحو التأثير البيئي لهذه العمليات التي تطلق كميات كبيرة من الغازات الضارة بيئياً إلى البيئة. ويؤدي اختزال الأكاسيد الفلزية بالكربون إلى

إطلاق أول أكسيد الكربون السام أو ثاني أكسيد الكربون غاز البيت الزجاجي. والفلزات الموجودة كخامات كبريتيد ستعطي ثاني أكسيد الكبريت، أحد الغازات الأساسية المشتركة في ظاهرة المطر الحمضي، عند المعالجة الحرارية في الهواء.

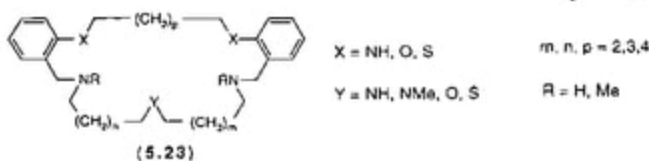
وفقاً لذلك، تفرص طرق التعدين المائي hydrometallurgy الجديدة التي فيها أكبر قدر من الكيمياء والفصل كإمكانية تنفيذها في الوسط المائي، والميزة الإضافية هي إمكانية عملها في تراكيز منخفضة جداً من الفلز وهي مريحة لتجديد أكوام النفاية أو رواسب الختام ليست السابقة برغم ذلك لتكون فعالة.

إن المنهجية الأساسية بسيطة نسبياً. ويعالج المحلول المحتوي على أيون الفلز المهم بمحلول المُستخلص extractant (المرتبط) في مذيب عضوي عديم الامتزاج (غير قابل للامتزاج) مثل البرافين. يستخلص الأيون الفلزي من الطور المائي إلى الطور العضوي والذي قد يفصل بعد ذلك. والاستخلاص الخلفي للأيون الفلزي من الطور العضوي إلى طور مائي جديد يعطي محلول غني بالأيونات الفلزية الهامة (أو في الحالات المثالية، يحتوي على الأيون الهام فقط). يتجز الاستخلاص الخلفي - في أغلب الأحيان - باستعمال المحلول المائي الذي يحتوي تراكيز أيون الكلوريد المختلفة، أو عند أس هيدروجيني pH مختلف عن الطور الأصلي. وهذه معروفة بطرق تارجح - الكلوريد chloride-swing أو تارجح pH. أخيراً، يتركز الأيون الفلزي إلى الشكل المطلوب بالمنهجية التقليدية. ففي حالة استخلاص النحاس، فإن النتيجة النهائية هي محلول مائي يحتوي أملاح النحاس الثنائي. ويُنتج التحليل الكهربائي فلز النحاس النقي.

تكون المشكلة في أن كل التعديلات المانية تعمل ضد سلسلة إيرفنج - وليامز Irving-Williams. هذه السلسلة ملاحظة بشكل تجريبي حيث نجد ذلك لأغلبية المرتبطات ، استقرار متراكباتها مع فلزات الصف الأول الانتقالية معطاة من قبل :



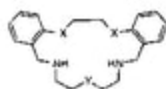
بينما تكون هذه أخبار جيدة إذا كان الغرض استخلاص النحاس ، فإن هناك صعوبات واضحة إذا كان الهدف هو لربط النيكل الثنائي انتقائياً في وجود النحاس الثنائي. تنشأ سلسلة إيرفنج - وليامز من ضم تأثيرات مجال المرتبط (حيث يتوقع أن تكون طاقات استقرار مجال المرتبط عند الحد الأعلى لمتراكبات النيكل الثنائي مرتفع المغزلية) وتشوه جان - تيلر Jahn-Teller المشاهد في المتراكبات سداسية التناسق لأيون النحاس الثنائي d^9 . ولقد كان من المؤمل أن تقدم تأثيرات حجم الفجوة عاملاً إضافياً يسمح بالانتقائية لتكون متناغمة وحدوث أقصى ترابط مع الأيونات الفلزية باستثناء النحاس الثنائي.



كناحية تاريخية ، فإن سلسلة المرتبطات من البنية العامة 5.23 ذات أهمية ، بالرغم من أن حلقات رباعي أزا الضخمة قد تبدو أنها الاختيار الواضح لتصميم مرتبطات انتقائية لأيونات الفلزات الانتقالية ، إلا أن لها عدداً من العيوب. وتكمن المشكلة الأكثر أهمية في الخواص الحركية التي ناقشناها سابقاً في هذا الفصل. ولقد

رأينا أن كلاً من تفاعلات التراكب وفض (عدم) التراكب بطيئة. في عملية الاستخلاص المثالية، يجب أن ينجز توزيع اتزان الأيونات الفلزية بين الطورين بسرعة - بشكل خاص، يجب أن يكون التفاعل الخلفي المتضمن فض التراكب لمتراكب حلقي ضخم سريع. وهذه مهمة بشكل خاص إذا كانت الانتقائية للأيون الفلزّي المطلوب ليست عالية جداً ومن الضروري أن يتكرر تتابع استخلاص - استخلاص خلفي عدة مرات لإيجاز فصل كفو. وفقاً لذلك، فإن الحلقات الضخمة محتلطة المانع 5.23 التي تمتلك تفاعلات تراكب خلفية وأمامية سريعة إلى حد معقول لها العديد من المميزات^(١٣).

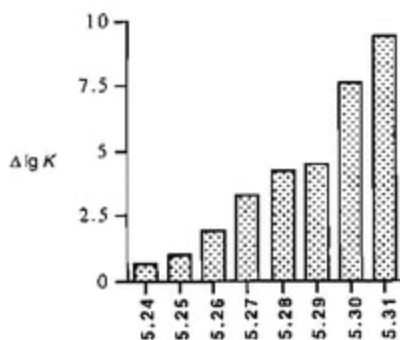
إن متراكبات النحاس الثنائي مع هذه المرتبطات تمتلك استقراريات متفاوتة أكثر من عشرة رتب من المقدار، مع حدوث زعزعة قصوى عندما تدمج مانحات الكبريت. ويتوافق هذا مع شعورنا الشخصي بأن النحاس الثنائي قاسٍ. بينما يرى الاتجاه المعاكس في استقرارية متراكبات النيكل الثنائي ولا تحدث عكس ترتيب إيرفينج-وليامز.



(١٣)

	X	Y
5.24	O	NH
5.25	NH	NH
5.26	O	O
5.27	NH	O
5.28	S	NH
5.29	O	S
5.30	S	O
5.31	S	S

إن القيمة الحقيقية لسلسلة مرتبطات هذا النوع تُرى في تحقيقها حد أقصى الانتقائية لزوج آخر من الأيونات الفلزية هما: الفضة الأحادية، والرصاص الثنائي. ومن إحدى طرق إظهار كفاءة المرتبط الخاص تكون بإعطاء قيم $\Delta \lg K$ هي الفرق في استقرارية متراكبات الفضة والرصاص مع المرتبط الحلقي الضخم). القيم الأكبر من $\Delta \lg K$ ، تكون للانتقائية الأعظم بالنسبة لأيون الفضة. وبيانات سلسلة المتراكبات معطاة في الشكل رقم (٥.٥).

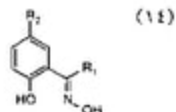


الشكل رقم (٥.٥). قيم $\Delta \lg K$ لمتراكبات الفضة الأحادية والرصاص الثنائي من المرتبطات S.24-S.31. متراكب الفضة في كل الحالات هو الأكثر استقراراً.

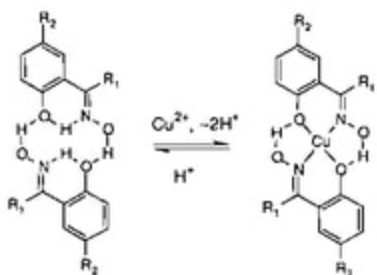
لاستنتاج هذا المقطع، ربما يكون السؤال الذي له علاقة وثيقة، هل من الضروري استعمال المرتبطات الحلقية الضخمة لتحسين انتقائية الاستخلاص؟ فمن الواضح أن سلسلة المرتبطات المناقشة أعلاه قادرة على تحقيق الدرجة القصوى، لكننا لاحظنا في كافة أنحاء هذا الكتاب أن تشييد المرتبطات الحلقية الضخمة ليس سهلاً دائماً

وأنه يجب أن تستعمل الطرق الخاصة لإغلاق الحلقة في أغلب الأحيان. إذا استعملت هذه المرتبطات بنجاح في التعدين المائي، فإنه يكون ضرورياً لتحضير كميات متعددة الكيلوجرامات، وحتى في عمليات إعادة التدوير الأكثر كفاءة، فإنه سيحدث فقد بعض من المرتبط بين دورات الاستخلاص.

تستعمل الغالبية من عمليات التعدين المائية المتضمنة استخلاص النحاس مرتبطات مثل 5.32، وهي بشكل واضح ليست حلقة ضخمة! وفي الحقيقة، قد يعتقد أن 5.32 كمرتبط حلقي ضخم تمهيدي (أولي) وتعطي المبادئ المجسدة في هذا الوصف إمكانيات جديدة ومثيرة من أجل تصميم المرتبط. بالرغم من أن 5.32⁽¹⁴⁾ ليس حلقة ضخمة، فإن جزئين يستطيعان أن يرتبطا برابطة هيدروجينية لتشكيل النظام الحلقي الضخم الكاذب 5.33 *pseudomacrocyclic system*. وهذا فعلاً في المرتبط الحلقي الضخم الذي فيه رابطتان من الروابط التساهمية الخارجية تم استبدالهما بالروابط الهيدروجينية. ويتصرف المركب ثنائي الجزئيات dimer كالماتح N_2O_3 ليعطي متراكب النحاس 5.34. إن المستبدلات R_1 و R_2 هي مجموعات ألكيل السلسلة الطويلة التي تمنح الذوبانية في المذيبات اللا مائية وينتقل متراكب النحاس إلى الطور اللا مائي. إن تشكيل متراكب النحاس 5.34 يكون مصحوب بإزالة بروتون المرتبط، وهذا يسمح للنحاس أن يكون مستخلصاً خلفياً من المتراكب بتأرجح pH؛ استخلاص إلى المحلول المائي الحمضي بيرتن المرتبط ويجزر أيونات النحاس الثنائي (الشكل رقم 5.6)



(5.32)

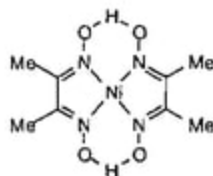


(5.33)

(5.34)

الشكل رقم (٥.٦). يُتحكم في استخلاص النحاس الثاني بمرتبطة حلقي ضخم كاذب ثنائي الجزيئات بتأرجح pH . لم تميز الروابط الهيدروجينية بشكل واضح من الروابط التساهمية داخل البنيات.

من الملاحظ أن الرابطة الهيدروجينية (وفي الحقيقة تفاعلات ثانوية أخرى) قد تستعمل للتحكم في تشكيل الحلقة الضخمة، ومن المحتمل أن تؤدي أصنافاً جديدة، عديدة من المرتبطات بخواص غير عادية. ونختتم هذا الفصل بالسؤال - هل يجب على متراكب النيكل الثنائي من ثنائي ميثيل جليوكسيم 5.35، والذي يكون مألوفاً إلى أجيال الطلاب كراسب أحمر يتم الحصول عليه في التحليل الوزني للنيكل، كونه معتبراً كمتراكب حلقي ضخم كاذب الذي فيه المرتبط وحدتين من الأوكسيم؟



(5.35)

تفاعلية المترابكات الحلقية الضخمة

Reactivity of Macrocyclic Complexes

المقدمة

Introduction

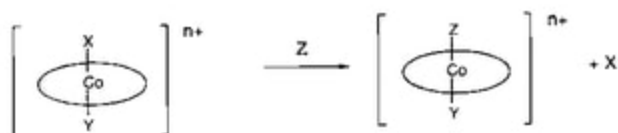
سيكون من المستحيل مناقشة فاعلية المترابكات الحلقية الضخمة بالتفصيل في كتاب يطول مرات عديدة، ناهيك عن كونه داخل فصل واحد. ولكن، أمل أن يترك هذا الفصل القارئ بالاستمتاع إلى الأنواع المتنوعة للتفاعلات المحتملة.

(٦.١) تفاعلات الاستبدال المحورية

Axial Substitution Reactions

من أسهل التفاعلات الذي يمكن تحليله هو تبادل المرتبطات المحورية X و Y في المترابك الحلقية الضخم $[ML(X)(Y)]^{m+}$ (الشكل رقم ٦.١). إن الاستقرار الحراري والحركية المرتفعة للمترابكات الحلقية الضخمة تعني بأنه من الممكن تصميم أنظمة لا يحدث فيها إحلال تنافسي للمرتبط الحلقية الضخم حتى بالتخالب إلى مرتبطات مفتوحة السلسلة فإن مثل هذه التخصصية العالية صعبة الوجود. وكتيجة لذلك، فقد استعملت مترابكات حلقية ضخمة لعدد من الدراسات (البحوث) الأساسية إلى آلية استبدال المرتبطات في مترابكات الفلزات الانتقالية. تتضمن أغلبية الدراسات مترابكات

الكوبالت (III) من مرتببات رباعي أزا الحلقية الضخمة. باستعمال الأعداد الكبيرة لمتراكبات بمرتببات X و Y محورية مختلفة مع مرتببات قادمة مختلفة يكون ممكناً لتقصي دقيقاً جداً لمثل هذه الأشياء كتأثير الانتقال *trans effect* في المتراكبات ثمانية أوجه. الميزة الأخرى لمثل هذه الأنظمة هي عدم وجود تغير كيميائي فراغي عادة في مجرى التفاعل.



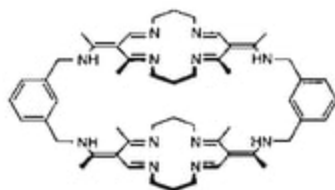
الشكل رقم (٦.١). إحلال المرتبط المحوري X — Z في متراكب الكوبالت (III). لقد أعطت الدراسات لمثل هذه التفاعلات قيمة ثمينة لأليات تفاعلات الاستبدال عند مراكز الفلز الانتقالي.

إن معظم الاهتمام بمتراكبات الفلزات الانتقالية من البورفيرينات والمرتببات ذات العلاقة يقترن بدورها الحيوي الهام الذي تلعبه مثل هذه المركبات. ولقد تم تحضير العديد من البورفيرينات المشيدة المطلوبة إلى نموذج مثل هذه الوظائف الحيوية كترابط ثنائي الأكسجين. هذا بالطبع في الحالة الخاصة لتفاعل إحلال المرتبط بالضغط، حيث المرتبط القادم يكون جزيء ثنائي الأكسجين والمرتبط المغادر هو المذيب (الماء عادة).

لذا، كان هناك اهتمام كبير أيضاً بتشديد حلقات ضخمة غير البورفيرين الأسهل التي تعطي أيضاً متراكبات تستطيع أن ترتبط عكسياً بثنائي الأكسجين. ومن المدهش أن أعداداً كبيرة من المركبات المعروفة الآن ترتبط الأكسجين بدرجات متفاوتة من الكفاءة ودرجات متفاوتة من الانعكاسية (المعكوسية) *reversibility*. وبالرغم من

تزايد أهمية مترابكات المرتبطات مفتوحة السلسلة، إلا أن العديد من الأولوية مازالت الأكثر كفاءة، وتعتمد الأنظمة على الحلقات الضخمة.

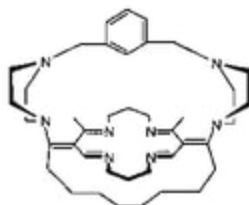
وكما نوقش سابقاً، تكون المشكلة هي في تبادلي التشكيل العكسي لمترابكات أكسو- μ (μ -oxo). تتضمن إحدى المنهجيات التي تم تطويرها ارتباط اثنين من الحلقات الضخمة سوياً إلى حد أن ثنائي الأكسجين يستطيع أن يولد جسراً بين المرتبط بيروكسو peroxo أو سوبربيروكسو superperoxo ومركزيين فلزيين، لكن الارتباط يكون صلباً بما فيه الكفاية بحيث يمنع المراكز الفلززية من إمكانية الإغلاق للسماح بتشكيل الجسر أكسو- μ . وقد وجدت مترابكات الكوبالت (II) والحديد (II) من مرتبطات مثل 6.1 لعكس ترابط ثنائي الأكسجين تحت ظروف معينة.



(6.1)

وتم تحضير أنظمة أحادية النواة ذات العلاقة أيضاً وعرضت لربط ثنائي الأكسجين. في تلك الحالات، تكون الحيلة لوضع شريط ضخمة على قمة الحلقة الضخمة إلى حد أن البلمرة ثنائية الجزئيات dimerization لإعطاء مركبات أكسو- μ تكون غير ممكنة. والمثال مثل لذلك هو المرتبط 6.2 الذي يشكل مترابكات الحديد (II)

الذي يستطيع ربط ثنائي الأكسجين. وتسمى الحلقات الضخمة لهذا النوع مرتبطات غائرة lacunar.



(6.2)

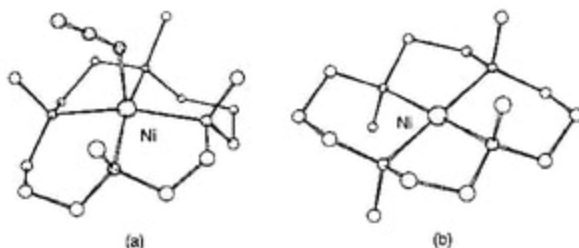
(٦.٢) تفاعلات المرتبط الحلقي الضخم المتناسق

Reactions of the Coordinated Macrocyclic Ligand

إن استقرارية المترابكات الحلقيّة الضخمة العالية تعني أنه من الممكن في أغلب الأحيان أداء تفاعلات على المرتبط المتناسق والتي تؤدي إلى تفكك المترابك إذا كانت المرتبطات مفتوحة السلسلة هي المستعملة. وقد تستعمل هذه التفاعلات لتطوير الهيكلية اللاحق للمرتبط الحلقي الضخم لدمج وظيفة إضافية أو لتطوير تراكيب القفص ثلاثي الأبعاد من القلب (الجوف) cores ثنائي الأبعاد.

إن أحد أسهل التفاعلات الذي يمكن تخيله هو ألكلة الستروجين المانح، لتحويل الأمين (II) إلى أمين ثلاثي. فإذا كان هذا التفاعل محاولة على الأمين الحر، فإنه من غير الممكن عادةً إيقاف التفاعل عند مرحلة الألكلة الأحادية ويتم الحصول على كميات هامة من أملاح الأمونيوم رباعية. في الأمين المتناسق، يعمل الفلز كمجموعة حماية وينع تشكيل مراكز رباعية. إن المثال النموذجي لتفاعل الألكلة يرى في مثيلة methylation المترابك $[Ni(cyclam)]^{2+}$ مع يوديد الميثيل ليعطي $[Ni(Me,cyclam)]^{2+}$.

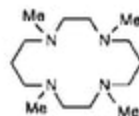
يمكن الاهتمام بهذا التفاعل في حقيقة أن الناتج ليس هو نفسه الذي تم الحصول عليه من تفاعل أملاح النيكل (II) مع Me_4cyclam . ويعطي التفاعل المباشر مع Me_4cyclam المترابك بالهيئة في الشكل رقم (٦.٢) (أ) الذي له كيمياء فراغية مطلقة $RSRS$ عند مراكز النروجين) حيث تعطي ألكلة $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ الدياتريومر (المتماكب الفراغي (II)) $RSRS$ المفضل المشاهد في الشكل رقم (٦.٢) (ب) (انظر أيضاً صفحة ٩٣). إن للميثيل المستبدل تأثير فراغي هام ويميل Me_4cyclam ^(١) لتشكيل مترابكات خماسية التناسق مع المرتبط المحوري الوحيد (الشكل رقم ٦.٢).



الشكل رقم (٦.٢). هينات الكاتيون $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})]^{2+}$ نتحصل عليها من (أ) تفاعل أملاح النيكل (II)، مع Me_4cyclam و(ب) من ألكلة $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$.

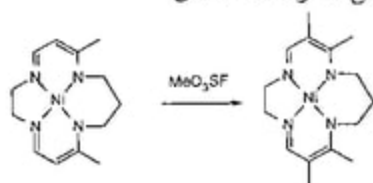
وربما الأكثر أهمية هي تفاعلات الهيكل الكربوني للمرتبط الحلقية الضخم مع الإلكتروليتات. والأمثلة العديدة لمثل هذه التفاعلات معروفة، إذ أن العديد منها

(١)



Me_4cyclam

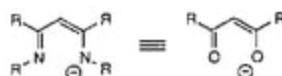
يعتمد على حلقات ضخمة كالمربط في 6.3 الذي يحتوي النظير ديازا (ثنائي أزا) diaza لثنائي كيتونات - β والتفاعل المثالي مبين في الشكل رقم (٦.٣) الذي فيه مترابك النيكل (II) يكون مُمَثَّل methylated عند الكربون النيوكليوفيلي للمربط. وقد تم رسم المربط في 6.3 بشكل واضح في صورة منزوعة البروتون، ويكون مترابك النيكل المتعادل من المربط منزوع البروتون ثنائياً هو المفصول عادةً. ويتبرتن المترابك وثيق الصلة 6.4^(٢) سريعاً يعطي 6.5، وشوهد له pK_a يساوي ٦.٤٥ الذي يشير إلى تنشيط بروتونات الميثيلين بشكل ملحوظ عند التناسق.



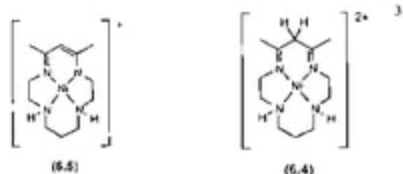
(6.3)

الشكل رقم (٦.٣). أكلة مترابك النيكل (II) لمربط منزوع البروتون ثنائياً يحدث عند الكربون.

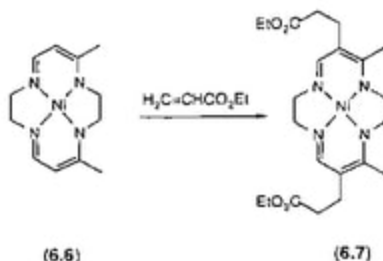
(٢)



(٣)

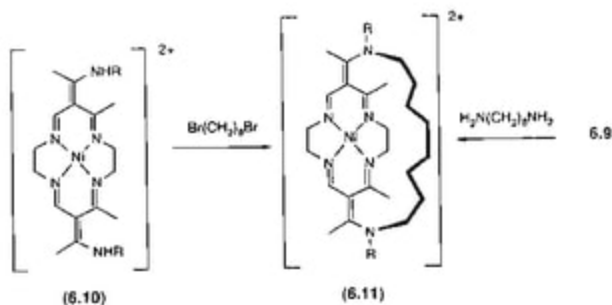
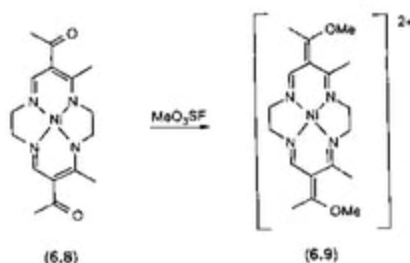


إن استغلال التفاعلية لمواقع الكربون النيوكليوفيلية هذه تفتح مدى كامل من الكيمياء. لم تقتصر التفاعلات إلى استعمال عوامل الألكلة البسيطة ويؤدي التفاعل 6.6 مع إيثيل الأكريلات إلى المترابك 6.7 الوظيفي - C. وعلى النقيض من ذلك، عندما يتفاعل السيكلام أو $[Ni(cyclam)]^{2+}$ مع إيثيل الأكريلات أو الأسيتونيتريل، فإن التفاعل يحدث عند الأمينات ليعطي مخاليط من مركبات وظيفية - N.



وإنه من الممكن حتى للمترابكات الحلقية الضخمة المؤسلة (الأسيلية) acylate من هذا النوع وتلك التفاعلات أن تعطي المدخل إلى مركبات مثل 6.1 و 6.2. إن أسيلة 6.6 مع $MeCOCl$ تعطي المترابك ثنائي الأسيل (المؤسّل ثنائياً) 6.8 بمحصول جيد. إذا تفاعل الآن هذا المترابك الجديد مع كواشف الألكلة القوية مثل $MeSO_3F$ ، فإنه يتم الحصول على المترابك الجديد المحتوي على اثنين من إثير الإينول الوظيفيتين 6.9. وهذا المركب إلكتروفيلي ويؤدي تفاعله مع الأمينات إلى إحلال الميثانول وتشكيل ثنائي (إيتامين) 6.10 bis(enamine). وتكون المركبات مثل 6.9 و 6.10 مهمة في تفاعلات الغطاء (التغطية) capping reactions لإعطاء 6.1 و 6.2. ويرى المثال النموذجي في تحضير المترابك الحلقي الضخم ذي الغطاء (ذي القبة) 6.11 capped الذي قد يتم الحصول عليه من تفاعل 6.9 مع أوكتان - 8، 1 - ثنائي أمين octane-1,8-diamine أو 6.10 مع

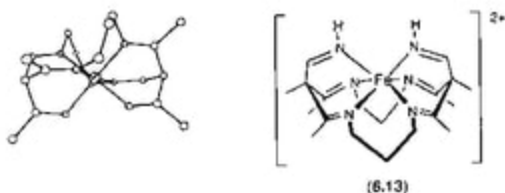
٨.١ - ثنائي بروموأوكتان 1,8-dibromooctane (الشكل رقم ٦.٤). لقد تم ذكر مقدره متراكبات الحديد(II) والنكوبالت (II) لهذه المرتبطات على ريبط ثنائي الأوكسجين في وقت سابق. يتشكل المتراكب 6.2 من تفاعل متسلسل لـ 6.9 مع البيرازين piperazine متبوعاً بـ ٣.١ - ثنائي (بروموميثيل)البنزين 1,3-bis(bromomethyl)benzen



الشكل رقم (٦.٤). تفاعل متراكبات حلقيه ضخمة مشتقة أثير الإينول مع الأمينات الثنائية في الوضع- α,α أو مركبات الإينامين الوظيفية مع الهاليدات الثنائية في الوضع- α,α يسمح بتحصير الأنظمة الفائرة ذات الغطاء (القبة) capped lacunar systems.

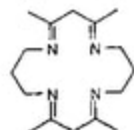
ومن غير الضروري حتى للإلكتروفيل الخارجي إن يتضمن، وفي الحالات المتطرفة، فقد تتفاعل المرتبطات الإضافية المرتبطة إلى المركز الفلزّي مع الهيكل الحلقي

الضخم. ويشاهد المثال الجيد لهذا في تفاعل المترابك $[Fe(6.12)(MeCN)_2]^{2+}$ مع قاعدة معتدلة مثل ثلاثي إيثيل أمين. وتنتج إزالة بروتون مجموعات الميثيلين مراكز الكربون النيوكليوفيلية التي تندرج تحت تفاعل في ذات الجزيء مع مرتبطات الأستونيتريل لإنتاج 6.13 الذي يحتوي على مركز حديد ثنائي ثماني الأوجه سداسي التناسق. وبشكل مشير للانتباه، يكشف تركيب الحالة الصلبة للمترابك أن للتركيب النهائي ترتيب سيس *cis* الوظيفي مشتق من مرتبطات الأستونيتريل الأصلية.



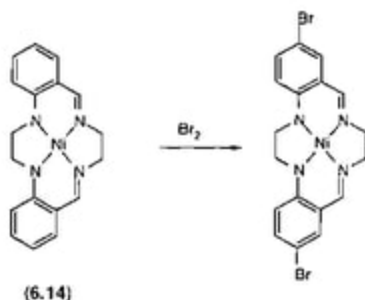
أخيراً، يجب ملاحظة أنه من الممكن إجراء تفاعلات استبدال إلكتروفيلية "عضوية" على الحلقات الأروماتية إذا كانت المترابكات الحلقية الضخمة مستقرة بما فيه الكفاية. ويرى المثال النموذجي في برومة الحلقة الأروماتية لـ 6.14 على تفاعل البروم

(٤)



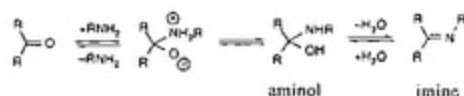
(6.12)

(الشكل رقم ٦.٥). ويعتقد أن التفاعل يسير بواسطة برومة - N بدايةً (أولياً) متنوعة بانتقال ذرة البروم في ذات الجزيء.



الشكل رقم (٦.٥). في الحالات المناسبة، يكون من الممكن إجراء تفاعلات الاستبدال الإلكترونية على الحلقات الأروماتية للمرتبطات الحلقية الضخمة.

وبالإضافة إلى تفاعلات المرتبط مع الإلكتروفيلات، تستطيع أن تتفاعل أيضاً المترابطة الحلقية الضخمة غير المشبعة مع النيوكليوفيلات. وبعضاً من أفضل الأمثلة موجودة في تفاعلات مرتبطة الإيمين. وكما ذكرنا سابقاً أن تشكيل الإيمين عملية تدريجية وأنها تتضمن الأمينولات aminols كوسيطات.

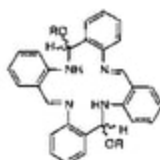


إن التهجين sp^3 عند الكربون المركزي في الأمينول والتهجين sp^2 في الإيمين يعني أن البنى المشتركة مع المركبين ستختلفان، ونشاهد أمثلة على هذا في تفاعلات

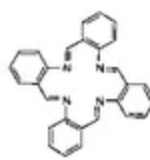
تقلص الحلقة. وبشكل خاص سيكون الأمينول غير مستوي بينما يستطيع الإيمين أن يشارك في التراكيب المتناوبة المستوية. ويؤدي التغيير من الإيمين إلى الأمينول لاختزال فعال في حجم الفجوة. والعديد من الأمثلة معروفة لتفاعلات يتوقع فيها إعطاء حلقات الإيمين الضخمة تُعطي مرتبطات يتواجد فيها الأمينول. وفي حالات أخرى تتفاعل مرتبطات الإيمين مع الماء أو الكحولات في ظروف قاعدية لتولد مراكز مهجنة sp^3 . فعلى سبيل المثال، تكون أيونات النيكل (II) كبيرة جداً بالنسبة للتجويف في 4.22^(٥) وينتج تفاعل المترابك $[Ni(4.22)]^{2+}$ مع الكحولات في ظروف قاعدية المترابكات 6.15 التي يؤدي فيها إضافة جزئين كحول على روابط الإيمين إلى تشكيل تجويف ارتباط غير مستوي أصغر. وخليط من الدياستريوميرات المختلفة يكون هو المتوقع.

قد تكون هذه التفاعلات في بعض الحالات مفيدة تشييداً في التطوير البيكلي للمرتبط الخلقسي الضخم. وينشط المترابك $[Ni(4.22)]^{2+}$ للمهاجمة من قبل النيوكليوفيلات كنتيجة من كون حجم الفجوة كبيراً جداً بالنسبة للأيون الفلزّي. إذا تفاعل الدايلول مع $[Ni(4.22)]^{2+}$ فمن الممكن استعمال التفاعل لتحضير أنظمة ذات غطاء (قبعة). والمثال النموذجي لمثل هذا التفاعل موجود في الشكل رقم (٦.٦) الذي يدمج فيه الدايلول سعة المانح المحوري الإضافي. وفي هذه الحالة تكون الكيمياء الفراغية

(٥)

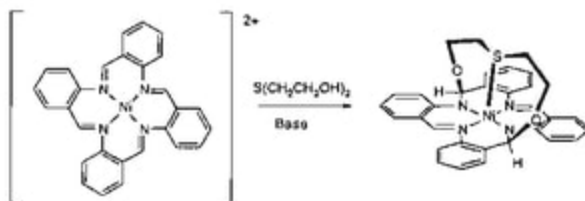


(6.15)



(4.22)

عند مركزين من المراكز المهجنة sp^3 الجديدة معرفة (محددة)، نظراً لأنه يجب أن تقع مجموعة الغطاء (القبة) فوق وجه الحلقة الضخمة.



الشكل رقم (٦,٦). قد تسعمل إضافة التوكيوفيلات إلى الإيمين لتطوير الهيكلي للمربطبات الخلقبة الضخمة.

(٦,٣) تفاعلات نزع الفلز وتبادل الفلز

Demetallation and Metal Exchange Reactions

عندما تمت مناقشة التفاعلات المعيارية في الفصل الرابع، ذكر أنه وجد أن تفاعلات التحلق كانت في أغلب الأحيان لأيون فلزي معياري نوعي (معين). وأنه من الممكن في بعض الأحيان لنزع فلز النواتج المعيارية لإعطاء المرتبطات الحرة التي قد تستطيع بعد ذلك أن تناسق إلى الفلز المختار. إن هذا المنهج محدود للمربطبات المستقرة وأيضاً لتلك التي لا تخضع لتفاعلات لاحقة تحت ظروف نزع الفلز. علاوة على ذلك، كما شاهدنا في الفصل الرابع، قد تؤدي تأثيرات حجم الفجوة إلى إعادة الترتيب في خطوة التناسق الثانية.

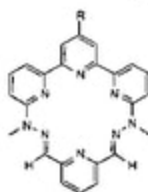
بسبب الحركية العالية والاستقرار الديناميكي الحراري للمترابكات الخلقبية الضخمة (انظر الفصل الخامس) يكون من الضروري استعمال ظروف إجبار (قسر) لنزع الأيونات الفلزية من المترابكات. فمثلاً، لنزع فلز المترابكات $[Ni(cyclam)]^{2+}$ فإنه

يكون من الضروري استعمال محاليل سيانيد مركزة. وبنفس الطريقة لنزع مراكز النحاس (I) من الكاتينات فإن معالجته بالسيانيد تكون مطلوبة. يترك هذا التفاعل الأخير الحلقات المرتبطة خالية من الفلز. في حالة سبولكراتات *sepulchrates* الكوبالت (III) المتشكل بالتكثيف المعياري لـ $[Co(en)_3]^{3+}$ مع الفورمالدهيد والأمونيا، أثبت أنه من المستحيل نزع أيون الفلز من المرتبط. إن المرتبطات غير المشبعة، بشكل خاص تلك المحتوية على روابط الإيمين، قد تتفاعل مع النيوكليوفيلات الجيدة مثل السيانيد.

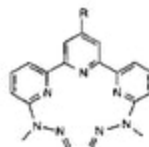
من الممكن في بعض الحالات نزع الأيونات الفلزية تحت ظروف معتدلة نسبياً. وهذه هي الحالة في أغلب الأحيان مع مترابكات أيونات فلزات المجموعة الأولى، والثانية أو الثانية عشر، أو في الحالات حيث يكون الأيون الفلزي متلائم بشكل ضعيف إلى تجويف ترابط المرتبط. برغم أنه من المستحيل نزع الكوبالت من مترابكات سبولكرات الكوبالت، فإنه يمكن نزع فلز مترابكات الزئبق (II) لمربط القفص ذي العلاقة 2.27 بالمعالجة بالكلوريد. في هذه الحالة، الزئبق منزوع كأيون $[HgCl_4]^{2-}$. وقد يحضر الفيثالوسيانين من المترابك ثنائي الليثيوم $Li[Li(pc)]$ بالتفاعل مع الماء أو حمض مخفف. كما إن تحضير المركب ثنائي الليثيوم بشكل ملائم جداً من ٢.١ - ثنائي سيانونينزين يوضح التشديد المقيد للمرتبط بدون فلز. والمثال الآخر في استعمال أيون الكلوريد لنزع أيون الفلز من مترابك حلقي ضخيم يوجد في نزع الفلز من $[Ni(6.16)]^{2-}$ أيون النيكل (II) يكون صغيراً جداً بالنسبة للتجويف وهكذا يكون غير ثابت *labilized* وقد ينزع كـ $[NiCl_4]^{2-}$ عند المعالجة بـ HCl.

في الحالات الاستثنائية، تؤدي التفاعلات المعيارية إلى تشكيل المرتبطات الحرة. بالرغم من أن النيكل (II) يعمل كمعياري لتشكيل $[Ni(2.7)(H_2O)_2]^{2+}$ من ثنائي (هيدرازين) والجليوكسال glyoxal، فإن كاتيونات الفلزات الانتقالية الأخرى

تكون غير فعالة. ومع ذلك، يتم الحصول على $[H_2(2.7)]^{2+}$ من التكتيف المعياري في وجود $SnMe_2Cl_2$ ؛ مفترضاً كنتيجة لعدم تلاؤم حجم الفجوة بين الحلقة الضخمة وكاتيون ثنائي ميثيل القصدير الرباعي، يكون الناتج الأولي غير ثابت ويترسب أكسيد القصدير الرباعي. ويؤدي التفاعل اللاحق للمرتبط الحر مع فلز انتقالي أو حتى أيونات فلزات المجموعة الأولى إلى تشكيل المتراكبات المرغوبة 2.7^(١).



(6.16)



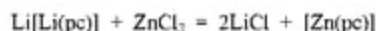
(2.7)

ويتضمن منهج آخر واحد تبني تبادل أيوني فلزي واحد لآخر بدون فصل رسمي للمرتبط الخالي من الفلز. ولقد استعملت متراكبات الزنك، الكاديوم والزرنيق بهذه الطريقة، مثلما المتراكبات مع أيونات فلزات المجموعة الأولى والثانية. وإحدى المشكلات مع كيمياء الفيثالوسيانين هي عدم ذوبانية المرتبط الحر في كل المذيبات تقريباً. وعلى النقيض من ذلك تذوب مشتقات ثنائي الليثيوم $Li[Li(pc)]$ في المذيبات مثل الأسيتون وهي الوسيط القيم لتشييد متراكبات الفيثالوسيانين الأخرى:

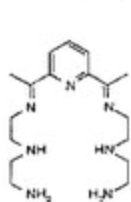
(٦)



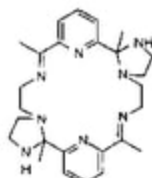
(2.27)



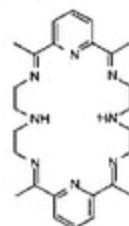
وقد تم وصف عدداً من الأمثلة للمرتبطات الحلقية الضخمة المتحصل عليها من التكتيف المعياري لمركبات ثنائية الكربونيل في الوضع- α,ω مع الأمينات (II) في الوضع- α,ω في الفصول السابقة. مرة أخرى، هذه التفاعلات حساسة في الواقع إلى الأيوني الغلزي المعياري وليست كل الأيونات الغلزية الانتقالية فعالة. ومع ذلك، قد وجدت الأيونات الغلزية مثل الرصاص (II) والباريوم (II) لتكون فعالة في تشكيل النواتج [2+2] وتؤدي المعالجة اللاحقة بأيونات فلزات الصف الأول الانتقالية إلى عمليات نقل الفلز *transmetallation*، بالرغم من أنها تحدث أيضاً في حالات عديدة من إعادة ترتيب المرتبط. كمثال فإن تكتيف 6.17 مع 6.2- ثنائي اسيتيل بيريدين في وجود الباريوم (II) يعطي متراكب الباريوم 6.18. لهذا المركب الأخير نفسه بعض الأهمية؛ إذ يكون أيون الباريوم Ba^{2+} صغيراً جداً بالنسبة لتجويف الحلقة الضخمة [2+2]، ويحدث تقلص الحلقة بإضافة الأمين الثانوي المركزي إلى رابطة الإيمين يعطي حلقة ضخمة مكونة من حلقة ثمانية عشر جزءاً. ويؤدي التفاعل اللاحق مع أملاح النحاس (II) إلى عكس تقلص هذه الحلقة ليعطي 6.19 كمترابك ثنائي النواة $[\text{Cu}_2(6.19)]^{2+}$.



(6.17)



(6.18)



(6.19)

(٦.٤) تفاعلات أكسدة واختزال الفلز المتصركز

Metal-Centred Oxidation and Reduction Reactions

أثبتت المرتبطات الحلقية الضخمة مقدرة على ترسيخ مدى واسع من حالات الأكسدة "غير العادية" *"unusual"* وتم دراسة تفاعلات الأكسدة والاختزال المتضمنة متراكبات حلقية ضخمة بتفصيل كبير. ومن الملاءم اعتبار تفاعلات الأكسدة والاختزال التي فيها حالة أكسدة تقليدية للتغيرات الفلزية وتلك التي يتغير فيها تركيب المرتبط.

وتقدم المرتبطات المشبعة مثل السيكلام، رباعي أزا سيكلونان (tacn) tetrazacyclonane أو ثلاثي ثياسيكلونان (1.7) *trithiacyclonane* (١.٧) ^(٧) نقطة البداية الواضحة. وستكون تفاعلات نقل الإلكترون البسيطة متركزة الفلز، وستقابل حالة الأكسدة الرسمية حالة الأكسدة "الحقيقية" *"real"* للفلز. وقد يتأكسد متراكب الساندويتش $[Pd(1.7)_2]^{2+}$ كيميائياً كهرياً *electrochemically* إلى متراكب البالاديوم (III) $[Pd(1.7)_2]^{3+}$ غير العادي. ويمثل هذا إحدى مفاجآت العمل يمثل هذه المرتبطات كمجموعة مائحة لينة يتوقع أن تثبت (ترسيخ) حالات الأكسدة المنخفضة. ويخضع نظير البلاتين لأكسدة مشابهة لنوع البلاتين (III) أحادي النواة النادر. وربما يتأكسد أيضاً نوع الفضة (I) $[Ag(1.7)]^+$ إلى مركب الفضة (II) $[Ag(1.7)_2]^{2+}$ برغم أن المركب في هذه الحالة غير مستقر كثيراً عند درجة حرارة أعلى من -70°C .

لقد تم التعرف مبكراً جداً على مرتبطات رباعي أزا الحلقية الضخمة القادرة على تثبيت (ترسيخ) حالات أكسدة النيكل (II) والنحاس (II) ومتراكبات الفلز (III)

(٧)



(1.7)

سهلة النزال بالأكسدة الكيميائية أو الكيميائية الكهربية لنوع الفلز (II). إن جهد^(٨) الأكسدة والاختزال المضبوط يعتمد إلى حد بعيد جداً على تركيب المرتبط مع تراوح جهود النيكل (II)/(III) على مدى حوالي ٢ فولت لمرتبطات رباعي أزا الحلقية الضخمة ذات العلاقة بالشكل البيكلي. ويتوقع وجود تأثيرات حجم الفجوة بالرغم من عدم سهولة تبرير الاختلاف - إلا أن النيكل (III) هو الأقل تفضيلاً في كل من الحلقات ذات ثلاثة عشر أو خمسة عشر عضواً من السيكلام، على الرغم من أن أيون النيكل (III) أصغر من أيون النيكل (II). عموماً، فإن المرتبطات الحلقية الضخمة الأيونية تُثبَّت حالات الأكسدة الأعلى أفضل من المرتبطات المتعادلة.

تُظهر مترابكات كوبالت حلقات رباعي أزا الضخمة عمليات أكسدة واختزال الكوبالت (II)/(III) المتوقعة وتظهر المترابكات $[Co(L)X_2]^{3+}$ اعتماداً ملحوظاً على المرتبطات المحورية. ولقد لوحظت كل من تفاعلات انتقال إلكترون المجال الخارجي والمجال الداخلي بمترابكات الكوبالت. ويعتمد أيضاً جهد الكوبالت (II)/(III) إلى حد بعيد جداً على حجم فجوة المرتبط، موضحاً اختلاف أنصاف الأقطار الأيونية لحالتي الأكسدة.

يستطيع السيكلام أن يدعم مدى حالة من حالات الأكسدة غير العادية المتضمنة الفضة (II) وحتى الفضة (III). في الحقيقة، تكون الفضة (II) مستقرة جداً

(٨)

$$E^{\circ} [Ni(cyclam)]^{3+/2+} = +0.67 \text{ V} \\ \text{versus } Ag^+/Ag \text{ in MeCN.}$$

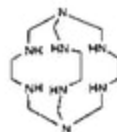
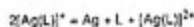
$$E^{\circ} [Ni(2.42)]^{3+/2+} = +1.3 \text{ V} \text{ versus} \\ Ag^+/Ag \text{ in MeCN.}$$

بحيث يحدث اختلال تناسب disproportionates إلى الفضة (II) ^(١) وفلز الفضة في وجود مرتبطات رباعي أزا الحلقيّة الضخمة.

ومن المحتمل أيضاً رؤية اختلالات متركزة الفلز لتعطي حالات الأكسدة غير العادية باستعمال مرتبطات الحلقة الضخمة المشبعة تلك. هذا، بالإضافة إلى عمليات النيكل (II)/(III) الميئة، قد يختزل أيضاً ⁽²⁾ [Ni(cyclam)] إلى متركب النيكل (I) عند جهد سهل المنال (- ١.٧ فولت مقابل Ag'/Ag). وكما هو متوقع، تقلل المرتبطات الأيونية استقرار حالة النيكل (I).

إن المرتبطات الأكثر صلابة ومرتبطات التكيسل ممتعة أيضاً؛ ويتم الحصول على متركب الكوبالت (III) 2.25 مباشرةً من تفاعل ⁽³⁾ [Co(en)₃] مع الفورمالدهيد والأمونيا. ومع المرتبطات العادية "normal"، تكون متركبات الكوبالت (III) خاملة حركياً، لكن الكوبالت (II) يكون متغيراً (غير مستقر) labile وفي المحلول المائي، ويكون اختزال متركبات الكوبالت (III) متوقع ليؤدي إلى تشكيل ⁽⁴⁾ [Co(H₂O)₆]. في حالة السولكراتات، يُحصَر أيون الكوبالت (II) داخل القفص ويكون ناتج الاختزال هو ⁽⁵⁾ [Co(2.25)]، الذي لن يخضع لتبادل أيون الفلز من الكوبالت (II) المتناسق مع ⁽⁶⁾ [Co(H₂O)₆]. وعددًا من حالات الأكسدة غير العادية الأخرى، مثل الفضة (II)

(٩)



(2.25)

تكون مستقرة داخل السبولكرات والمربطبات ذات العلاقة. ومقدرة الإثريات التاجية والكريبتاندات على التفاعل مع الفلزات القلوية لإعطاء إلكترويدات electrides أو صوديديات sodides تم ملاحظتها (التعليق عليها) في وقت سابق.

ربما الأكثر ملاحظة هو سلوك كاتينات النحاس (I) الذي يرتبط فيه أيون النحاس (I) إلى حلقتين متشابكتين (انظر الفصل الرابع). تشاهد عملية النحاس (I)/(0) العكسية في البعض من هذه المركبات لإعطاء كاتينات النحاس (0) المستقر الذي لا يحدث فيه نزع فلز النحاس!

وعندما تستخدم المترابطات غير مشبعة فإن المناقشة تصبح أكثر تعقيداً بعض الشيء، ويكون من الضروري التفريق بين حالات الأكسدة الفعلية "actual" و"الرسمية formal". ويقدم المثال الجيد من قبل مترابكات بورفرين الزنك (II)، وتعرض هذه المركبات عمليتين أكسدة وعمليات اختزال وفقاً لحالات الأكسدة الرسمية +III، +IV، +I و 0 على الترتيب. كالكيمياء المعروفة للزنك على وجه الحصر تقريباً حالة ثنائي التكافؤ، تبدو هذه التخصيصات (أو المهام) غير محتملة. وتكمن المشكلة في عدم التشبع داخل المرتبط. لمربط البورفرين (H₂L) نظام ترابط - π غير متموضع مع كل مدارات - π الممتلئة ومدارات - π الفارغة المنخفضة الممتدة low-lying. وتقابل عمليات الأكسدة إزالة الإلكترونات من المدارات - π لإعطاء كاتيونات المرتبط L⁺ و L²⁺ بدلاً من مدارات الفلز. بنفس الطريقة تتضمن الاختزالات وضع الإلكترونات في مدارات - π المرتبط لإعطاء الأنيونات الجذرية L⁻ و L²⁻. تأتي الصعوبة عندما يستبدل أيون الزنك بأيون فلز مثل الحديد الذي يمكن أن يخضع لتفاعلات الأكسدة والاختزال أيضاً. وتأتي المشكلة في ربط جهود الاختزال المشاهدة إلى إعادة الترتيبات الإلكترونية الخاصة. على سبيل المثال، هل تقابل عملية الأكسدة الأولى لمترابك بورفرين الحديد

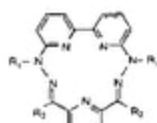
(II) تشكيل متراكب الحديد (III) $[Fe^{III}(L)]^+$ أم كاتيون مرتبط الحديد (II) $[Fe^{II}(L^+)]^?$ يكون من الضروري إجراء دراسات طيفية موسبور Mössbauer أو ESR من أجل تحديد أي الإلكترونات الحرة تتمركز على المركز الفلزي أو المرتبط وفي العديد من الحالات تكون الأجوية غير واضحة. وهي بالتأكيد حالة الحديد (I)، الحديد (II)، الحديد (III)، الحديد (IV)، ومن المحتمل الحديد (V) والحديد (VI) الذي يمكن أن يتواجد ضمن اليورفيرين والمرتبطة ذات العلاقة. وكفهم الدقة الإلكترونية لمترابكات بورفيرين الحديد يكون حاسماً لفهم وظيفة (عمل) مثل هذه المركبات داخل الأنظمة الحيوية، والمؤسف هو وجود العديد من حالات الغموض. تثار المشكلة عندما يقرب ثنائي الأكسجين لهذه الأنظمة المعتبرة - كما أن هناك حالات غموض إضافية حالياً في الحالة الإلكترونية لثنائي الأكسجين (مرتبط ثنائي الأكسجين الأحادي المتعادل، مرتبط ثنائي الأكسجين الثلاثي المتعادل، فوق الأكسيد (أكسيد فائق الفعالية) superoxide أو البيروكسيد peroxide).

تفهم المشكلة بسهولة إذ تقول الحكمة التقليدية إنه لترسيخ (لثبيت) حالة الأكسدة المنخفضة لمترابكات الفلزات الانتقالية، فإنه يجب أن تستعمل مرتبكات مستقبلية - π بمدارات - $\pi^{(11)}$ منخفضة، ويسمح تداخل مدارات الفلز مع مدارات - $\pi^{(11)}$ للمرتبط بالمنح الخلفي للكثافة الإلكترونية إلى المرتبط، وهكذا تستقر حالة الأكسدة المنخفضة للمركز الفلزي. على أية حال، إذا كان المرتبط مستقبل - π جيد جداً، إذا سيكون من المحتمل أن تقع المستويات - $\pi^{(12)}$ تحت مدارات d الفلز. لو كانت هذه هي الحالة، إذا سيتضمن الاختزال إضافة الإلكترونات إلى مدارات - $\pi^{(13)}$ المرتبط بدلاً من مدارات d الفلز.

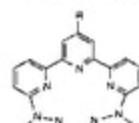
في العديد من الحالات ، فإن تصميم المرتبطات الحلقية الضخمة ذات الفعالية المثلى يثبت (يرسخ) حالات الأكسدة المنخفضة لمثل هذا المدى الذي يحتفظ بالغموض. تكشف دراسات مترابكات الفلز من المرتبطات الحلقية الضخمة خماسية السن المستوية مثل 2.7 أو 6.20⁽¹¹⁾ . أن التأثيرات غير ملحوظة إلى حد بعيد. في بعض الحالات تحتزل مترابكات النيكل (II) للنوع $[Ni^2(L)]$ ، وفي حالات أخرى إلى مترابكات النيكل (II) $[Ni^2(L)]$. قد يعدل تركز (وضع) الإلكترون باستعمال المرتبطات المحورية محورة الإلكترون أو مكنسبة الإلكترون بالإضافة إلى عمل تغييرات في بنية المرتبط الحلقية الضخم نفسه.

في الجدل النهائي لهذه القصة ، دعنا نعود إلى أكسدة واختزال الأيونات الفلزية غير الفعالة. بالمرتبطات المشبعة ، رأينا أيضاً أن الموقع الأكثر احتمالاً لتفاعل الأكسدة والاختزال كان عند الأيون الفلزي ، ولقد رأينا ذلك أيضاً مع الأيونات الفلزية مثل الزنك (II) الذي يمتلك حالة أكسدة واحدة شائعة فقط (بخلاف الصفر) ، كانت عمليات المرتبط المتمركز ممكنة مع مرتبطات مثل بورفيرينات. ماذا يحدث مع المرتبطات المشبعة وأكسدة واختزال المراكز الفلزية الحاملة؟ ولقد رأينا أحد النتائج لهذا الاتحاد في تشكيل مترابكات الصوديوم أو الإلكتروليد من تفاعل فلزات المجموعة الأولى مع الأثيرات التاجية أو الكريبتاندات. وفي المثال النهائي ، نتمعن المرتبط 6.21 النظير

(١٠، ١١، ١٢، ١٣، ١٤)



(6.20)



(2.7)

للكريبتاند الذي يحتوي على ست مانحات نتروجين وهو مرتبط مستقبل π جيد كما يحتوي على ثلاث وحدات 2.2^- ثنائي البيريدن. يشكل هذا المرتبط كاتيون متراكب طبيعي $[Na(6.21)]^{(10)}$ مع بروميد الصوديوم الذي يكون فيه كاتيون الصوديوم داخل الكريبتاند. ويؤدي الاختزال الكيمائي الكهربي إلى تشكيل متسلسل من $[Na(6.21)]$ ، $[Na(6.21)]^-$ و $[Na(6.21)]^{2-}$. والتجويد في المرتبط ليس كبيراً بما فيه الكفاية لاحتواء ذرة الصوديوم المتعادلة أو أنيون الصوديوم وبدل التحليل الهيكلي البلوري أن المركب لا يجب أن يصاغ كإلكترويدات. في هذه المركبات، تتمركز (تستقر) الإلكترونات على مرتبطات 2.2^- ثنائي البيريدن وال صباغة الأكثر ملائمة لـ $[Na(6.21)]^{2-}$ سيكون $[Na^+(6.21)^{1-}]$.

يجب أن تشير المناقشة أعلاه إلى أن العديد من الحالات ليس له معنى حقيقي لوصف عملية الأكسدة أو الاختزال مثلما يكون فلز أو مرتبط متمركز. ومع ذلك، سنقابل تفاعلات الأكسدة والاختزال في المقطع التالي التي تكون بشكل واضح متمركزة في المرتبط الذي يتضمن فيه تغيير في بنية المرتبط مقابل وضع الإلكترونات في مدارات π المرتبط أو نزع الإلكترونات من مدارات π .

(١٥)



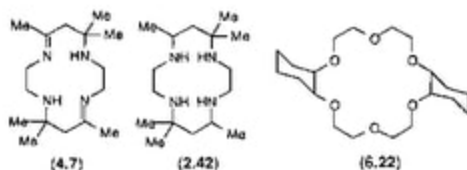
(6.21)

(٦.٥) عمليات أكسدة واختزال المرتبط المتمركز

Ligand Centred Redox Processes

حتى الآن اعتبرنا تفاعلات الأكسدة والاختزال من ناحية إضافة أو فقد الإلكترونات - وهي سهلة أيضاً للاعتقاد من ناحية إضافة أو فقد ذرات الأكسجين أو الهيدروجين.

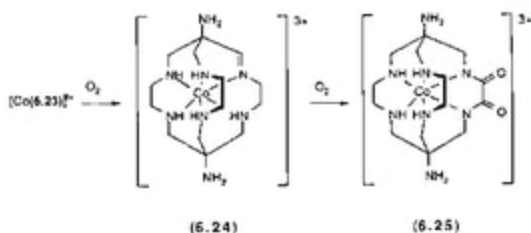
العديد من الأمثلة التي تخضع فيها المرتبطات الحلقية الضخمة لهذا النوع من عملية الأكسدة والاختزال معروفة. وإن تفاعلات الهدرجة المباشرة لكل من المرتبطات الحرة و مترابكات الفلز تكون ممكنة، على الرغم من أن تفاعلات المرتبطات الحرة ربما تكون هي الأكثر شيوعاً. ويتم الحصول على المرتبط Me_6cyclam 2.42 بالهدرجة المحفزة لحلقة كرتيس Curtis الضخمة 4.7، بينما هدرجة ثنائي بنزو-18-تاج-6 تعطي ثنائي سيكلو-18-تاج-6.22. أنها، على أية حال، محتملة لاختزال $[\text{Ni}(4.7)]^{2+}$ مباشرة إلى $[\text{Ni}(2.42)]^{2+}$ باستعمال ثنائي الهيدروجين وحفاز البلاتين. ويقدم اختزال الروابط الثنائية مراكز فراغية جديدة، وفي العديد من الحالات يتم الحصول على مخاليط من الداياستروميرات.



إن أكسدة المرتبط الحلقى الضخم المتناسق هو العملية المشاهدة الأكثر شيوعاً وهي سهلة للتمييز بين عمليات الأكسدة المتضمنة إضافة ذرات الأكسجين وتلك المتضمنة فقد ذرات الهيدروجين.

تم تصميم مرتبطات حلقيّة ضخمة لتحضير مترابكات الحديد، الكوبالت والنيكل القادرة على ربط ثنائي الأكسجين. وقد ذكرنا أن إحدى المشكلات لمثل هذه المترابكات النموذجية هي تشكيل مركبات أكسو- π ثنائية النوى. ومسار التفاعل الآخر الذي يمكن أن يسبب صعوبات هو انتقال ذرة الأكسجين إلى المرتبط المتناسق.

يقدم مترابك الكوبالت (III) ل 6.23^(١٦) المثال الجيد لهذا، بينما غير المحتمل هو إمكانية دخول ثنائي الأكسجين القفص للتفاعل مع الأيون الفلزّي مباشرةً. وتؤدي أكسدة $[Co(6.23)]^{3+}$ مع ثنائي الأكسجين في وجود الفحم المنشط كحفاز إلى تفاعلات المرتبطة الكبسولي. إن الخطوة الأولى هي في نزع الهيدروجين لتشكيل الإيمين 6.24 والتفاعل اللاحق يكون في دمج ذرة أكسجين لتشكيل مترابك ثنائي (الأميد) 6.25 (الشكل رقم ٦.٧).

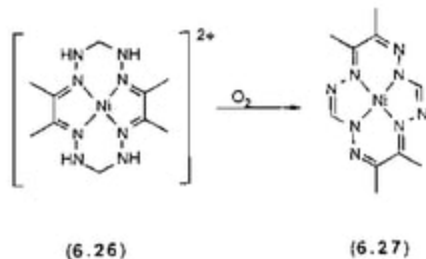


الشكل رقم (٦.٧). تؤدي أكسدة مترابك الكوبالت (III) من مرتبط تكامل بشكل متسلسل إلى الإيمين والأميد.

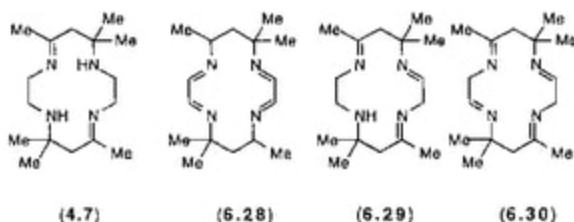
(١٦)



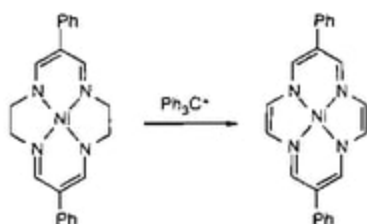
إن تشكيل الإيمينات هي النتيجة الشائعة من تفاعل الأكسجين والنواتج العديدة منزوعة الهيدروجين للمترابكات الحلقية الضخمة المحضرة بتعمد أو من خلال الصدفة. وقد تم الحصول على المترابك الحلقى الضخم 6.26 من تكثيف معياري ثنائي (هيدرازون) لثنائي الأسيتيل، $\text{MeC(=NNH}_2\text{)C(Me)=NNH}_2$ ، مع الفورمالدهيد. ويؤدي تفاعل 6.26 مع الهواء إلى المترابك المترافق بالكامل 6.27 المحتوي على المرتبط الأنيوني المزدوج الجديد. وتبدو القوة الدافعة لهذا التفاعل في تشكيل حلقة الثمانية عشر الأروماتية. والنتيجة هي "دوران rotation" المرتبط إلى حد أنه تستعمل ذرات النتروجين المانح المختلفة في 6.27 إلى المادة البادئة 6.26.



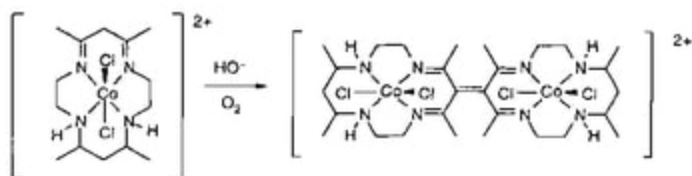
قد يستعمل المدى من عوامل الأكسدة الأخرى وعندما تتمتعن في مجال هذه التفاعلات يرى بأن التبرير المنطقي من ناحية الترافق أعلاه ربما كان ساذجاً. فعلى سبيل المثال، يتأكسد مترابك الحديد (II) $[\text{Fe}(4.7)]^{2+}$ إلى $[\text{Fe}(6.28)]^{2+}$ على الأكسدة الهوائية aerial oxidation. في هذه الحالة، ثم يحدث دوران المرتبط، لكن تم هجرة رابطيني الإيمين الثنائية الأصليتين. على التقيض من ذلك، تؤدي أكسدة $[\text{Ni}(4.7)]^{2+}$ بمحضر النيتريك بشكل متسلسل إلى المركبات غير المتبادلة $[\text{Ni}(6.29)]^{2+}$ و $[\text{Ni}(6.30)]^{2+}$.



قد تستعمل أيضاً عوامل حذف (تجريد) ذرة الهيدروجين أو الهيدريد مع المتراكبات الحلقية الضخمة والتفاعل النموذجي المتضمن كاتيون تريثيل (Ph_3C^+)، و trityl ، موجود في الشكل رقم (٦.٨). نلاحظ في هذه الحالة أنه يؤدي متراكب النيكل إلى نظام متناوب بعد الأكسدة.



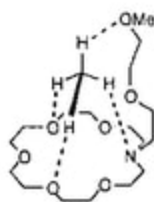
الشكل رقم (٦.٨). يمكن أن تؤدي أكسدة متراكب النيكل (II) إلى أنظمة متناوبة.



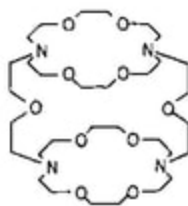
أشكال رقم (٦.٩). بلمرة ثنائية الجزيئات مؤكسدة oxidative لمتراكب الكوبالت (III).

النتيجة المحتملة النهائية لتفاعل الأكسدة هي بلمرة ثنائية الجزيئات لاثنين من الحلقات الضخمة لتعطي أنظمة ثنائية النوى جديدة ومعطى مثال عن هذا في الشكل رقم (٦.٩). يتفاعل متراكب الكوبالت (III) البادئ مع ثنائي الأكسجين في ظروف قلوية لتشكيل متراكب ثنائي الكوبالت (III) الجديد. إن الخطوة الأولى للتفاعل هي بلا شك نزع بروتون مجموعة الميثيلين النشطة مع بلمرة ثنائية الجزيء لاحقة إلى مركب ثنائي الهيدرو (الماء) الذي يتم نزع هيدروجينه ليعطي الناتج المشاهد على نحو رائع، تُستبقى المرتبطات المحورية في هذا التفاعل.

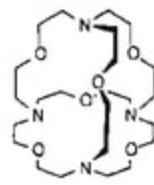
مستقرة جداً وقد تفصل في حالة صلبة أو كمنوع محلول. ولثوابت الاستقرار المحددة بالنسبة لمترابكات أيونات الأمونيوم مع ١٨-ناج-٦ قيم $\lg K$ في حدود 4 ، $[\text{PhNH}_2]\text{Br}$ ؛ $\lg K=3.99$ ، $[\text{EtNH}_2]\text{I}$ ؛ $\lg K=4.25$ ، $[\text{MeNH}_2]\text{I}$ ؛ $\lg K=4.27$ ، $[\text{NH}_4]\text{I}$ ؛ $\lg K=3.80$. إنها ممكنة حتى لاستعمال مستقبلات الرابطة الهيدروجينية الإضافية في السلاسل الجانبية لتجهيز موقع ربط رابع لكاتيون $[\text{NH}_4]^+$ ، 7.1 . والتمديد البسيط إلى ثنائي (ناج) إثيرات مثل 7.2 يسمح بترابط أيونات الأمونيوم المتعدد polyammonium المهم حيويًا للتنوع $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]^{2+}$.



(7.1)



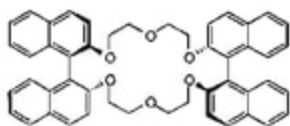
(7.2)



(7.3)

وتم تحيّل المرتبطات ثلاثية الأبعاد فيما مضى، وإمكانيتها لتصميم مرتبط تكبيل للكاتيون $[\text{NH}_4]^+$ إلى حد أنه تكون كل الروابط الهيدروجينية حلقة داخلية (داخل الحلقة) endocyclic. وينجز هذا في المرتبط 7.3 المعروف بالإسفيراند (بالكروي)

spherand والذي رُبط (قيد) $[NH_4]^+$ داخل التحويف (الشكل رقم ٧.٢)^(١٦). وليس من الضروري استعمال ذرات تروجين كمستقبلات للرابطة الهيدروجينية ويسرّبط أيضاً الكريبتاند [2.2.2] أيونات الأمونيوم. بشكل مثير للانتباه، يكون ترابط $[NH_4]^+$ أفضل وضوحاً بالضبط عنه مع 7.3 ويستطيع الكاتيون الدوران داخل تحويف الكريبتاند. إن الإثراء الناتجة والكريبتاندات قيد البحث للترابط الانتقائي ونقل مركبات الأمونيوم بنفس الطريقة المستعملة لأيونات معادن المجموعة الأولى والثانية. وبشاهد أحد التطبيقات الاستثنائية في ترابط انتقاء الإنانتيومر (الشماري) *enantioselective* لأحد إنانتيومرات أملاح الأمونيوم الكيرالية $[R^{(+) } NH_3]^+$ (حيث $R^{(+) }$ هو الألكيل الكيرالي المتبقي)، بمشتقات الإثير التاحي الكيرالي مثل 7.4.

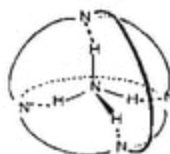


(7.4)



(7.6)

وقد ترتبط أيضاً الكاتيونات الأخرى بالمرتبطات الحلقية الضخمة وهذه مساحة استثنائية من الكيمياء التناسقية من المحتمل زيادتها في المستقبل. وتتضمن تلك الأمثلة



(٤، ٣، ٢)

الشكل رقم (٧.٢). ترابط 7.3 إلى أيون الأمونيوم.

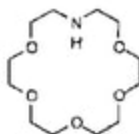
النموزجية لتفاعلات ربط هيدروجين لـ $[H_3O]^+$ مع 7.5^(٥) التي تشارك فيها ثلاث ذرات أكسجين في الرابطة الهيدروجينية ومتراكب جواندينيوم 7.6 مع بنزو-٢٧-٩-تاج-9-benzo-27-crown-9.

(٧.٢) تروابط الأيونات

Binding of anions

من الممكن أيضاً توسيع تعريفنا للكيمياء التناسقية لتشتمل على تصميم المرتبطات للأيونات. ومرة أخرى تعتمد التفاعلات الأساسية التي سنستعملها على الرابطة الهيدروجينية. ومع ذلك، بالمقارنة مع تروابط الكاتيونات العضوية، حيث يعمل المرتبط كمستقبل رابطة الهيدروجين والضيف كمانح رابطة الهيدروجين، والوضع يكون معكوساً عادةً في ربط الأيون. علاوة على ذلك، من أجل زيادة التفاعلات الإلكترونية ستاتيكية إلى الحد الأعلى سيكون من المفيد أن تمتلك عوائل كاتيونية وتلبي أملاح الأمونيوم المتعدد الحلقية (بمعنى آخر، حلقات الأزا المتعددة polyaza الضخمة المبرنة والكريتاندات) هذه المتطلبات.

وسوف يكون العائل المثالي للأيونات أحادية الذرة البسيطة مثل الكلوريد كروياً، وبوجد المثال الجيد بالمرتبط 7.3. يعمل هذا المرتبط كمستقبل رابطة الهيدروجين وتشكل أربع روابط هيدروجينية مع $[NH_4]^+$. ومع ذلك، في شكله المبرن من $[H_4.7.3]^+$

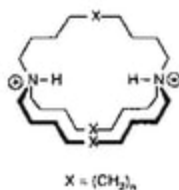


(٥)

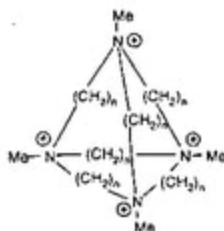
(7.5)

يعمل كمانح رابطة هيدروجينية ويربط أيون الكلوريد. وقد تستعمل عوائل أكثر بساطة وأمتلة نموذجية تتضمن 7.7 و 7.8.

ويكون من المحتمل تصميم مرتبطات بانتقائية لأيونات الهاليد الخاصة التي تعتمد على أولويات تناسقها. والكريبتاند 7.9 قد يكون ميرتن سداسياً hexaprotonated عند الأمينات الثانوية ويشكل الكاتيون السداسي متراكبات بنسبة 1:1 مع أيونات الفلوريد، الكلوريد، والبروميد. إن هندسة التناسق حول أيونات البروميد والكلوريد الأكبر تكون ثمانية الأوجه بست روابط هيدروجين متصلة بين أيون الهاليد والأمونوم N-H. كما أن أيون الفلوريد الأصغر يربط الهيدروجين فقط إلى إجمالي مجموعات N-H الأربعة، ثلاثة من أحد الأطراف وواحد من الطرف الآخر للكريبتاند (الشكل رقم 7.3).

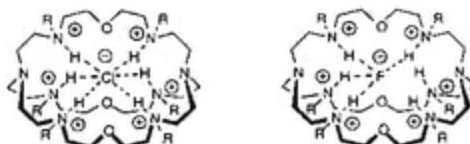


(7.7)



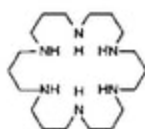
(7.8)

للكريبتاند 7.9^(٦) الشكل المطوّل (المستطال) elongated الذي يستمر بعد البرتنة السداسية، وقد يكون من الممكن ربط الأيونات الخطية وظهر هذا بوضوح من قبل التكوين لنتاج جمعي adduct 1:1 الذي يربط فيه أيون الأزيد N_3^- داخل التحويّف.



الشكل رقم (٧.٣). ترابط أيونات الكلوريد والفلوريد داخل تحويّف الكريبتاند 7.9.

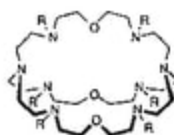
تم تركيز الاهتمام الخاص على التمييز الجزيئي وترايط الكربوكسيلات والفوسفاتات ومرتبطات متعددة صُمّمت لتحسين تفاعلها مع هذه الأيونات. وأُنيت الكاتيونات المشتقة من حلقات الأزا المتعدد الضخمة مثل 7.10 و 7.11 لتكون فعالة في ربط المدى لمثل هذه الأيونات.



(7.10)



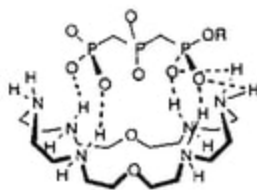
(7.11)



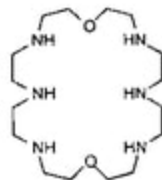
(7.9)

(٦)

كان من الممكن حتى استعمال ربط الفوسفات إلى الحلقات الضخمة هذا النوع لتطوير الحفازات لتميؤ ثلاثي فوسفات الأدينوسين (ATP)، عملية الاهتمام الواضح في تعزيز فهمنا لعمليات نقل الفوسفوريل phosphoryl الحيوي. لقد أثبت الشكل المبرهن سداسياً من تاج الأزا 7.12 ليكون حفازاً فعالاً لتميؤ ثلاثي فوسفات الأدينوسين والفوسفاتات المتعددة الأخرى. ومن المعتقد أن الحلقة الضخمة تلعب عدداً من الأدوار؛ أولها: الروابط الهيدروجينية من مجموعات الأمونيا إلى ذرات أكسجين الفوسفات تستخدم كل من ربط الفوسفات، وتنشيط المرتبط نحو الهجوم النيوكليوفيلي ولربطه في شكل إلى حد أن الهجوم ياحدى ذرات نتروجين المرتبط يصبح محتملاً. ويعطى المنظر التخطيطي للفوسفات المرتبط في 7.13 (وتم حذف الشحن للوضوح).



(7.13)



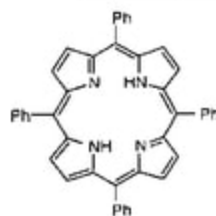
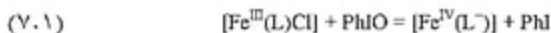
(7.12)

(٧.٣) الحفز الحيوي بالمتراكبات الحلقية الضخمة

Biocatalysis by Macrocyclic Complexes

أدت الاستقرارية الحركية والديناميكية الحرارية العالية للمتراكبات الحلقية الضخمة من المعادن الانتقالية إلى اهتمام كبير في استعمالها كحفازات بشكل خاص، تقدم مرتبطات مثل السيكلام الفرصة لضبط خواص الأكسدة والاختزال للمراكز المعدنية خلال

استبدال المرتبط وترك موقعين محوريين أيضاً متوفرين لتركيب الرقائق.
تعتمد عمليات الحفز العديدة على مترابكات معادن انتقالية للفررين
ومرتبطات الفينالوسيانين الموصوفة. إن هذه المترابكات مهمة خصوصاً في تفاعلات
الأكسدة المتضمنة ثنائي أكسجين حزيني أو عوامل أكسدة بسيطة أخرى وفي أحيان
كثيرة جداً تتضمن مترابكات الحديد، والمنجنيز أو الكوبالت. وقد تم توجيه معظم هذا
العمل مباشرة نحو فهم عمل الفررينات في الأنظمة الحيوية.
سوف نخدم بضعة أمثلة من الأنظمة الحفزية المشيدة لتأكيد فائدة مرتبطات
الفررين. إن تشكيلة مترابكات فررين الحديد ضمن أنظمة بسيطة جداً مثل
[Fe(tpp)Cl] (ميزو- ترافينيل فررين)^(٧) تكون فعالة في أكسدة الألكانات،
الألكينات أو الأرينات باستعمال PhIO كمؤكسد أولي primary oxidant. تتحول
الألكانات أولاً إلى كحولات بينما تعطي الألكينات محاليل من الإيبوكسيدات
epoxides والكحولات الأليلية allylic. ويعتقد أن الخطوة المفتاح في التفاعل كانت
تحويل المادة البادئة الحديد (III) إلى نوع أكسو الحديد (V) التقليدي (فعلياً كاتيون
فررين الحديد (IV)) (المعادلة رقم ٧.١).



meso-tetraphenylporphyrin

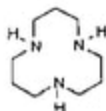
(٧)

إن التفاعلات المناظرة مع فررينات الموليبدنيوم (V) والمنجنيز (III) معروفة أيضاً.

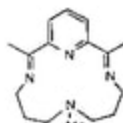
كما استعمل عدد من المرتبطات الأيسر في محاولات لإعادة إنتاج حفز حيوي، وستعطي بضعة أمثلة هنا. أما الأمثلة الإضافية فستكون في متن كتاب الكيمياء التناسقية الحيوية *Biocoordination Chemistry*. ويحفز إنزيم الأهدراز الكربون إماهة (ثيمو) ثاني أكسيد الكربون (المعادلة رقم ٧.٢) ويكبح (بمحتوي) الزنك (II) عند الموقع النشط. ويعتقد أن عدد تناسق الزنك يتفاوت بين أربعة وخمسة في دورة الحفز وأحد المرتبطات هو جزئيء الماء الذي يتترن مع pK_a تقترب إلى سبعة تحت ظروف فيسيولوجية.



ويتم الحصول على متراكبات المرتبط 7.14^(A) من تكييف معياري ٦.٢- ثنائي أسيتيل بيريدين مع $H_2N(CH_2)_3NMe(CH_2)_3NH_2$ في وجود الأيونات المعدنية. ويحتوي متراكب الزنك $[Zn(7.14)(H_2O)]^{2+}$ على مركز زنك هماسي التناسق مع جزئيء ماء محوري. و pK_a لجزئيء الماء المتناسق يشبه تقريباً ذلك من الميتالواينزيم (الإنزيم المعدني) metalloenzyme ويعرض المتراكب نشاطاً حفزياً متواضعاً جداً للتفاعل في المعادلة رقم (٧.٢). واستعملت أيضاً متراكبات الزنك للحلقة الضخمة 7.15 كمنادج للموقع النشط للأهدراز الكربوني، وعلى الرغم من أنها ليست فعالة خصوصاً بالنسبة لتفاعل التعمير



(7.15)



(7.14)

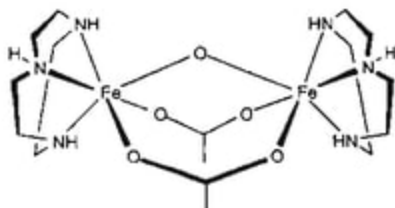
(A)

(الإمامة) إلا أنها تعيد إنتاج عدداً من الميزات الديناميكية المرتبط بالتغير في عدد التناسق من أربعة إلى خمسة، وتتفاعل أيضاً مع الثيوسيانات SCN^- . ويستعمل هذا الأيون الأخير كثيراً كنموذج لثاني أكسيد الكربون كما أنه يمتلك نفس الهندسة الحلقية.

وقد قدم تركيب فيتامين B_{12} في الفصل الثاني. في وقت توضيحه الهيكلي كان الاعتقاد الراجع أن مترابك الكوبالت (III) يستطيع تشكيل روابط $Co-C$ مستقرة في المحلول المائي تحت ظروف فسيولوجية. وكان الاعتقاد أن المرتبط الحلقية الضخم مهم وحضرت مترابكات كوبالت (III) حلقية ضخمة كثيرة في محاولات لإعادة إنتاج هذا السلوك. وقد أثبتت الدراسات أن تلك الحلقات تكون ناجحة جداً على الأصح- فالأغلبية الواسعة من المرتبطات الحلقية الضخمة قادرة على إعطاء مترابكات تحتوي على روابط $Co^{III}-C$ مستقرة، لكن عند التفكير بما حدث في السابق يظهر أن الغالبية من المرتبطات اللاحلقية قادرة أيضاً على مثل هذا الاستقرار (الترسيخ). ورغم ذلك، هناك تشكيلة هائلة من المشتقات الحلقية الضخمة المحتوية على مراكز كوبالت (III) عضو معدنية التي تُعيد إنتاج بعض الميزات لفيتامين B_{12} .

إن كل من الهيميراثرين hemerythrin والهيموسيانين hemocyanin هما بروتينات ناقلة ثنائي الأكسجين موجودة في الأنواع المختلفة من اللا فقريات. تحتوي مواقع ترابط ثنائي الأكسجين على مركزين حديد أو نحاس على التوالي. وبذل الجهد الكبير في تحضير مترابكات ثنائية النوى النموذجية التي تُعيد إنتاج الخواص الطيفية (إذا لم تكن كيميائية) هذه البروتينات المعدنية. والبعض من النماذج الأكثر نجاحاً استعملت المرتبط البسيط جداً ثلاثي أزايسكلونونان tricyclononane، ويعرض الشكل رقم (٧.٤) مترابك حديد ثنائي النوى لهذا المرتبط الذي يُعيد إنتاج العديد من الميزات الهيكلية للهيميراثرين. إن الميزات الرئيسية هي وجود جسري مرتبطات كربوكسيلات سوباً مع جسر مرتبط أكسو. ويقدم العمل الأكثر حداثة مع ثلاثي أزايسكلونونان نماذج ملدى من بروتينات

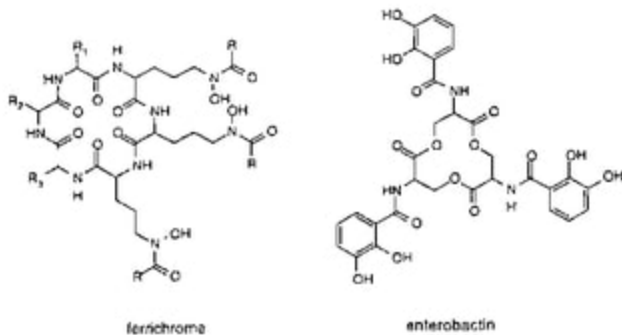
معدنية حديد ونحاس أخرى. ووجد لبعض مشتقات ثلاثي أزا سيكلونونان تطبيقات تجارية كمرتبطات في حفازات أكسدة أساسها منجنيز.



الشكل رقم (٧.٤). متراكب ثلاثي أزا سيكلونونان الذي يُعيد إنتاج ميزات الموقع النشط للهيميرالين.

وتنهي هذا الجزء بملاحظة عدد من العمليات الحيوية الإضافية التي تشترك فيها متراكبات معدنية للمرتبطات الحلقية الضخمة؛ لأن العديد من العمليات الحيوية تتضمن متراكبات حديد، وتطورت آليات معقدة (متطورة) جداً للتحكم في أيض الحديد *iron metabolism*. وطورت بعض البكتريا الهوائية *aerobic* مرتبطات فعالة جداً المعروفة بالحاملات الحديدية *siderophores* لربط الحديد. إن متراكبات الحديد (III) لهذه المرتبطات تكون مستقرة جداً ($\lg K > 30$). والكرومات الحديدية *ferrichromes* هي واحدة من صنف الحامل الحديدي، وتتكوّن من حلقة ثمانية عشر عضواً من حلقات بنيد صغير *oligopeptide* ضخمة متصلة بذيل مجموعات الهيدروكسامات *hydroxamate*. وتربط مجموعات الهيدروكسامات الثلاثة المبرّنة الحديد كحديد (III) ويكون فعالاً جداً بحيث تستطيع البكتريا أن تسنخلص حديداً من الحديد المقاوم للصدأ. ويستعمل المرتبط الحلقى الضخم المختلف المسمى إنتروباكتين (البكتين المعوي) *enterobactin* من قبل البكتريا المعوية *enteric bacteria*. مرة ثانية تقدم الأحماض الأمينية التركيب الحلقى الضخم، لكن في الإنتروباكتين يرتبط الحديد بثلاثة مستبدلات كاتيكول. لهذا المركب

أعلى ثابت ترابط معروف بالنسبة للحديد (III) بقيم $lg K$ في حدود ١٥٢، ولأن القلب الحلقفي الضخم يُشتق من أحماض أمينية (كربالية)، فقد حددت سابقاً الكيمياء الفراغية المطلقة عند المركز الفلزي (Δ أو Λ). وتعطي الإنتروباكتين المُحدث طبيعياً متراكب الحديد Δ .



(٤.٧) ملاحظات ختامية

Concluding Remarks

لقد أعطى هذا الكتاب نظرة عامة لا أكثر عن الكيمياء التناسقية الحلقفية الضخمة. وتم إعطاء بعضاً من دلالة سلسلة المرتبطات التي تم دراستها سويماً مع الميزات الرئيسة الهيكلية وكيمياء تفاعل المتراكبات التي تشكلت. وفي كافة أنحاء الكتاب، تم مناقشة تطبيقات متنوعة بإيجاز على الرغم من عدم تجميع هذه معاً في فصل واحد. والإمكانية الحقيقية للكيمياء الحلقفية الضخمة هي حالياً في طور التعزيز. إن الاستراتيجيات التثبيدية الأساسية راسخة جيداً والكيمياء التناسقية مفهومة جيداً. يتعلق معظم الجهد الحالي بتحسين الخواص الهامة وصناعة الأدوات التي تدمج المرتبطات الحلقفية الضخمة.

هل تختلف الكيمياء الحلقية أي اختلاف عن المساحات الأخرى من الكيمياء التناسقية؟ من المحتمل لا- لكنها كانت المسؤولة عن التغير في الطريقة التي يفكر بها كيميائيو اللا عضوية بشأن هذا الموضوع.
وكما قلت في البداية، الكيمياء الحلقية الضخمة مرحلة قبل كل شيء.

القراءة الإضافية

Further Reading

- إن الكتب والدراسات المدرجة أدناه تحتوي على حسابات جيدة عن الكيمياء التناسقية الحلقية الضخمة. وتحتوي معظم الكتب المعاصرة للكيمياء اللا عضوية أو اللا عضوية الحيوية أيضاً على فصول أو أجزاء هامة على المرتبطات الحلقية الضخمة.
- Bernal, I. ed. *Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocycles*, Elsevier, Amsterdam. (1987).
- Black, D.St.C. Chapters 7.4 and 61.1 in *Comprehensive Co- ordination Chemistry*, eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. McCleverty, Pergamon, Oxford. (1987).
- Constable, E.G.. *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim. (1995).
- Dietrich, B., Viout, P., and Lehn, J.-M. *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim. (1993).
- Fenton, D. *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press, Oxford. (1995).
- Gutsche, C.D. *Calixarenes*, RSC, Cambridge. (1989).
- Gokel, G.W. *Crown Ethers and Cryptands*, RSC, Cambridge. (1991).
- de Sousa Healy, M. and Rest, A.J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 21, 1. (1978).
- Herrick, K., Tasker, P.A., and Lindoy, L.F. *Progr. Inorg. Chem.*, 33, 1. . (1985).
- Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim. (1995).
- Lindoy, L.F. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* Cambridge University Press, Cambridge. (1989).
- Izatt, R.M., Christensen, J.J. eds. *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York. (1978).

- Melson, G.A. ed. *Co-ordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York. (1979).
- Newkome, G.R. ed. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 9. Elsevier, Oxford. (1997).
- Parker, D. *Macrocyclic Synthesis, A Practical Approach*. OUP, Oxford, 1996. (1996).
- Vögtle, F. and Weber, E. *Host Guest Complex Chemistry*, Springer, Berlin. (1985).

ثبت المصطلحات

أولاً: عربي - إنجليزي

أ

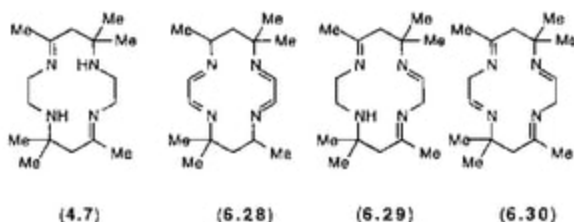
azacrown ethers	إثيرات تاج أزا
polyethers	إثيرات متعددة
reduction	اختزال
disproportionate	اختلال التناسب
neurotransmission	إرسال عصبي
aza	أزا
azide	أزيد
axial substitution	استبدال محوري
acylation	أسيلة، إضافة مجموعة أسيل
metallation	إضافة فلز
rearrangement	إعادة ترتيب
acrylonitrile	أكريلونيتريل

redox	أكسدة واختزال
π -oxo	أكسو- π
photoresponsive	الاستجابة الضوئية
enteric bacteria	البكتريا المعوية
cyclen	السيكلين
molecular hosts	العوائل الجزيئية
alkalide	القلويد
electrides	إلكتريدات
ferrichromes	الكرومات الحديدية
cryptand	الكريبتاند
alkylation	ألكلة
biomimetic	المحاكاة الحيوية
oligomers	اليعمرات أو أوليغومرات (بوليمرات صغيرة)
softer	ألين
aminobenzaldehyde	أمينو بنزالدهيد
aminol	أمينول
enantiomer	إنانتيومر، متمارئ
enterobactin	إنتروباكتين، الباكتين المعوي
entropy	أنتروبي (درجة التعادل الحراري)
enantioselective	انتقاء الإنانتيومر
antimony	أنتيموني
stoichiometry	انضباط نسب الذرات
reversibility	انعكاسية، معكوسية

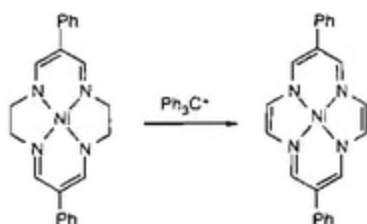
carbonic anhydrase	أنهيدراز كاربوني
anionic	أنيوني
metabolism	أيض
imidazole	إيمدازول
sodide ion	أيون الصوديوم
ammonium ions	أيونات الأمونيوم
Zinti ions	أيونات زيتل



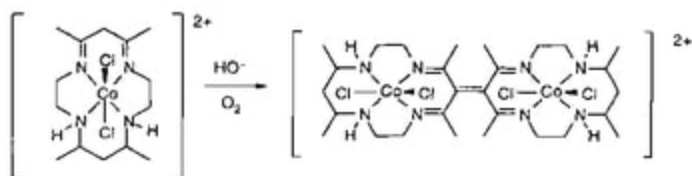
oligopeptide	ببتيد صغير
protoporphyrin	برتوبورفيرين
heme (haem) proteins	بروتينات الهيم
bromination	برومة، إضافة بروم
aerobic	بكتريا هوائية
dimerization	بلعمة ثنائية الجزيئات، تشكيل ثنائي الجزيئات
oligomerization	بلعمة صغيرة (أوليغومرة أو أوليغمرة)
benzaldehyde	بنزالدهيد
benzo	بنزو
purple benzene	بنزين أرجواني
porphyrin	بورفيرين
trimer	بوليمر ثلاثي الجزيئات
peroxo	بيروكسو



قد تستعمل أيضاً عوامل حذف (تجريد) ذرة الهيدروجين أو الهيدريد مع المتراكبات الحلقية الضخمة والتفاعل النموذجي المتضمن كاتيون تريثيل (Ph_3C^+)، و trityl ، موجود في الشكل رقم (٦.٨). نلاحظ في هذه الحالة أنه يؤدي متراكب النيكل إلى نظام متناوب بعد الأكسدة.



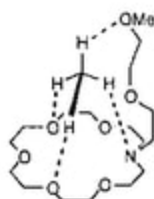
الشكل رقم (٦.٨). يمكن أن تؤدي أكسدة متراكب النيكل (II) إلى أنظمة متناوبة.



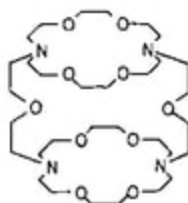
أشكال رقم (٦.٩). بلمرة ثنائية الجزيئات مؤكسدة oxidative لمتراكبات الكوبالت (III).

النتيجة المحتملة النهائية لتفاعل الأكسدة هي بلمرة ثنائية الجزيئات لاثنين من الحلقات الضخمة لتعطي أنظمة ثنائية النوى جديدة ومعطى مثال عن هذا في الشكل رقم (٦.٩). يتفاعل متراكب الكوبالت (III) البادئ مع ثنائي الأكسجين في ظروف قلوية لتشكيل متراكب ثنائي الكوبالت (III) الجديد. إن الخطوة الأولى للتفاعل هي بلا شك نزع بروتون مجموعة الميثيلين النشطة مع بلمرة ثنائية الجزيء لاحقة إلى مركب ثنائي الهيدرو (الماء) الذي يتم نزع هيدروجينه ليعطي الناتج المشاهد على نحو رائع، تُستبقى المرتبطات المحورية في هذا التفاعل.

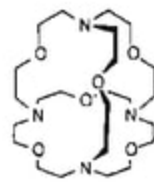
مستقرة جداً وقد تفصل في حالة صلبة أو كنوع محلول. ولثوابت الاستقرار المحددة بالنسبة لمترابكات أيونات الأمونيوم مع ١٨-ناج-٦ قيم $\lg K$ في حدود 4 ، $[\text{PhNH}_2]\text{Br}$ ؛ $\lg K=3.99$ ، $[\text{EtNH}_2]\text{I}$ ؛ $\lg K=4.25$ ، $[\text{MeNH}_2]\text{I}$ ؛ $\lg K=4.27$ ، $[\text{NH}_4]\text{I}$ ؛ $\lg K=3.80$. إنها ممكنة حتى لاستعمال مستقبلات الرابطة الهيدروجينية الإضافية في السلاسل الجانبية لتجهيز موقع ربط رابع لكاتيون $[\text{NH}_4]^+$ ، 7.1. والتمديد البسيط إلى ثنائي (ناج) إثيرات مثل 7.2 يسمح بتربط أيونات الأمونيوم المتعدد polyammonium المهم حيويًا للتوع $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]^{2+}$.



(7.1)



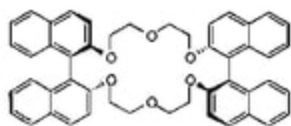
(7.2)



(7.3)

وتم تحيّل الترابطات ثلاثية الأبعاد فيما مضى، وإمكانيتها لتصميم مرتبط تكبيل للكاتيون $[\text{NH}_4]^+$ إلى حد أنه تكون كل الروابط الهيدروجينية حلقة داخلية (داخل الحلقة) endocyclic. وينجز هذا في المرتبط 7.3 المعروف بالإسفيراند (بالكروي)

spherand والذي رُبط (قيد) $[NH_4]^+$ داخل التحويف (الشكل رقم ٧.٢)^(١٦). وليس من الضروري استعمال ذرات تروجين كمستقبلات للرابطة الهيدروجينية ويسرّب أيضاً الكريبتاند [2.2.2] أيونات الأمونيوم. بشكل مثير للانتباه، يكون ترابط $[NH_4]^+$ أفضل وضوحاً بالضغط عنه مع 7.3 ويستطيع الكاتيون الدوران داخل تحويف الكريبتاند. إن الإثراء الناتجة والكريبتاندات قيد البحث للترابط الانتقائي ونقل مركبات الأمونيوم بنفس الطريقة المستعملة لأيونات معادن المجموعة الأولى والثانية. وبشاهد أحد التطبيقات الاستثنائية في ترابط انتقاء الإنانتيومر (الشماري) *enantioselective* لأحد إنانتيومرات أملاح الأمونيوم الكيرالية $[R^{(+) } NH_3]^+$ (حيث $R^{(+) }$ هو الألكيل الكيرالي المتبقي)، بمشتقات الإثير التاحي الكيرالي مثل 7.4.

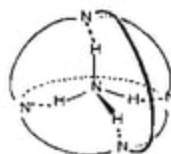


(7.4)



(7.6)

وقد ترتبط أيضاً الكاتيونات الأخرى بالمرتبطات الحلقية الضخمة وهذه مساحة استثنائية من الكيمياء التناسقية من المحتمل زيادتها في المستقبل. وتتضمن تلك الأمثلة



(٤، ٣، ٢)

الشكل رقم (٧.٢). ترابط 7.3 إلى أيون الأمونيوم.

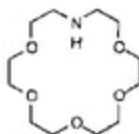
النموزجية لتفاعلات ربط هيدروجين لـ $[H_3O]^+$ مع 7.5^(٥) التي تشارك فيها ثلاث ذرات أكسجين في الرابطة الهيدروجينية ومتراكب جواندينيوم 7.6 مع بنزو-٢٧-٩-تاج-9-benzo-27-crown-9.

(٧.٢) ترابط الأنيونات

Binding of anions

من الممكن أيضاً توسيع تعريفنا للكيمياء التناسقية لتشتمل على تصميم المرتبطات للأنيونات. ومرة أخرى تعتمد التفاعلات الأساسية التي سنستعملها على الرابطة الهيدروجينية. ومع ذلك، بالمقارنة مع ترابط الكاتيونات العضوية، حيث يعمل المرتبط كمستقبل رابطة الهيدروجين والضيف كمانح رابطة الهيدروجين، والوضع يكون معكوساً عادةً في ربط الأنيون. علاوة على ذلك، من أجل زيادة التفاعلات الإلكترونية ستاتيكية إلى الحد الأعلى سيكون من المفيد أن تمتلك عوائل كاتيونية وتلبي أملاح الأمونيوم المتعدد الحلقيّة (بمعنى آخر، حلقات الأزا المتعددة polyaza الضخمة المبرنة والكريتانادات) هذه المتطلبات.

وسوف يكون العائل المثالي للأنيونات أحادية الذرة البسيطة مثل الكلوريد كروياً، وبوجد المثال الجيد بالمرتبط 7.3. يعمل هذا المرتبط كمستقبل رابطة الهيدروجين وتشكل أربع روابط هيدروجينية مع $[NH_4]^+$. ومع ذلك، في شكله المبرن من $[H_4.7.3]^+$

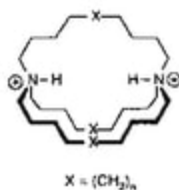


(٥)

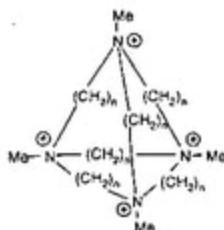
(7.5)

يعمل كمانح رابطة هيدروجينية ويربط أيون الكلوريد. وقد تستعمل عوائل أكثر بساطة وأمتلة نموذجية تتضمن 7.7 و 7.8.

ويكون من المحتمل تصميم مرتبطات بانتقائية لأيونات الهاليد الخاصة التي تعتمد على أولويات تناسقها. والكريبتاند 7.9 قد يكون ميرتن سداسياً hexaprotonated عند الأمينات الثانوية ويشكل الكاتيون السداسي متراكبات بنسبة 1:1 مع أيونات الفلوريد، الكلوريد، والبروميد. إن هندسة التناسق حول أيونات البروميد والكلوريد الأكبر تكون ثمانية الأوجه بست روابط هيدروجين متصلة بين أيون الهاليد والأمونوم N-H. كما أن أيون الفلوريد الأصغر يربط الهيدروجين فقط إلى إجمالي مجموعات N-H الأربعة، ثلاثة من أحد الأطراف وواحد من الطرف الآخر للكريبتاند (الشكل رقم ٧.٣).

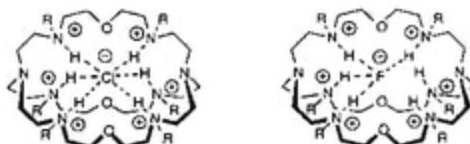


(7.7)



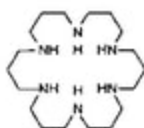
(7.8)

للكريبتاند 7.9^(٦) الشكل المطوّل (المستطال) elongated الذي يستمر بعد البرتنة السداسية، وقد يكون من الممكن ربط الأيونات الخطية وظهر هذا بوضوح من قبل التكوين لنتاج جمعي adduct 1:1 الذي يربط فيه أيون الأزيد N_3^- داخل التحويّف.



الشكل رقم (٧.٣). ترابط أيونات الكلوريد والفلوريد داخل تجويف الكريبتاند 7.9.

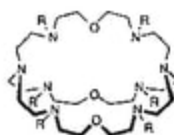
تم تركيز الاهتمام الخاص على التمييز الجزيئي وترايط الكربوكسيلات والفوسفاتات ومرتبطات متعددة صُممت لتحسين تفاعلها مع هذه الأيونات. وأُنيت الكاتيونات المشتقة من حلقات الأزا المتعدد الضخمة مثل 7.10 و 7.11 لتكون فعالة في ربط المدى لمثل هذه الأيونات.



(7.10)



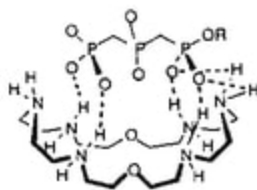
(7.11)



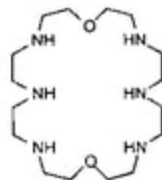
(7.9)

(٦)

كان من الممكن حتى استعمال ربط الفوسفات إلى الحلقات الضخمة هذا النوع لتطوير الحفازات لتميؤ ثلاثي فوسفات الأدينوسين (ATP)، عملية الاهتمام الواضح في تعزيز فهمنا لعمليات نقل الفوسفوريل phosphoryl الحيوي. لقد أثبت الشكل المبرهن سداسياً من تاج الأزا 7.12 ليكون حفازاً فعالاً لتميؤ ثلاثي فوسفات الأدينوسين والفوسفاتات المتعددة الأخرى. ومن المعتقد أن الحلقة الضخمة تلعب عدداً من الأدوار؛ أولها: الروابط الهيدروجينية من مجموعات الأمونيا إلى ذرات أكسجين الفوسفات تستخدم كل من ربط الفوسفات، وتنشيط المرتبط نحو الهجوم النيوكليوفيلي ولربطه في شكل إلى حد أن الهجوم ياحدى ذرات نتروجين المرتبط يصبح محتملاً. ويعطى المنظر التخطيطي للفوسفات المرتبط في 7.13 (وتم حذف الشحن للوضوح).



(7.13)



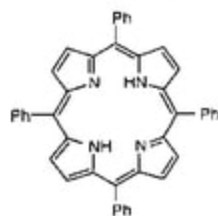
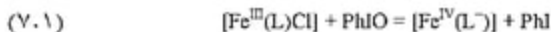
(7.12)

(٧.٣) الحفز الحيوي بالمتراكبات الحلقية الضخمة

Biocatalysis by Macrocyclic Complexes

أدت الاستقرارية الحركية والديناميكية الحرارية العالية للمتراكبات الحلقية الضخمة من المعادن الانتقالية إلى اهتمام كبير في استعمالها كحفازات بشكل خاص، تقدم مرتبطات مثل السيكلام الفرصة لضبط خواص الأكسدة والاختزال للمراكز المعدنية خلال

استبدال المرتبط وترك موقعين محوريين أيضاً متوفرين لتركيب الرقائق.
تعتمد عمليات الحفز العديدة على مترابكات معادن انتقالية للفرغرين
ومرتبطات الفينالوسيانين الموصوفة. إن هذه المترابكات مهمة خصوصاً في تفاعلات
الأكسدة المتضمنة ثنائي أكسجين حزمي أو عوامل أكسدة بسيطة أخرى وفي أحيان
كثيرة جداً تتضمن مترابكات الحديد، والمنحيز أو الكوبالت. وقد تم توجيه معظم هذا
العمل مباشرة نحو فهم عمل الفرغرينات في الأنظمة الحيوية.
سوف نخدم بضعة أمثلة من الأنظمة الحفزية المشيدة لتأكيد فائدة مرتبطات
الفرغرين. إن تشكيلة مترابكات فرغرين الحديد ضمن أنظمة بسيطة جداً مثل
[Fe(tpp)Cl] (مزو- تترافينيل فرغرين)^(٧) تكون فعالة في أكسدة الألكانات،
الألكينات أو الأرينات باستعمال PhIO كمؤكسد أولي primary oxidant. تتحول
الألكانات أولاً إلى كحولات بينما تعطي الألكينات محاليل من الإيبوكسيدات
epoxides والكحولات الأليلية allylic. ويعتقد أن الخطوة المفتاح في التفاعل كانت
تحويل المادة البادئة الحديد (III) إلى نوع أكسو الحديد (V) التقليدي (فعلياً كاتيون
فرغرين الحديد (IV)) (المعادلة رقم ٧.١).



meso-tetraphenylporphyrin

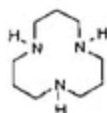
(٧)

إن التفاعلات المناظرة مع فررينات الموليبدنيوم (V) والمنجنيز (III) معروفة أيضاً.

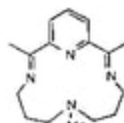
كما استعمل عدد من المرتبطات الأيسر في محاولات لإعادة إنتاج حفز حيوي، وستعطي بضعة أمثلة هنا. أما الأمثلة الإضافية فستكون في متن كتاب الكيمياء التناسقية الحيوية *Biocoordination Chemistry*. ويحفز إنزيم الأهدراز الكربون إماهة (ثيمو) ثاني أكسيد الكربون (المعادلة رقم ٧.٢) ويكبح (بمحتوي) الزنك (II) عند الموقع النشط. ويعتقد أن عدد تناسق الزنك يتفاوت بين أربعة وخمسة في دورة الحفز وأحد المرتبطات هو جزئيء الماء الذي يتترن مع pK_a تقترب إلى سبعة تحت ظروف فيسيولوجية.



ويتم الحصول على متراكبات المرتبط 7.14^(A) من تكتيف معياري ٦.٢- ثنائي أسيتيل بيريدين مع $H_2N(CH_2)_3NMe(CH_2)_3NH_2$ في وجود الأيونات المعدنية. ويحتوي متراكب الزنك $[Zn(7.14)(H_2O)]^{2+}$ على مركز زنك هماسي التناسق مع جزئيء ماء محوري. و pK_a لجزئيء الماء المتناسق يشبه تقريباً ذلك من الميتالواينزيم (الإنزيم المعدني) metalloenzyme ويعرض المتراكب نشاطاً حفزياً متواضعاً جداً للتفاعل في المعادلة رقم (٧.٢). واستعملت أيضاً متراكبات الزنك للحلقة الضخمة 7.15 كمنادج للموقع النشط للأهدراز الكربوني، وعلى الرغم من أنها ليست فعالة خصوصاً بالنسبة لتفاعل التعمير



(7.15)



(7.14)

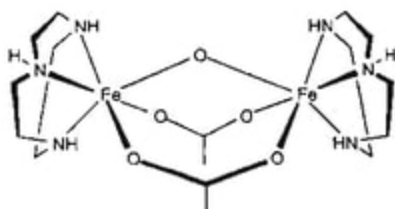
(A)

(الإمامة) إلا أنها تعيد إنتاج عدداً من الميزات الديناميكية المرتبط بالتغير في عدد التناسق من أربعة إلى خمسة، وتتفاعل أيضاً مع الثيوسيانات SCN^- . ويستعمل هذا الأيون الأخير كثيراً كنموذج لثاني أكسيد الكربون كما أنه يمتلك نفس الهندسة الحلقية.

وقد قدم تركيب فيتامين B_{12} في الفصل الثاني. في وقت توضيحه الهيكلي كان الاعتقاد الراجع أن مترابك الكوبالت (III) يستطيع تشكيل روابط $Co-C$ مستقرة في المحلول المائي تحت ظروف فسيولوجية. وكان الاعتقاد أن المرتبط الحلقية الضخم مهم وحضرت مترابكات كوبالت (III) حلقية ضخمة كثيرة في محاولات لإعادة إنتاج هذا السلوك. وقد أثبتت الدراسات أن تلك الحلقات تكون ناجحة جداً على الأصح- فالأغلبية الواسعة من المرتبطات الحلقية الضخمة قادرة على إعطاء مترابكات تحتوي على روابط $Co^{III}-C$ مستقرة، لكن عند التفكير بما حدث في السابق يظهر أن الغالبية من المرتبطات اللاحلقية قادرة أيضاً على مثل هذا الاستقرار (الترسيخ). ورغم ذلك، هناك تشكيلة هائلة من المشتقات الحلقية الضخمة المحتوية على مراكز كوبالت (III) عضوية معدنية التي تُعيد إنتاج بعض الميزات لفيتامين B_{12} .

إن كل من الهيميراثرين hemerythrin والهيموسيانين hemocyanin هما بروتينات ناقلة ثنائي الأكسجين موجودة في الأنواع المختلفة من اللا فقريات. تحتوي مواقع ترابط ثنائي الأكسجين على مركزين حديد أو نحاس على التوالي. وبذل الجهد الكبير في تحضير مترابكات ثنائية النوى النموذجية التي تُعيد إنتاج الخواص الطيفية (إذا لم تكن كيميائية) هذه البروتينات المعدنية. والبعض من النماذج الأكثر نجاحاً استعملت المرتبط البسيط جداً ثلاثي أزايسكلونونان tricyclononane، ويعرض الشكل رقم (٧.٤) مترابك حديد ثنائي النوى لهذا المرتبط الذي يُعيد إنتاج العديد من الميزات الهيكلية للهيميراثرين. إن الميزات الرئيسية هي وجود جسري مرتبطات كربوكسيلات سوباً مع جسر مرتبط أكسو. ويقدم العمل الأكثر حداثة مع ثلاثي أزايسكلونونان نماذج ملدى من بروتينات

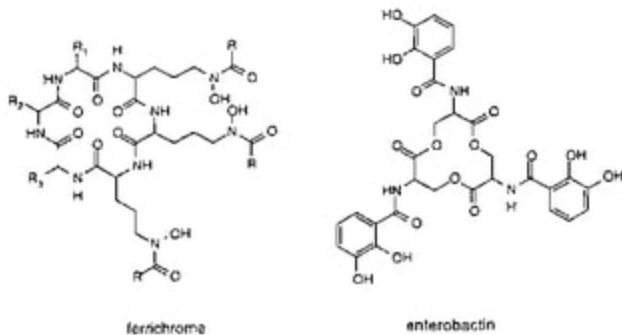
معدنية حديد ونحاس أخرى. ووجد لبعض مشتقات ثلاثي أزا سيكلونونان تطبيقات تجارية كمرتبطات في حفازات أكسدة أساسها منجنيز.



الشكل رقم (٧.٤). متراكب ثلاثي أزا سيكلونونان الذي يُعيد إنتاج ميزات الموقع النشط للهيميرالين.

وتنهي هذا الجزء بملاحظة عدد من العمليات الحيوية الإضافية التي تشترك فيها متراكبات معدنية للمرتبطات الحلقية الضخمة؛ لأن العديد من العمليات الحيوية تتضمن متراكبات حديد، وتطورت آليات معقدة (متطورة) جداً للتحكم في أيض الحديد *iron metabolism*. وطورت بعض البكتريا الهوائية *aerobic* مرتبطات فعالة جداً المعروفة بالحاملات الحديدية *siderophores* لربط الحديد. إن متراكبات الحديد (III) لهذه المرتبطات تكون مستقرة جداً ($\lg K > 30$). والكرومات الحديدية *ferrichromes* هي واحدة من صنف الحامل الحديدي، وتتكوّن من حلقة ثمانية عشر عضواً من حلقات بنيد صغير *oligopeptide* ضخمة متصلة بذيل مجموعات الهيدروكسامات *hydroxamate*. وتربط مجموعات الهيدروكسامات الثلاثة المبرّنة الحديد كحديد (III) ويكون فعالاً جداً بحيث تستطيع البكتريا أن تسنخلص حديداً من الحديد المقاوم للصدأ. ويستعمل المرتبط الحلقى الضخم المختلف المسمى إنتروباكتين (البكتين المعوي) *enterobactin* من قبل البكتريا المعوية *enteric bacteria*. مرة ثانية تقدم الأحماض الأمينية التركيب الحلقى الضخم، لكن في الإنتروباكتين يرتبط الحديد بثلاثة مستبدلات كاتيكول. لهذا المركب

أعلى ثابت ترابط معروف بالنسبة للحديد (III) بقيم $lg K$ في حدود ١٥٢، ولأن القلب الحلقفي الضخم يُشتق من أحماض أمينية (كربالية)، فقد حددت سابقاً الكيمياء الفراغية المطلقة عند المركز الفلزي (Δ أو Λ). وتعطي الإنتروباكتين المُحدث طبيعياً متراكب الحديد Δ .



(٤.٧) ملاحظات ختامية

Concluding Remarks

لقد أعطى هذا الكتاب نظرة عامة لا أكثر عن الكيمياء التناسقية الحلقفية الضخمة. وتم إعطاء بعضاً من دلالة سلسلة المرتبطات التي تم دراستها سوياً مع الميزات الرئيسة الهيكلية وكيمياء تفاعل المتراكبات التي تشكلت. وفي كافة أنحاء الكتاب، تم مناقشة تطبيقات متنوعة بإيجاز على الرغم من عدم تجميع هذه معاً في فصل واحد. والإمكانية الحقيقية للكيمياء الحلقفية الضخمة هي حالياً في طور التعزيز. إن الاستراتيجيات التثبيدية الأساسية راسخة جيداً والكيمياء التناسقية مفهومة جيداً. يتعلق معظم الجهد الحالي بتحسين الخواص الهامة وصناعة الأدوات التي تدمج المرتبطات الحلقفية الضخمة.

هل تختلف الكيمياء الحلقية أي اختلاف عن المساحات الأخرى من الكيمياء التناسقية؟ من المحتمل لا- لكنها كانت المسؤولة عن التغير في الطريقة التي يفكر بها كيميائيو اللا عضوية بشأن هذا الموضوع.
وكما قلت في البداية، الكيمياء الحلقية الضخمة مرحلة قبل كل شيء.

القراءة الإضافية

Further Reading

- إن الكتب والدراسات المدرجة أدناه تحتوي على حسابات جيدة عن الكيمياء التناسقية الحلقية الضخمة. وتحتوي معظم الكتب المعاصرة للكيمياء اللا عضوية أو اللا عضوية الحيوية أيضاً على فصول أو أجزاء هامة على المرتبطات الحلقية الضخمة.
- Bernal, I. ed. *Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocycles*, Elsevier, Amsterdam. (1987).
- Black, D.St.C. Chapters 7.4 and 61.1 in *Comprehensive Co- ordination Chemistry*, eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. McCleverty, Pergamon, Oxford. (1987).
- Constable, E.G.. *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim. (1995).
- Dietrich, B., Viout, P., and Lehn, J.-M. *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim. (1993).
- Fenton, D. *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press, Oxford. (1995).
- Gutsche, C.D. *Calixarenes*, RSC, Cambridge. (1989).
- Gokel, G.W. *Crown Ethers and Cryptands*, RSC, Cambridge. (1991).
- de Sousa Healy, M. and Rest, A.J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 21, 1. (1978).
- Herrick, K., Tasker, P.A., and Lindoy, L.F. *Progr. Inorg. Chem.*, 33, 1. . (1985).
- Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim. (1995).
- Lindoy, L.F. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* Cambridge University Press, Cambridge. (1989).
- Izatt, R.M., Christensen, J.J. eds. *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York. (1978).

- Melson, G.A. ed. *Co-ordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York. (1979).
- Newkome, G.R. ed. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 9. Elsevier, Oxford. (1997).
- Parker, D. *Macrocyclic Synthesis, A Practical Approach*. OUP, Oxford, 1996. (1996).
- Vögtle, F. and Weber, E. *Host Guest Complex Chemistry*, Springer, Berlin. (1985).

ثبت المصطلحات

أولاً: عربي - إنجليزي

أ

azacrown ethers	إثيرات تاج أزا
polyethers	إثيرات متعددة
reduction	اختزال
disproportionate	اختلال التناسب
neurotransmission	إرسال عصبي
aza	أزا
azide	أزيد
axial substitution	استبدال محوري
acylation	أسيلة، إضافة مجموعة أسيل
metallation	إضافة فلز
rearrangement	إعادة ترتيب
acrylonitrile	أكريلونيتريل

redox	أكسدة واختزال
π -oxo	أكسو- π
photoresponsive	الاستجابة الضوئية
enteric bacteria	البكتريا المعوية
cyclen	السيكلين
molecular hosts	العوائل الجزيئية
alkalide	القلويد
electrides	إلكتريدات
ferrichromes	الكرومات الحديدية
cryptand	الكريبتاند
alkylation	ألكلة
biomimetic	المحاكاة الحيوية
oligomers	اليعمرات أو أوليغومرات (بوليمرات صغيرة)
softer	ألين
aminobenzaldehyde	أمينو بنزالدهيد
aminol	أمينول
enantiomer	إنانتيومر، متمارئ
enterobactin	إنتروباكين، الباكين المعوي
entropy	أنتروبي (درجة التعادل الحراري)
enantioselective	انتقاء الإنانتيومر
antimony	أنتيموني
stoichiometry	انضباط نسب الذرات
reversibility	انعكاسية، معكوسية

carbonic anhydrase	أنهيدراز كاربوني
anionic	أنيوني
metabolism	أيض
imidazole	إيمدازول
sodide ion	أيون الصوديوم
ammonium ions	أيونات الأمونيوم
Zinti ions	أيونات زيتل



oligopeptide	ببتيد صغير
protoporphyrin	برتوبورفيرين
heme (haem) proteins	بروتينات الهيم
bromination	برومة، إضافة بروم
aerobic	بكتريا هوائية
dimerization	بلعمة ثنائية الجزيئات، تشكيل ثنائي الجزيئات
oligomerization	بلعمة صغيرة (أوليغومرة أو أوليغمرة)
benzaldehyde	بنزالدهيد
benzo	بنزو
purple benzene	بنزين أرجواني
porphyrin	بورفيرين
trimer	بوليمر ثلاثي الجزيئات
peroxo	بيروكسو

تفاعلات الإيمين ٩٣	بوتاسيوم ٢٣، ٤٦، ٤٩، ٥١، ٥٤
تفاعلات المرتبط ١٣٢، ١٣٨	٦٧، ٧٤، ٨٦، ١٠٩، ١١٠
تفاعلات معياري ١٣، ٣٨، ٨٢	١١٢، ١١٥، ١١٨، ١٢٠، ١٢٢
٨٨، ٨٦	

تمّيؤ الفوسفات ١٦١

ثنائية النواة ٣٣

ش

ثلاثي أزا سيكلونونان ١٦٤، ١٦٥
ثنائي الأكسجين ١٨، ١٩، ٣٦
١٣٠، ١٣١، ١٣٥، ١٤٧، ١٥٠
١٥٣، ١٦٢، ١٦٤

س

حجم الفجوة ٣٨، ٣٩، ٤٤، ٤٩
٥٥، ٦١، ٨٥، ٨٩، ١١٨، ١٤١
حجم حلقة ٤، ١٣، ٦٤، ١٠٨
الحديد ١٦، ١٧، ١٨، ٤٩، ٨٤
١٣١، ١٤٦، ١٥٠، ١٦٠، ١٦٢
الحركية ١٠٣، ١١٢، ١١٤، ١٤٠
حفر ١٦١، ١٦٣

ت

تأثير التخالب ١١
تأثير حلقي ضخم ١٠٣، ١٠٤
تأثير كريبتات ١١، ١١٢
تأثير معياري ٧٠، ٨١، ٨٤، ٨٩
تأثير معياري حركي ٨٩
تأثير معياري ديناميكي حراري ٨٩
التبادل الفلزي ١٤٠، ١٤٢
تخلق ٦٤، ٦٥، ٦٧، ٧١
ترابط الأنيون ١٥٨
ترابط الحديد ١٦٦
ترابط الفوسفات ١٦٠
ترابط الكربوكسيلات ١٦٠
ترابط الهاليد ١٦٠
تشبيد ٨١
تعدين مائي ١٢٢

ز

زنك ١٤٢، ١٦٣

س

سفيراندات ٢٩، ١٥٦

سلاسل أو كاتينات ٩٩، ١٠٠،

١٤٠، ١٤٦

سلسلة إيفنج وليامز ١٢٣

سيبولكراتات ٣٢، ٤٥، ١٤٦

سيزيوم ٤٧، ٥٤، ٧٩

السيكلام ١، ٣، ١٢، ٥٥، ٥٨،

٧٥، ٨٦، ٩٥، ١٠٥، ١١١،

١١٧، ١٣٤، ١٤٤، ١٦١

سيكلوديسترينات ٣١

السيكلين ٧، ١٣، ٣٩، ٤١، ٤٢،

٥٧، ١٠٥، ١١٤

ص

صوديدات ٧٩، ١٤٦، ١٤٨

حلقة كيرتيس الضخمة ٧١، ٨٩

حلقة بحر الضخمة ٨٨

حلقي خارجي ٥٣، ١١٦

حلقي داخلي (داخل الحلقة) ٣٥،

١١٦

د

الديناميكية الحرارية ١٠٣، ١١٤

ذ

ذراع متدلي ١٣

ر

رابطة الهيدروجين ٧١، ١٢٧،

١٥٥، ١٥٩

رباعي أزا ٣٩، ٥٥، ٦٩، ١٠٨،

١١٣، ١٢٤، ١٢٩، ١٤٣

روتاكسان ٩٩

روثينيوم ٤٩

ك

صوديوم ٢٩، ٤٥، ٤٧، ٤٩، ٥١،
٥٤، ٦٦، ٧٣، ٧٨، ١٠٩، ١٢٠،

كافيتانات ٢٧

١٤٩

كيسلة ٢٧، ٢٩، ٣١، ٩٦، ٩٧،
١٤٥

كريتانيدات ٢٧، ٢٨، ٥٣، ٥٤،
٦٨، ١١٢، ١١٥، ١٤٦، ١٤٩،
١٥٥، ١٥٩، ١٦٠

كلوروفيل ٨، ٢٠

كوبالست ١٧، ١٩، ٩٢، ٩٦، ٩٨،
١٢٩، ١٤٠، ١٤٥، ١٥٠، ١٦٢

الكيرالية ٥٨، ١٦٦

كيمياء العائل - الضيف ٢٨

ل

الليثيوم ٢٩، ٤٥، ٥٠، ٥٩، ٧٣،
١١٨، ١٤١

م

مانحات الزرنيخ ٦٦

ن

عقد ١٠٠ knots

عقد برسيم ١٠٠

علاج إشعاعي ٧

ف

فرفرين ١٦٢، ١٦٣

فوسين ٨٠

الكرومات الحديدية ١٦٥

فضة ٩٠، ١٢٥، ١٤٤

فيتامين ب ١٩، ٢٠، ١٦٤

فيثالوسيانين ١٥، ١٦، ١٧، ٢١،

٥٨، ٧٥، ٩٤، ١٤١

ق

القلويد ٧٨، ٧٩

١٢٣ ، ١٣٢ ، ١٣٩ ، ١٤١ ، ١٤٥ ،
١٥٠



الليم ١٧ ، ١٨

هيموسيانين ٣٣ ، ١٦٤

هيميرشين ٣٣ ، ١٦٤



يورانيوم ٦٠ ، ٧٧

يوروبيوم ٧٦

مانحات السيليونيوم ٢٥

مانحات الكبريت ٢٥ ، ٦٦

مانحات فسفور ٢٥ ، ٨٨

مانحات مختلطة ٢٦ ، ٣٢

متراكياموليدنوم ١٦٣

متراكبات الزئبق ٧٧ ، ١٤١

متراكبات ساندويتش ٣٤ ، ٤٦

مرتبطات الغوار (غائرة) ١٣١

بارامغناطيسية ٧

مغنسيوم ٢٠

المقاتيح الجزئية ٢٤

منجنيز ٣٧ ، ٣٨ ، ٩٠ ، ١٦٢ ، ١٦٥

منظمة سابق ٦٩ ، ٧٠ ، ٨١ ، ٨٣



النحاس ١٢ ، ٣٥ ، ٩٢ ، ١٠١

١١٤ ، ١٤٠ ، ١٦٤ ، ١٦٥

نزع الفلز ١٤٠ ، ١٤٢

نيكل ١٧ ، ٤١ ، ٥٥ ، ٥٦ ، ٥٩

٧٥ ، ٨٢ ، ٨٤ ، ٩١ ، ٩٦ ، ١٠٦

تفاعلات الإيمين ٩٣	بوتاسيوم ٢٣، ٤٦، ٤٩، ٥١، ٥٤
تفاعلات المرتبط ١٣٢، ١٣٨	٦٧، ٧٤، ٨٦، ١٠٩، ١١٠
تفاعلات معياري ١٣، ٣٨، ٨٢	١١٢، ١١٥، ١١٨، ١٢٠، ١٢٢
٨٨، ٨٦	

تمّيؤ الفوسفات ١٦١

ثنائية النواة ٣٣

ش

ثلاثي أزا سيكلونونان ١٦٤، ١٦٥
ثنائي الأكسجين ١٨، ١٩، ٣٦
١٣٠، ١٣١، ١٣٥، ١٤٧، ١٥٠
١٥٣، ١٦٢، ١٦٤

س

حجم الفجوة ٣٨، ٣٩، ٤٤، ٤٩
٥٥، ٦١، ٨٥، ٨٩، ١١٨، ١٤١
حجم حلقة ٤، ١٣، ٦٤، ١٠٨
الحديد ١٦، ١٧، ١٨، ٤٩، ٨٤
١٣١، ١٤٦، ١٥٠، ١٦٠، ١٦٢
الحركية ١٠٣، ١١٢، ١١٤، ١٤٠
حفر ١٦١، ١٦٣

ت

تأثير التخالب ١١
تأثير حلقي ضخم ١٠٣، ١٠٤
تأثير كريبتات ١١، ١١٢
تأثير معياري ٧٠، ٨١، ٨٤، ٨٩
تأثير معياري حركي ٨٩
تأثير معياري ديناميكي حراري ٨٩
التبادل الفلزي ١٤٠، ١٤٢
تخلق ٦٤، ٦٥، ٦٧، ٧١
ترابط الأنيون ١٥٨
ترابط الحديد ١٦٦
ترابط الفوسفات ١٦٠
ترابط الكربوكسيلات ١٦٠
ترابط الهاليد ١٦٠
تشبيد ٨١
تعدين مائي ١٢٢

ز

زنك ١٤٢، ١٦٣

س

سفيراندات ٢٩، ١٥٦

سلاسل أو كاتينات ٩٩، ١٠٠،

١٤٠، ١٤٦

سلسلة إيفرنج وليامز ١٢٣

سيبولكراتات ٣٢، ٤٥، ١٤٦

سيزيوم ٤٧، ٥٤، ٧٩

السيكلام ١، ٣، ١٢، ٥٥، ٥٨،

٧٥، ٨٦، ٩٥، ١٠٥، ١١١،

١١٧، ١٣٤، ١٤٤، ١٦١

سيكلوديسترينات ٣١

السيكلين ٧، ١٣، ٣٩، ٤١، ٤٢،

٥٧، ١٠٥، ١١٤

ص

صوديدات ٧٩، ١٤٦، ١٤٨

حلقة كيرتيس الضخمة ٧١، ٨٩

حلقة بحر الضخمة ٨٨

حلقي خارجي ٥٣، ١١٦

حلقي داخلي (داخل الحلقة) ٣٥،

١١٦

د

الديناميكية الحرارية ١٠٣، ١١٤

ذ

ذراع متدلي ١٣

ر

رابطة الهيدروجين ٧١، ١٢٧،

١٥٥، ١٥٩

رباعي أزا ٣٩، ٥٥، ٦٩، ١٠٨،

١١٣، ١٢٤، ١٢٩، ١٤٣

روتاكسان ٩٩

روثينيوم ٤٩

ك

صوديوم ٢٩، ٤٥، ٤٧، ٤٩، ٥١،
٥٤، ٦٦، ٧٣، ٧٨، ١٠٩، ١٢٠،

كافيتانات ٢٧

١٤٩

كيسلة ٢٧، ٢٩، ٣١، ٩٦، ٩٧،
١٤٥

كريتانيدات ٢٧، ٢٨، ٥٣، ٥٤،
٦٨، ١١٢، ١١٥، ١٤٦، ١٤٩،
١٥٥، ١٥٩، ١٦٠

كلوروفيل ٨، ٢٠

كوبالست ١٧، ١٩، ٩٢، ٩٦، ٩٨،
١٢٩، ١٤٠، ١٤٥، ١٥٠، ١٦٢

الكيرالية ٥٨، ١٦٦

كيمياء العائلة - الضيف ٢٨

ل

الليثيوم ٢٩، ٤٥، ٥٠، ٥٩، ٧٣،
١١٨، ١٤١

م

مانحات الزرنيخ ٦٦

ن

عقد ١٠٠ knots

عقد برسيم ١٠٠

علاج إشعاعي ٧

ف

فرفرين ١٦٢، ١٦٣

فوسين ٨٠

الكرومات الحديدية ١٦٥

فضة ٩٠، ١٢٥، ١٤٤

فيتامين ب ١٩، ٢٠، ١٦٤

فيثالوسيانين ١٥، ١٦، ١٧، ٢١،

٥٨، ٧٥، ٩٤، ١٤١

ق

القلويد ٧٨، ٧٩

١٢٣ ، ١٣٢ ، ١٣٩ ، ١٤١ ، ١٤٥ ،
١٥٠



الهييم ١٧ ، ١٨

هيموسيانين ٣٣ ، ١٦٤

هيميرشين ٣٣ ، ١٦٤



يورانيوم ٦٠ ، ٧٧

يوروبيوم ٧٦

مانحات السيليونيوم ٢٥

مانحات الكبريت ٢٥ ، ٦٦

مانحات فسفور ٢٥ ، ٨٨

مانحات مختلطة ٢٦ ، ٣٢

متراكياموليدنوم ١٦٣

متراكبات الزئبق ٧٧ ، ١٤١

متراكبات ساندويتش ٣٤ ، ٤٦

مرتبطات الغوار (غاثرة) ١٣١

بارامغناطيسية ٧

مغنسيوم ٢٠

المقاتيح الجزئية ٢٤

منجنيز ٣٧ ، ٣٨ ، ٩٠ ، ١٦٢ ، ١٦٥

منظمة سابق ٦٩ ، ٧٠ ، ٨١ ، ٨٣



النحاس ١٢ ، ٣٥ ، ٩٢ ، ١٠١

١١٤ ، ١٤٠ ، ١٦٤ ، ١٦٥

نزع الفلز ١٤٠ ، ١٤٢

نيكل ١٧ ، ٤١ ، ٥٥ ، ٥٦ ، ٥٩

٧٥ ، ٨٢ ، ٨٤ ، ٩١ ، ٩٦ ، ١٠٦

