

أنواع المرتبطات الحلقية الضخمة ومترابطاتها Types of Macrocyclic Ligand and their Complexes

المقدمة

Introduction

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

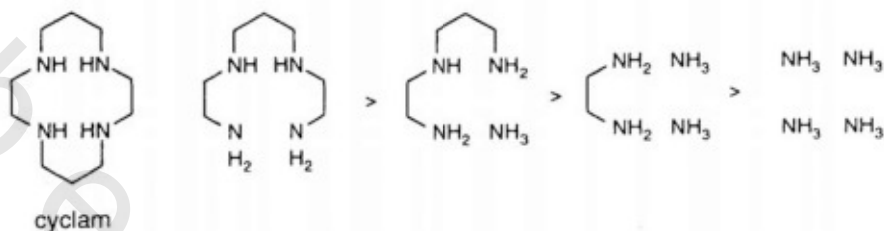
(٢,١) الأمين المتعدد أو حلقات الإيمين الضخمة

Polyamine or Imine Macrocycles

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

(١) ينص التأثير المحليي على أن المترابطات مع مرتبطات متعددة السن ستكون أكثر استقراراً من المترابطات 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).

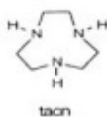


الشكل رقم (٢.١). يزداد استقرار متراكبات النحاس ثنائي التكافؤ المحتوي على أربعة مانحات نتروجين مع سنية *denticity* المرتبط.

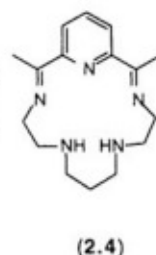
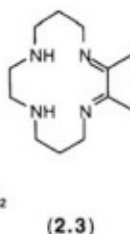
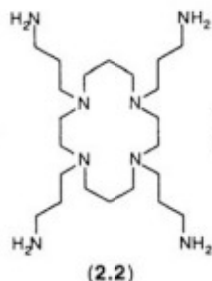
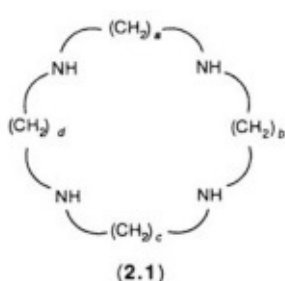
إن الشكل رقم (٢.١) يؤدي إلى سؤال واضح، والذي سيتم مناقشته بالتفصيل في الفصل الخامس. هل المتراكبات مع السيكلام أكثر استقراراً من المرتبط رباعي السن مفتوح السلسلة؟

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)



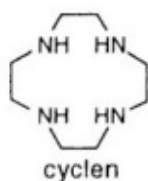
تاكن



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 سوياً 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 التطبيقات 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

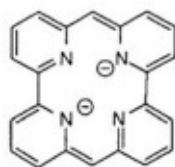
(٣)



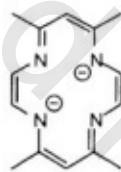
سيكلين

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 الفلزّي 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 والمدرّوسة. وهذا يمثل امتداداً للكيمياء المعروفة لمرتبطات السلسلة المفتوحة إلى الأنظمة الحلقية. تتضمن الأمثلة النموذجية مرتبط الأمين-الإيمين المخلوط 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) الـ NH أو مجموعات حمضية أخرى وتتضمن الأنظمة المترافقة الكاملة 2.5 و 2.6.



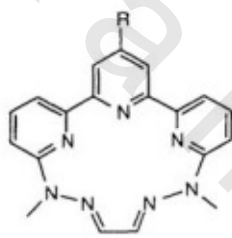
(2.5)



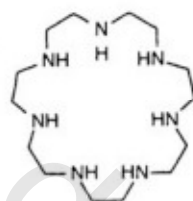
(2.6)

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 والأكتينيدات. إن إحدى السمات المتميزة لمرتبطات الحلقية الضخمة هي الإمكانية 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

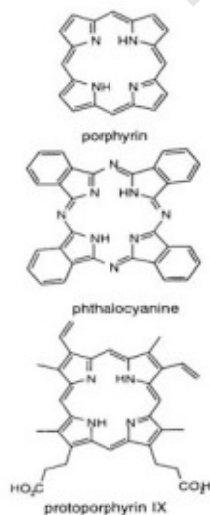
Porphyrins and phthalocyanines

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

تحدث طبيعياً وتعتمد على نظام حلقة البورفيرين^(٤). 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 مانحة النتروجين الأخرى - وثيقة الصلة - لكن الحلقة الضخمة المشيدة هي الفيثالوسيانين، التي تدمج أربع مانحات 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 مانحة النتروجين، إلا أن العدد الهائل من الأمثلة والأدب الضخم يُبرر معالجتها الخاصة.

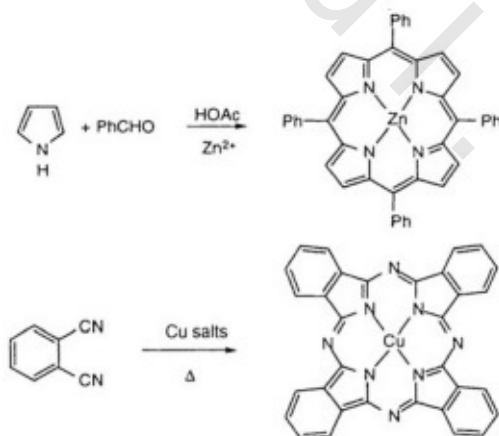
إن نظام حلقة البورفيرين الموجود في كل مكان في الطبيعة ومترابكات البورفيرين - الحديد تشترك في معظم سمات ترابط ثنائي الأكسجين، النقل والأبيض في الكائنات الحية الأعلى. وتلعب المركبات وثيقة الصلة الأدوار الحرجة في عمليات

(٤)



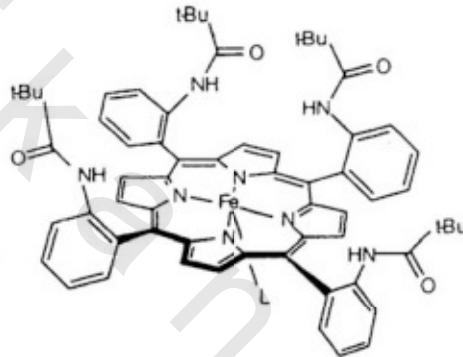
نقل الإلكترون الحاسمة المرتبطة بالتنفس ، كما تشترك في العديد من عمليات الاختزال والأكسدة الأيضية الأكثر أهمية. تشترك مترابكات الحديد مع البروتينات في المسماة بروتينات الهيم. إن المترابك الحديدي للبرتوبورفيرين IX protoporphyrin يدمج أو يضم العديد من الصفات الهيكلية التي توجد في مترابكات الحديد المشتركة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

يضمن 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 والبيرول 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 الفلز مباشرة.



الشكل رقم (٢،٢). التشييد لمشتقات البورفيرين والفيثالوسيانين البسيطة.

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



(2.9)

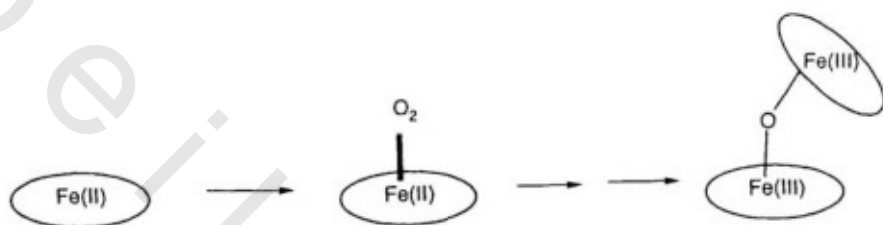
a picket fence porphyrin

بورفيرينات حاجز الوتد

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

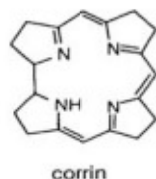
(٥) إن μ -أكسو μ -oxo يعني أن ذرة الأكسجين في موقع جسري بين مركزين فلزيين.

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



الشكل رقم (٢.٣). ترابط ثنائي الأوكسجين إلى أنظمة الحديد ثنائي التكافؤ النموذجية تؤدي في أغلب الأحيان إلى تشكيل غير عكسي لوحدة ثنائية الحديد ثنائي التكافؤ II-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^(٦) vitamin B₁₂ من



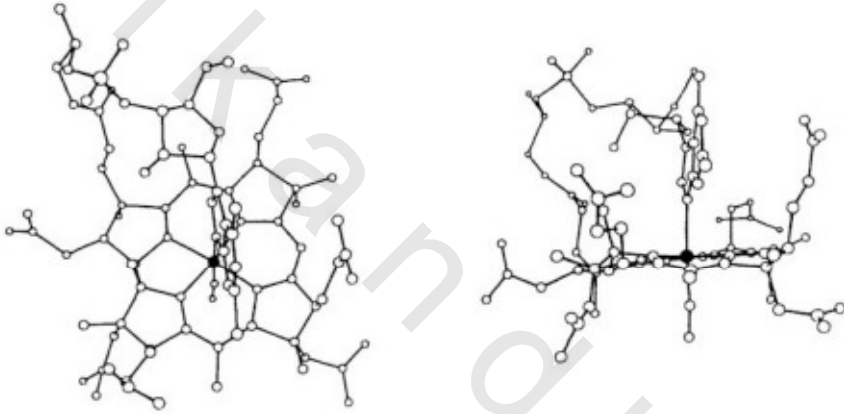
corrin

كورين

إن نقص فيتامين ب_{١٢} يؤدي إلى الأنيميا الخبيثة

(٦)

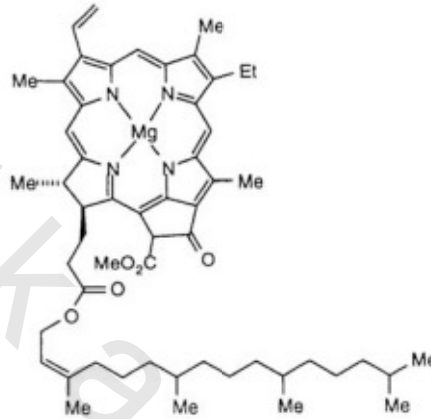
مترابكات الكوبالت. الكوبالت في فيتامين ب_{١٢} نفسه، له مرتبط سيانيد يربط لأحد المواقع المحورية ومناح نتروجين حلقي غير متجانس لأحد مستبدلات الكورين في الأخرى. وهذا معروض في الشكل رقم (٢.٤). وينشأ مرتبط السيانيد أثناء فصل المركب ويحتوي الإنزيم المشترك الفعال حيويًا على مجموعة غير عضوية مرتبطة بالكربون،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



الشكل رقم (٢.٤). منظرين ل ٢- ميثيل أدنينيل سيانوكوباميد-٢-methyladeninylcyanocobamide (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 للسيانيد والأدينين إلى الكوبالت.

توجد الحلقة الضخمة وثيقة الصلة في الكلوروفيلات، وهي مترابكات الماغنسيوم المسئولة 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 الجزئيات ضمن جهاز التشييد الضوئي الكامل.

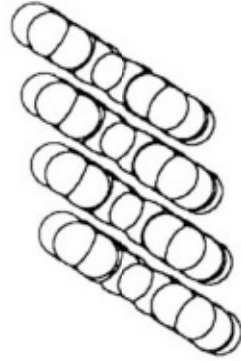


chlorophyll a

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 نظر) قيمة في الكيمياء غير العضوية الحيوية. وتقدم أيضاً البعض من الأمثلة الأكثر نجاحاً لأنظمة المحاكاة الحيوية biomimetic. تم ممارسة مهارات التطوير الهيكلي لمثل هذه المرتبطات الحلقية الضخمة وخيال العديد من الكيميائيين التشييديين مثل محاولتهم لإعادة إنتاج تعقيدات (تراكبات) 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).

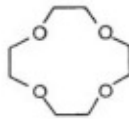


الشكل رقم (٢.٥). جزيئات الفيثالوسيانين المكلسة في أحد الأشكال البلورية للفيثالوسيانين.

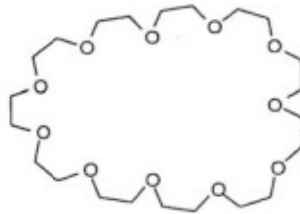
(٢.٣) الإثيرات التاجية

Crown Ethers

قدمت الإثيرات المتعددة الحلقية (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)

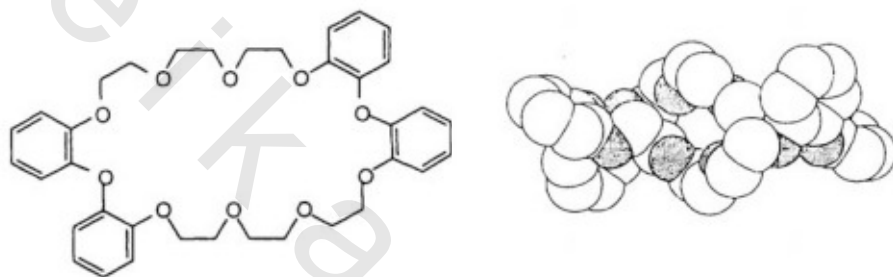
لقد كان اكتشاف الإثيرات التاجية عرضياً، لكن كانت الملاحظة السريعة بأن مجموعة المركبات 1 group 1 compounds تُظهر خواصاً غريبة جداً في وجود الإثيرات المتعددة polyethers. على سبيل المثال، عندما تُرجَّح محاليل ١٨-تاج-٦ 18-crown-6 أو ثنائي بنزو- ١٨-تاج-٦ dibenzo-18-crown-6 في البنزين مع برمنجنات البوتاسيوم الصلبة، فإن بعض الملح يذوب ليعطي محلولاً ملوناً ("بنزين أرجواني"). أما في غياب الإثير التاجي فإن برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تكون عديمة اللون تماماً في البنزين. إن كيمياء تناسق الأيون الفلزّي للإثيرات التاجية ترتبط بعناصر المجموعات ١، ٢، ٣، غالباً، على الرغم من معرفة تشكيلة واسعة من المتراكبات 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-٦) 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 الملتوي بشدة لرباعي

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

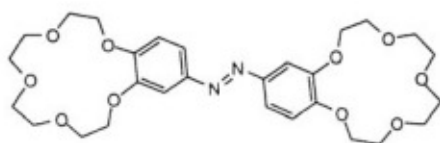
بنزو(b,e,q,t)-30-تاج-١٠ tetrabenzo(b,e,q,t)-30-crown-10 (الشكل رقم ٢.٦). على الرغم من امتلاك الإثيرات التاجية وحلقات الأزا الضخمة azamacrocycles العديد من المميزات الهيكلية المشتركة إلا أن سلوك تناسقها يكون متعارضاً تقريباً. بالإضافة إلى أن أكثر الإثيرات التاجية المحتوية على حلقات كبيرة وأعداد كبيرة 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 الهيكلية 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 (منبه) 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 الكيمياء لوصلة 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 فلزي في ساندويتش sandwich بين إثيرين تاجيين في شكل سيس لكن ليس في الترانس.



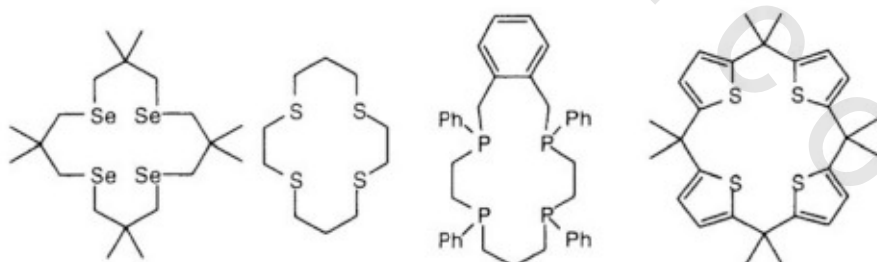
(2.12)

(٢.٤) ذرات مانحة "غير عادية"

"Unusual" Donor Atoms

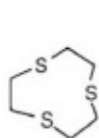
إن "غير العادية" هي عبارة عاطفية وربما بلا معنى في هذا السياق، ربما يكون من الأفضل أن يؤخذ معنى غير عادية للذرات مانحة ما عدا الأكسجين والنتروجين! لقد صممت المرتبطات الحلقية الضخمة بمعظم الذرات المانحة المحتملة المدججة فيها (الشكل رقم ٢.٧).

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

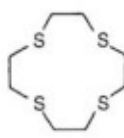


الشكل رقم (٢.٧). بعض المرتبطات الحلقية الضخمة بذرات مانحة غير عادية.

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)

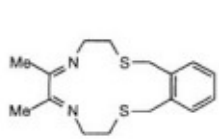
(٢,٥) الحلقات الضخمة مختلطة الذرات المانحة

Mixed Donor-Atom Macrocycles

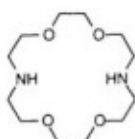
استُعملت بتوسع المرتبطات الحلقية الضخمة المحتوية على نوعين أو أكثر من الذرات المانحة المختلفة. لهذه المرتبطات فوائد من تفضيل دمج رابطتين أو أكثر مختلفتين تُتيح أنواعاً جديدة من انتقائية ترابط الأيون الفلزّي. وقد تم استعمال مجموعات مختلفة عديدة من الذرات المانحة واختيار المرتبطات موجود على الصفحة الأخرى (- 2.18 2.15). في الحقيقة، مركبات مختلطة المانح N,S- مثل 2.15^(٩) 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

(٩) ٢,١٥ كان إحدى الحلقات الضخمة المشيدة الأولى المحضرة في تفاعل نموذج معايرة مصمم.

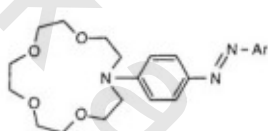
بطريقة سهلة جداً. يُمثل المركب 2.17^(١٠) مرتبطاً آخر يرتبط فيه بقية نشطة (فعالة) ضوئياً إلى الحلقة الضخمة.



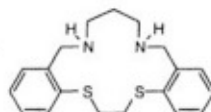
(2.15)



(2.16)



(2.17)



(2.18)

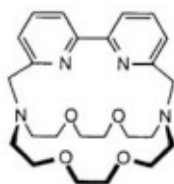
وسوف نصادف أمثلة أخرى لمرتبطات الحلقية الضخمة مختلطة المانح لاحقاً في هذا الكتاب. إن مثل هذه المركبات هامة خاصة في تحقيق أقصى حد نوعية المرتبط بالنسبة إلى أيون فلزي خاص ويمثل 2.18 إحدى المتسلسلات الكبيرة جداً من المرتبطات المحضرة لتحسين فصل وترباط الأيونات الفلزية الانتقالية.

(١٠) 2.16 هو ثنائي أزا تاجي diazacrown و 2.17 هو أحادي أزا تاجي monoazacrown. قد تطورت هذه التسمية بطريقة غير نظامية للمرتبطات مختلطة الذرات المانحة الأخرى. على سبيل المثال، 2.13 قد يسمى تراثيا- ١٢- تاج- ٤ و 2.8 قد تدعى هيبثأزا- ٢١- تاج- ٧، على الرغم من أن الأخير ليس له فائدة واضحة على aneN_{21} .

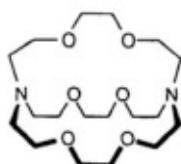
(٢,٦) الكريبتاندات والكافيتاندات ومرتبطات تكبسُل

Cryptands and Cavitands and Encapsulating Ligands

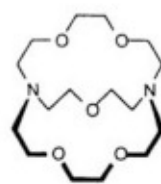
بالطريقة نفسها تتعلق تلك المرتبطات الحلقية الضخمة بمرتبطات السلسلة المفتوحة، وهي محتملة لتمديد التراكييب إلى البعد الثالث لإعطاء النوع القادر على تكبسُل (تغليف) encapsulating الأيون الفلزّي أو نوع آخر. كانت تسمى الأمثلة المبكرة لمثل هذه المرتبطات كريبتاندات cryptands (التي يشكل فيها الفلز متراكباً يسمى كريبتاتات cryptates). تنشأ هذه التسمية من مفهوم حصر (سجن) الأيون الفلزّي داخل تجويف المرتبط. تؤدي هذه الإمتدادات للإثيرات التاجية والتي تستعمل ذرات نتروجين رأس الجسر لربط الوظيفة الإضافية إلى النظام الحلقّي 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 تمّ 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 البيريدين 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 الحلقّي الضخم، إلا أنه قد يختلف شكل اتزان المرتبط الحر، تغييرات الشكل في هذه الحالة تكون ضرورية إذا كانت ذرات النتروجين مشتركة في ترابط الأيونات الفلزّية.



(2.21)



(2.20)

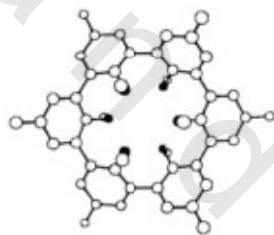


(2.19)

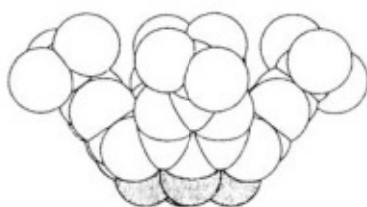
على الرغم من أن كيمياء تناسقها المفصلة تكون وراء مجال هذا الكتاب، إلا أنه يقدم عدداً جديراً بالاهتمام من مرتبطات تحتوي على الأكسجين المتنوع في هذه النقطة. تُشكل هذه المركبات متراكبات مع فلزات المجموعة الأولى وفلزات أخرى، لكن الاهتمام بها في أغلب الأحيان يقع في الترابط وتمييز المركبات العضوية. تمثل هذه الجزئيات العائلة^(١١) (المضيفات) الجزئية molecular hosts التي تستطيع ربط تشكيلة من جزئيات الضيف guest. إن السفيرندات (هي مركبات حلقية ضخمة ذات بنية كروية قادرة على أن تحيط بأيون الفلز لتغلّفه 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 جزئيات عائلة الكاليكسرين calixarene، وتشكل هذه الجزئيات 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 المؤكّد مع أيونات فلزات المجموعة الأولى، إلا أنها الأكثر دراسة بسبب

(١١) إن تداخلات المتبادلة عائل host- ضيف guest هي جزء مهم جداً من الكيمياء المعاصرة. تتبع مفاهيم التمييز الجزئي من التداخلات المتبادلة لهذا النوع.

مقدرتها على دمج ضيفات عضوية داخل التجويف المحب للماء باعتدال. إن جزيئات الكاليكسرينات تكون على هيئة أنبوب أو كاس ، مثل السفيرانادات (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) التكبس للفلويرين C_{60} fullerene من قبل مشتقي كالكس [٥] أرين $calix[5]arene$.

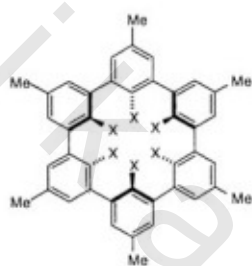


الشكل رقم (٢.٨). منظران لـ ٢.٢٢ يوضحان التركيب ثلاثي الأبعاد.

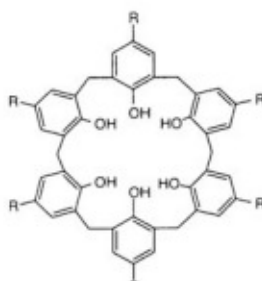


الشكل رقم (٢,٩). الشكل على هيئة الكأس لرباعي (رباعي بيوتيل) كالكس [٤] أرين-تترا (tetra(tert-

.butyl)calix[4]arene

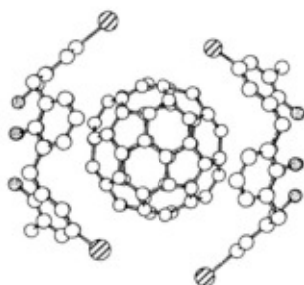


(2.22)
X = OMe

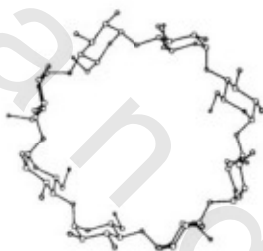


(2.23)

السلسلة الأخرى من جزيئات تجويف تحتوي على الأكسجين هي السيكلوديكتريينات cyclodextrins ، وهذه تكون أوليغومرات أو أليغمرات (بوليمرات صغيرة) oligomers حلوقية جلوكوز 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- سيكلوديكتسترين 2.24 γ -cyclodextrin الذي يحتوي على ثماني وحدات جلوكوز فرعية. طبيعياً ، فإن وجود ذرات الأكسجين يعني أيضاً أن لهذه المرتبطات كيمياء غنية أيضاً مع أيونات فلزات المجموعة الأولى والثانية.

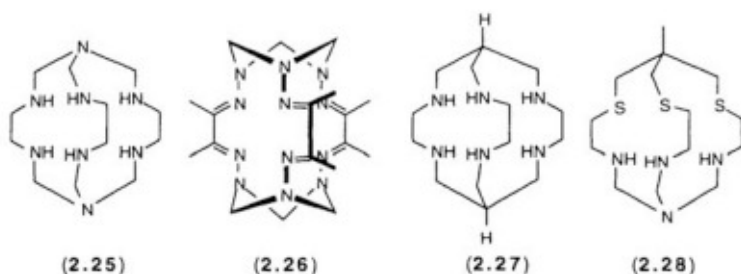


الشكل رقم (٢.١٠). تكبسُل جزيء الفوليرين بمشتقي كاليكس [٥]ارين calix[5]arene.



(2.24)

على أية حال، لم يقتصر مفهوم الأنظمة متعددة الحلقات على مشتقات الإثير التاجي وعلى مر السنين تم وصف عدد من المرتبطات المثيرة وغير العادية التي تستطيع تكبسُل الأيونات الفلزية. وتتضمن كل هذه مانحات النتروجين 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 الهيكلي في تشكيل المرتبطات ثنائية الحلقة؛ والأنظمة ثلاثية الحلقة تكون متزايدة الفائدة.

مشكلة واحدة محتملة للعديد من المرتبطات الكبسولية المدروسة أعلاه. قد يتلاءم مثالياً التجويف داخل المضيف إلى الضيف المطلوب، لكنه ليس واضحاً مباشرةً كيف تحصل على جزيء الضيف داخل التجويف! إن التشابه المفيد 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 السجن مفتاحاً لباب 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

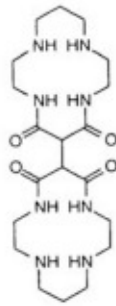
يهتم الكيميائيون غير العضويين كثيراً بالتحكم وتعديل التفاعلات بين مركزي فلزيين أو أكثر- في أحيان كثيرة جداً- يأتي الحافز من الرغبة لفهم اشتغال المواقع متعددة

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

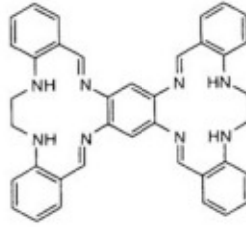
ويظهر منهجان فوراً؛ فقد ترتبط حلقتان ضخمتان بشكل تساهمي معاً من أجل جلب مركز فلز الحد إلى المنطقة القريبة، أو قد يصمم المرتبط الحلقي الضخم الكبير الذي سيربط أيوني الفلز داخل التجويف نفسه. لقد رأينا بالفعل مثال المرتبط الحلقي الضخم المرتبط في 2.12.

قد ترتبط - تقريباً - أي من المرتبطات الحلقيه الضخمة التي اعتبرناها حتى الآن سوياً، وقد تم تطبيق الإبداع المهم إلى تشييد مثل هذه الأنظمة على مر السنين. والمثال النموذجي هو 2.29 قد يختزل من قبل ثنائي البوران ليعطي مرتبط ثنائي (سيكلام) الأساسي. أما جزيئات 2.29، 2.30 و 2.31 فإنها تُمثل 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.

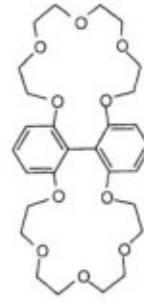
(١٢) يحتوي العديد من البروتينات الفلزية على مركزين فلزيين أو أكثر في المنطقة القريبة؛ يحتوي الهيم ريشين hemerythrin على مركزين حديد Fe، الهيموسيانين hemocyanin أثني نحاس Cu، ويحتوي المدى من بروتينات الحديد - الكبريت على أثني، ثلاثة، أربعة أو أكثر من مراكز الحديد Fe بالتمازج مع أيونات الكبريتيد، ويخرج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



(2.29)

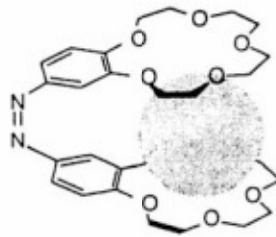


(2.30)



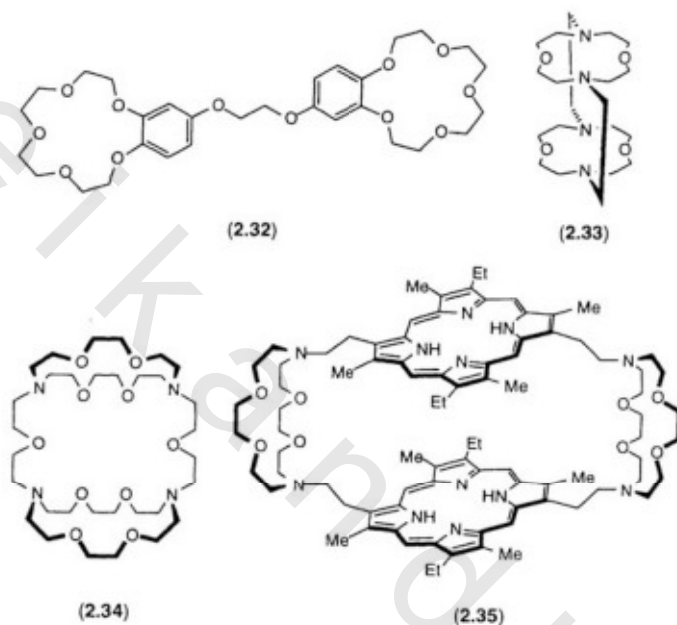
(2.31)

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 حلقتي ضخمتين.

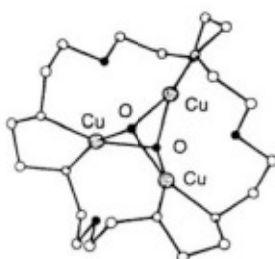
ومن الطبيعي أيضاً تصميم مرتبطات مثل 2.33، 2.34 أو 2.35 التي تشكل متراكبات ساندويتش بتعمد.



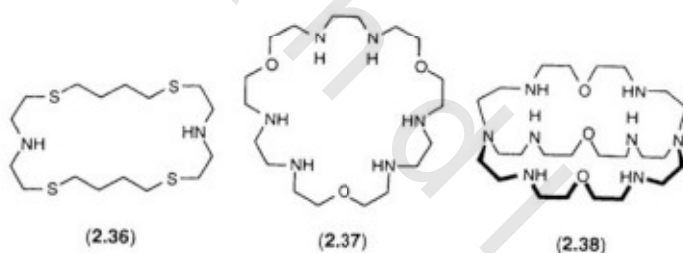
قد يُنجز تحكم أكثر في التفاعلات المتبادلة فلز- فلز باستعمال حلقات ضخمة أكبر يمكنها ربط أيونين من الأيونات الفلزية أو أكثر، في أغلب الأحيان بمساعدة المرتبط الجسري المساعد أو في الجزئي. يحتوي المرتبط 2.36 على مجالي ربط - فلز NS_2 منفصلين مكانياً (فضائياً) spatially. إن التفاعل مع النحاس ثنائي التكافؤ متبوعاً بمعالجة بالأزيد azide يُنتج $[Cu_2(2.36)(\mu-N_3)_2(N_3)_2]^{13}$ الذي يجسر فيه اثنان من أيونات الأزيد مركزين نحاس ويرتبط اثنان من الأزيدات المتبقية طرفياً إلى كل الفلزات.

(١٣) تدل البادئة μ 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).



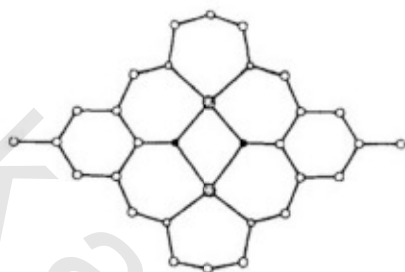
الشكل رقم (٢.١٢). كاتيون المتراكب ثلاثي النواة $[Cu_3(2.37)(\mu-OH)_2]^{4+}$.



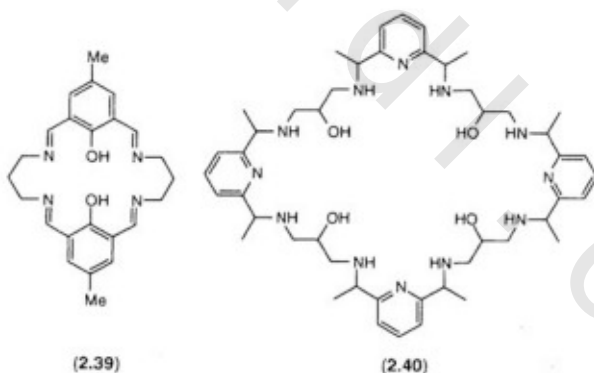
إن المرتبطات ثنائية الحلقة المؤسسة على كريتاندات ممتدة قادرة أيضاً على تشكيل متراكبات متعددة النواة، ويشكل 2.38 متراكبات ثنائية النواة مع مدى الأيونات الفلززية الانتقالية. وفائدة خاصة هي المتراكب $[Co_2(2.38)(\mu-OH)(\mu-O_2)]^{3+}$ الذي يشترك فيه رسمياً مرتبط بيروكسو peroxo الجسري من ثنائي الأوكسجين.

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 المتراكب $[Cu_2(2.39)]^{2+}$ يكون رباعي التناسق ومربعاً مستويًا ومتناسقاً إلى اثنين من مانحات نتروجين الإيمين وأثنين من الفينولاتات (ملح الفينول) phenolates (الشكل رقم ٢.١٣).

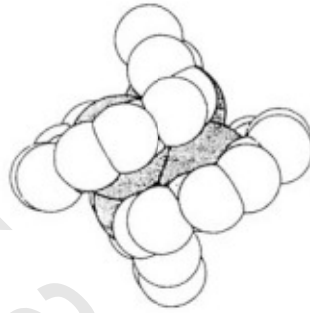


الشكل رقم (٢.١٣). متراكب النحاس ثنائي النواة من ٢.٣٩.

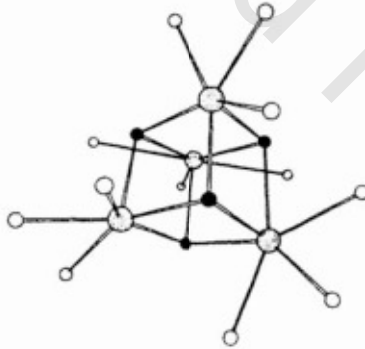


ويسمح استعمال مواقع المانح الإضافية المتصلة بحيط الحلقة الضخمة بتجميع بعض المتراكبات المدهشة، والمثال الجدير بالذكر هو متراكب المنجنيز ثنائي

التكافؤ 2.40. يحتوي المتراكب على Mn_4O_4 وتجويف مكعبي cubane core باستعمال أربعة مجموعات هيدروكسبية 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 متراكب المنجنيز رباعي النواة مع ٢.٤٠. وقد تم حذف حلقات البيريدن والمستبدلات للإيضاح.



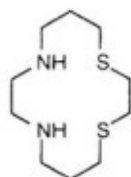
الشكل رقم (٢.١٥). يعرض التجويف المكعبي الذرات المانحة فقط.

(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 لربط الأيون الفلزّي. وسوف نحاول في هذا المقطع تحديد حجم التجويف والنظر في نتائج التفاعلات بين الأيونات الفلزّية والتجاويف رابطة- الفلز ذات الحجم غير المثالي. وسوف تُطوّر الأفكار لاحقاً في الفصل الخامس حيث سيدرس الارتباط الانتقائي للأيونات الفلزّية 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 بـ 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 تعرّف التجاويف الداخلية للمرتبطات الكبسولية بالضبط؟



(2.41)

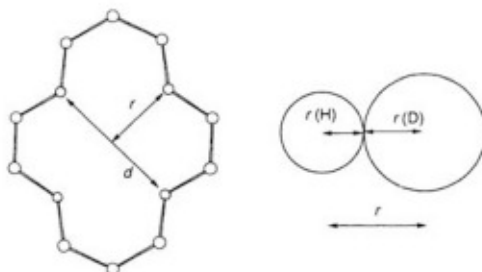
إن البارامترات المحددة الأكثر سهولة هي نصف قطر التجويف، التي يمكن أن تتصل مباشرة بأنصاف أقطار الأيون الفلزّي المعروف في اختيار المجموعات الملائمة من

المرتبط والأيون الفلزّي. 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 متراكباتها.

باستعمال هذا المنهج يكون من السهل - نسبياً - تقدير حجم الفجوة (نصف قطر التجويف المتاح) بالنسبة للمرتبطات البسيطة مثل حلقات رباعي أزا المضخمة 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 فاندر فالس van der Waals)، وبعملية طرح بسيطة ينتج حجم الفجوة. إن الطريقة الأساسية موضحة في الشكل رقم (٢،١٦) بالنسبة للسيكلام. وبدراسة المدى لمتراكبات 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)

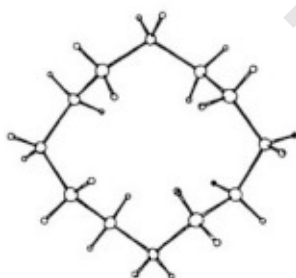
المانح	$r(D)/\text{Å}$
N (أمين)	0.72
N (إيمين)	0.67
N (بيريدين)	0.70
O أثير	0.76
P	1.02
S	0.92



الشكل رقم (٢٠١٦). التحديد لحجم فجوة الحلقة الضخمة. تؤدي المسافة d بين ذرتين مانحتين 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 الرئيسية بشكل المرتبط الحلقي الضخم المرن. إذا درس المالح $[H_2cyclam][ClO_4]_2$ فإن مسافتي $N \dots N$ 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 متراكبات النيكل ثنائي التكافؤ مع السيكلام معروفة. أولاً: النيكل سداسي التناسق وثنائي السطوح مع السيكلام المحتمل 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- $[Ni(cyclam)Cl_2]$ هو 4.134 أنجستروم ($r(H) = 1.35$ أنجستروم) بينما في $[Ni(cyclam)][ZnCl_4]$ منخفض الغزل يكون 3.828 أنجستروم ($r(H) = 1.19 \text{ \AA}$). 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.

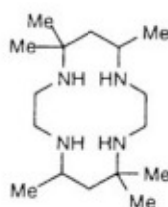
ما الذي يمكننا عمله لمقارنة السيكلام مع السيكلين؟ إذا كانت المسافة بين ذرات النتروجين مقاسة بالنسبة إلى ملح هيدروكلوريد السيكلين، ونصف القطر المتحصل عليه يكون حوالي ٢.٦ أنجستروم ($r(H) = 1.9$ أنجستروم)، فإن الاقتراح هو أن السيكلين أكبر من السيكلام! يتبنى السيكلين في ملح الهيدروكلوريد هذا الشكل الذي فيه 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 أخذ 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 متراكبات 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 منحآت 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 المنفرد للمناحمت متجه بعيداً عن التجويف المركزي. داخل الحلقة يعني أن الزوج المنفرد متجه إلى التجويف.

يُجيز 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 يتتبع التأثير للتفاعلات الفراغية steric بين المستبدلات والمرتبطات المحورية.



(2.42)

إن الإثريات التاجية تمنح السلسلة الأكثر اتساعاً من المرتبطات التي تجيز 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. وإنه 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 مستوي 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 التاجية 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 لمرتبط معين.

الجدول رقم (٢.١). أحجام فجوة الإثارات التاجية والمرتبطات المرتبطة (محسوبة من تحاليل الحالة الصلبة).

المرتبط	$r(H)/r(H)$ أنجستروم
السيكلام	١.٢ - ١.٤
١٢ - تاج - ٤	١.٣ - ١.٥
١٥ - تاج - ٥	١.٥ - ١.٩
١٨ - تاج - ٦	١.٨ - ٢.٢

كما رأينا بشكل واضح فإن وجود الذرات المانحة المختلطة سوف يعقد أيضاً حساب حجم الفجوة، وكما ستتحرف بشكل هام عن الاستوائية (المستوي) أو إدخال الروابط غير المشبعة إلى تركيب الحلقة. وسيكون من الضروري الأخذ في الحسبان أنصاف الأقطار التساهمية المختلفة للذرات المانحة بالحلقات المانحة المختلطة الضخمة. سيكون الإدخال غير المشيع مفيد عادةً، مثلما يخفض عدد الأشكال المتوفرة. علاوة على ذلك، فمن المحتمل أن تشوش المرتبطات الإضافية أو الأنيونات 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

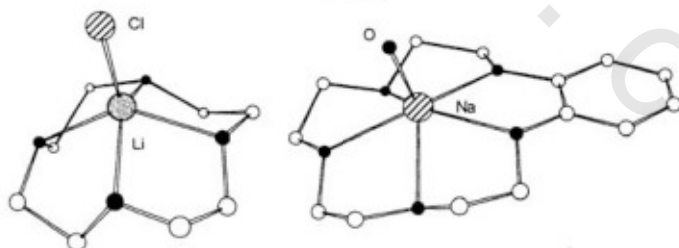
كما نوقش أعلاه، للمرتبط المعطى تجويف محدد بشكل حر (طليق) متوفر لربط أيونات أو جزيئات الضيف. قد نتوقع لإيجاد أفضل ترابط للضيف إذا كان توافقه إلى التجويف الحلقي الضخم مثالياً. بلغة كيمياء تناسق الفلز، يشير هذا إلى المقدرة لتشكيل روابط المرتبط-الفلز بأطوال روابط مثالية وتوزيع الذرات المانحة في الترتيب الهندسي 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 $r(H)^{(16)}$ بالضبط وماذا يخبرنا؟ - 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 فلزي! 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 وتمدد بعد ذلك مشاهداتنا إلى المرتبطات 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

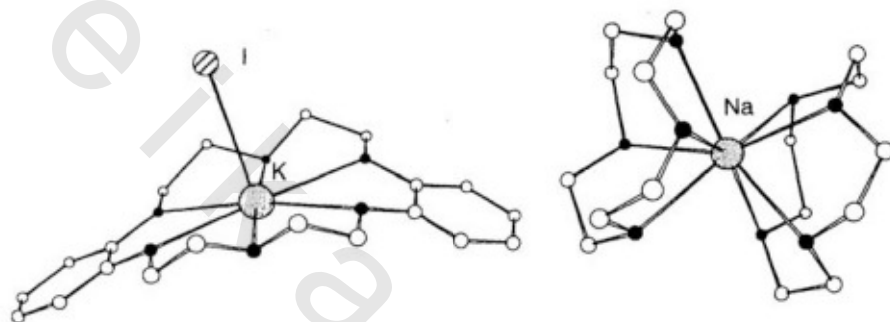
وكما ذكر سابقاً، تُشكل الإثيرات التاجية مبدئياً متراكبات مع الأيونات الفلزية القلوية أو القلوية الأرضية، يمكننا الآن المحاولة لمضاهاة أحجام الإثيرات التاجية إلى أيونات فلزات المجموعة الأولى والثانية. إن الإثير التاجي الأصغر ١٢-تاج-٤ يكون أقل أو أكثر توافقاً مع كاتيون الليثيوم وسلسلة المعقدات ١ : ١ مع أملاح الليثيوم معروفة. على أية حال أيون الليثيوم كبير جداً إلى حد ما بالنسبة إلى التجويف ويقع نموذجياً بعض الشيء فوق المستوى المتوسط لمانحات الأكسجين الأربعة، كما يتناسق الأنيون 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، وللسؤال إذا ارتفع الليثيوم خارج المستوى بسبب المرتبط المحوري أو ارتباط المرتبط المحوري لأن الأيون الفلزي يستقر فوق الحلقة الضخمة. يُرى التأثير المماثل مع ١٥-تاج-٥ و Na^+ ويقع كاتيون الصوديوم بعض الشيء فوق مانحات الأكسجين الخمسة في المتراكب $[Na(benzo-15-crown-5)(H_2O)]I$. يقع الليثيوم بحوالي ٠.٩٣ أنجستروم فوق مستوى أقل مربعات الـ O_4 في $[Li(12-crown-4)Cl]$ بينما يكون الصوديوم ٠.٧٥ أنجستروم فوق مستوى أقل - مربعات الـ O_5 للحلقة الضخمة في $[Na(benzo-15-crown-5)(H_2O)]I$ (الشكل رقم ٢، ١٨).



الشكل رقم (٢، ١٨). متراكبان فيهما الأيون الفلزي كبير جداً إلى حد ما بالنسبة للتجويف الحلقى

الضخم - $[Li(12-crown-4)Cl]$ و $[Na(benzo-15-crown-5)(H_2O)]I$.

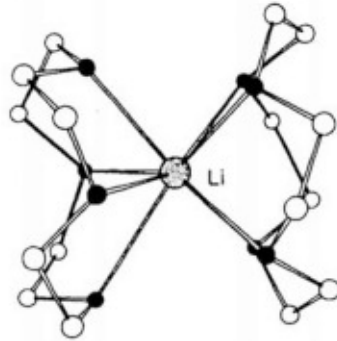
إن توافق أيون البوتاسيوم إلى ١٨-تاج-٦ والحلقات الضخمة ذات الصلة هو الأفضل إلى حد كبير، ويقع الفلز بـ ٠.١ أنجستروم فقط فوق مستوى أقل-المربعات O_6 في $[K(dibenzo-18-crown-6)]$ (الشكل رقم ٢.١٩). مرة أخرى، أيون الحد المحوري موجود.



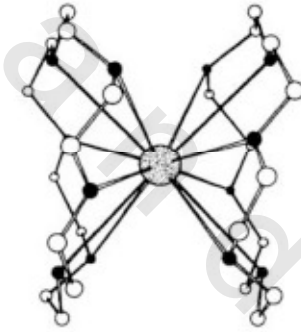
الشكل رقم (٢.١٩). إن توافق أيون البوتاسيوم في التجويف الحلقي الضخم جيداً، بينما يكون كاتيون الصوديوم كبير جداً بالنسبة للمرتبط ١٢-تاج-٤ ونوع الساندويتش موجود في $[Na(12-crown-4)]_2[ClO_4]$.

عندما يكون الأيون الفلزي كبيراً جداً إلى حد ما بالنسبة للتجويف الحلقي الضخم، فنتوقع 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 ثانية متكررة، يشكل فيها اثنين من المرتبطات الحلقيّة الضخمة ساندويتش الأيون الفلزي. يوجد هذا النوع من المتراكبات في المتراكب $[Na(12-crown-4)]_2[ClO_4]$ الذي فيه معدل طول الرابط O-Na يكون ٢.٥ أنجستروم ويقع الصوديوم بالقرب من النقطة المتوسطة (١.٥ أنجستروم) بين أفضل مستويين O_4

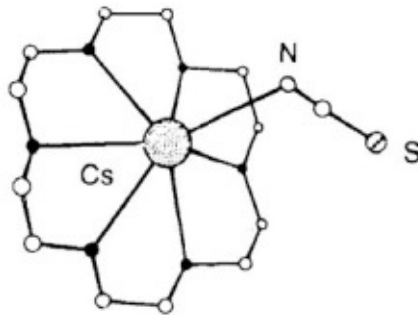
(الشكل رقم ٢.١٩). يؤدي الجدل المماثل إلى توقع متراكبات الساندويتش بين أيونات البوتاسيوم و١٥-تاج-٥ ويحدث هذا بالفعل في المتراكبات مثل $[K(15-crown-5)_2]I$. على أية حال - خشية أن يصبح شديد الثقل - هناك كلمات أمور تحذيرية يجب معرفتها فعلى الرغم من أن أيونات Li^+ هي تقريبا الحجم الصحيح إلى ١٢-تاج-٤ ، ولقد رأينا - أعلاه - أن المتراكبات ١ : ١ قد تُفصل، إلا أنه قد تفصل السلسلة الثانية من متراكبات $Li: 12-crown-4$ -تاج-٤ ، وهذه تحتوي على كاتيونات ساندويتش $[Li(12-crown-4)_2]^+$ (الشكل رقم ٢.٢٠). إن هذا غير صحيح تماماً حتى للحالة التي تنتج تراكيب الساندويتش عندما يكون الأيون الفلزّي كبيراً جداً بالنسبة للتجويف الحلقي الضخم ، وبالرغم من كاتيونات Cs^+ أكبر كثيراً من التجويف في ١٨-تاج-٦ ، فمن المحتمل الحصول على المتراكبات التي تحتوي على كاتيون ساندويتش $[Cs(18-crown-6)_2]^+$ (الشكل رقم ٢.٢١). إن المثال المشاهد في المركب $[Cs(18-crown-6)_2]Na$ الذي يحتوي على أنيون 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 منحآت الأكسجين الستة ، ويكون متناسقاً أيضاً إلى نتروجين الثيوسيانات (الشكل رقم ٢.٢٢) ، ويصبح من الواضح أن التركيب وانضباط نسب الذرات stoichiometry لنوع الحالة الصلبة المفصول يعتمد بشكل كبير على انضباط نسب ذرات التفاعل والوجود لأي أنيونات إضافية قد تتناسق إلى الأيون الفلزّي. 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 الاستقرارات النسبية لأي نوع محلول بالفعل.



الشكل رقم (٢.٢٠). الكاتيون $[Li(12-crown-4)_2]^+$ في $[Li(12-crown-4)_2][Ph_2As]$.



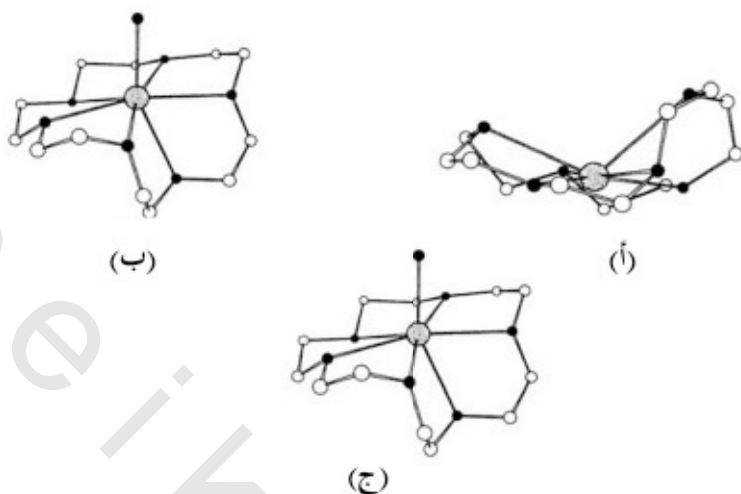
الشكل رقم (٢.٢١). الكاتيون في $Cs(18-crown-6)_2[Na]$.



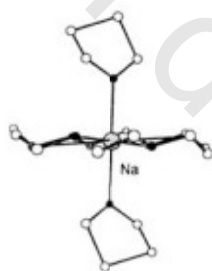
الشكل رقم (٢.٢٢). المتراكب ١:١ $[Cs(18-crown-6)_2][NCS]$.

ماذا يحدث إذا كان الأيون الفلزي صغيراً جداً عن تجويف ترابط الحلقة الضخمة؟ بدون أي حاجة لتحديد حجم الفجوة، فإذا كان Cs^+ كبيراً جداً بالنسبة إلى ١٨-تاج-٦ و حجم 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 الفلزي، أو في حالة عدم التوافق المثير في حجم الفجوة وحجم الكاتيون، فقد يندمج اثنين أو أكثر من الأيونات الفلزية. إن النتيجة المحتملة الأخرى هي أن المرتبط الحلقى الضخم يخضع لتغير شكلي جذري لتبني نوع من التوافق المطوي الذي يحسن مسافات ذرة المانح - الفلز. إن سلسلة المترابطات المحتوية على كاتيونات $\{Na(18-crown-6)\}$ 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 $Na(18-crown-6)(H_2O)(SCN)$ موضح 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. ويقترَب هذا التركيب الأخير مما قد نتوقعه، بأحد ذرات الأكسجين "تطوى" للإحاطة بكاتيون الصوديوم.

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

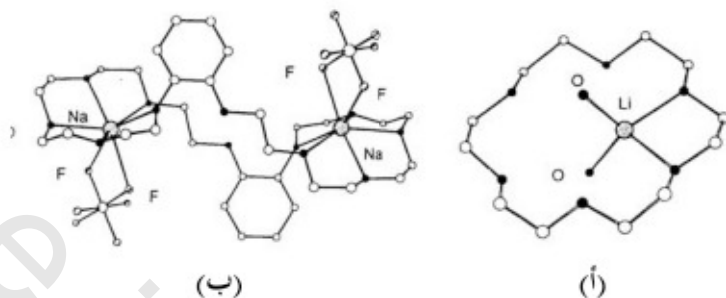


الشكل رقم (٢.٢٣). ثلاثة كاتيونات $[\text{Na}(18\text{-crown-6})]^+$ مختلفة وجدت في الأملاح مع أنيونات مختلفة: (أ) روابط Na-O متغيرة في هذا الكاتيون والتركيب مشوه جداً بينما في (ب) و (ج) خمس روابط Na-O متماثلة ورابطة Na-O واحدة طويلة تنتم مجال التناسق.



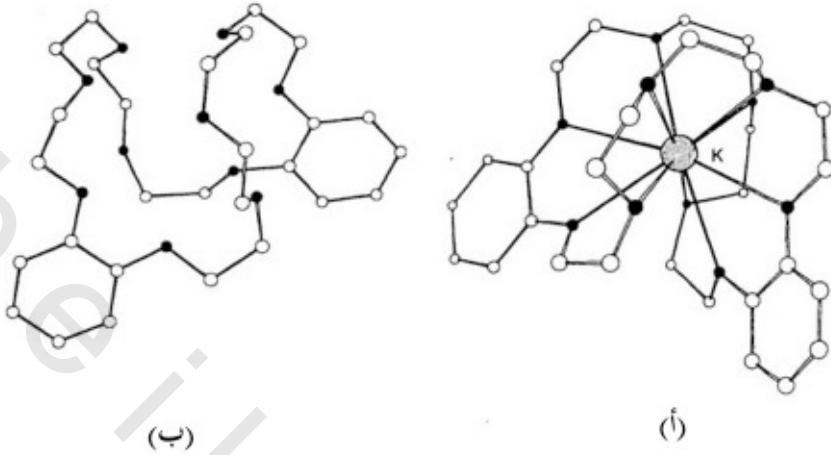
الشكل رقم (٢.٢٤). يوضح الكاتيون $[\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2]^+$ الشكل المنتظم للمرتبط 18-crown-6.

يتناسق اثنان فقط من مانحات أكسجين الإثير التاجي 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).

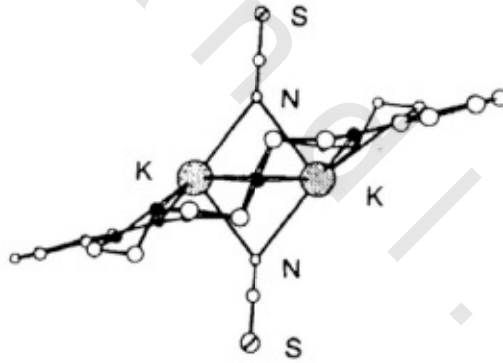


الشكل رقم (٢٠٥). الكاتيونات الموجودة في (أ) $[Li(18\text{-crown-}6)(H_2O)_2][ClO_4]$ و (ب) $[Na_2(dibenzo\text{-}36\text{-crown-}12)(PF_6)_2]$.

نتوقع وجود تراكيب أكثر تشوهاً بشكل كامل أو متراكبات 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" (الشكل رقم ٢٠٥ ب). إن مرتبط ثنائي بنزو-٣٠-تاج-١٠ الأصغر جداً يلتوي حول الأيون الفلزي في المتراكب $[K(dibenzo\text{-}30\text{-crown-}10)]I$ بطريقة تشبه الدرر لكرة التنس (الشكل رقم ٢٠٦). 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 ٢٠٧).



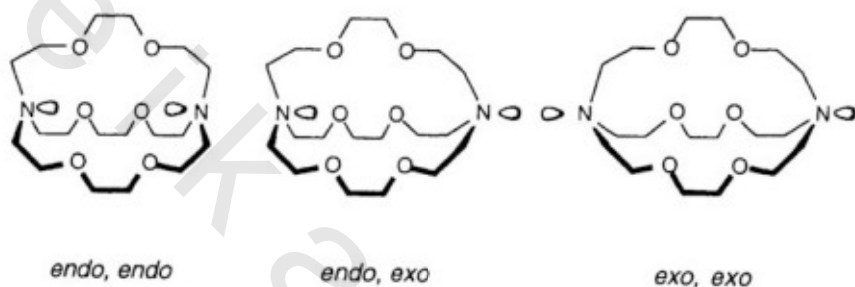
الشكل رقم (٢٠٢٦). (أ) الكاتيون [K(dibenzo-30-crown-10)] و(ب) شكل المرتبط في [K(dibenzo-30-crown-10)]I.



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

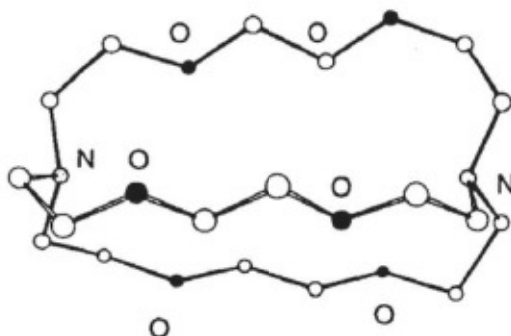
إن الوضع مع الكريبتانندات أسهل قليلاً ، على الرغم من أنه تام هنا إلا أنه من غير المحتمل تحديد حجم الفجوة بشكل واضح. قد تظهر مرتبطات الكريبتاند أشكالاً مختلفة بالاعتماد على أزواج النتروجين المنفردة. من الممكن أن يكون كلاهما

خارج الحلقة ، تتجه 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).



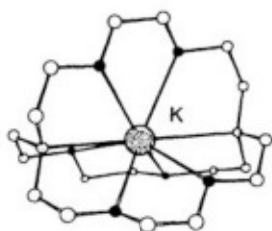
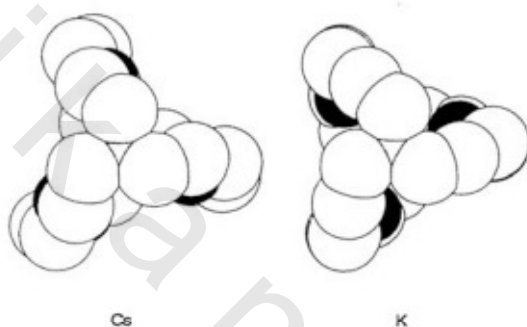
الشكل رقم (٢.٢٨). الأشكال الثلاثة في الكريبتاند [2.2.2].

بناءً على التناسق إلى الأيون الفلزّي ، فإن 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 للمرتبط 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 المرتبط. هذا موضح في الشكل رقم (٢٠٣١) الذي يبين شكل المرتبط في المترابك $[K([2.2.2])I]$ و $[Cs([2.2.2])(SCN)]$. 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_3 المانح هي استطالة الكريبتاند؛ ومسافة N...N غير المرتبط في $[K([2.2.2])I]$ على طول المحور الطويل تكون ٥.٧٤٨ أنجستروم بينما يُطوّل هذا الالتواء في $[Cs([2.2.2])(SCN)]$ لتصبح المسافة N...N تساوي ٦.٠٩٥ أنجستروم.

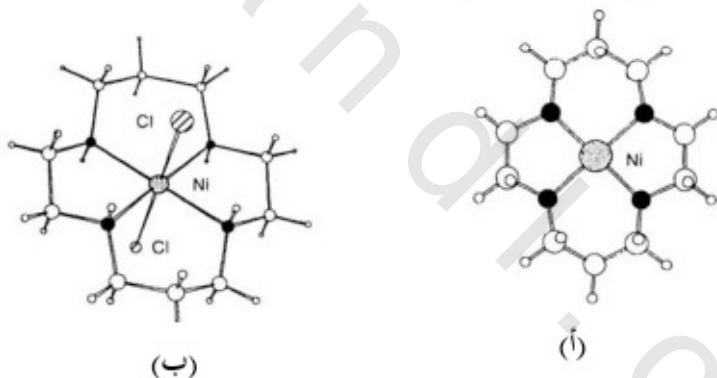
الشكل رقم (٢,٣٠). الكاتيون $[K(2.2.2)]^+$.

الشكل رقم (٢,٣١). شكل المرتبط [2.2.2] في المتراكب $[K(2.2.2)]I$ و $[Cs(2.2.2)](SCN)$. تم حذف الأيونات الفلزية للوضوح والمرتبط مصطف مع المحور 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 وثمانية 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 الفلز، تقع المسافات Ni-N بين ١,٩٤٠

و١.٩٥٩ أنجستروم ، بينما تكون المسافات Ni-N في المتراكب ثماني الأوجه ترانس - $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ الذي يحتل فيه اثنين 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 d^8 للأيونات الفلزية ؛ في المربع المستوي ، للنیکل ثنائي التكافؤ منخفض الغزل ، إلكترونان موضعان في المدار d_{z^2} ، بينما في الأيون ثماني الأوجه عالي الغزل يكون إلكترون واحد موضعاً في كل من المدارات $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} . في حالة الغزل العالي ، يكون الإلكترون في المدار $d_{x^2-y^2}$ موجهاً مباشرة نحو ماخات 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).

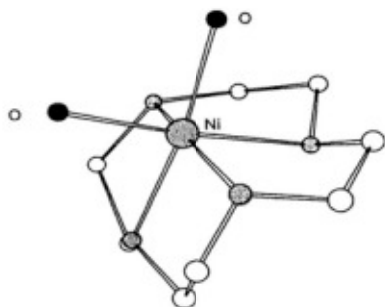


الشكل رقم (٢.٣٢). التركيب (أ) كاتيون $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ منخفض الغزل المربع المستوي (ب) ترانس - $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ ثماني الأوجه عالي الغزل. في (أ) تقع ذرات الهيدروجين تحت مستوى الورقة.

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

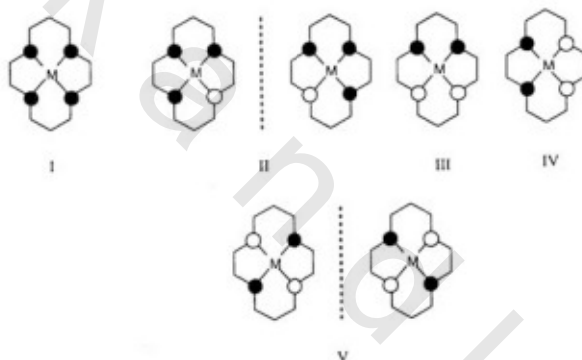
يشكل السيكلين ضخمة الحلقة الأصغر متراكبات عالية الغزل ١ : ١ مع NiX_2 ($X =$ أنيونات متنوعة) التي تحتوي على كاتيونات ثمانية الأوجه مثل $[Ni(cyclen)(H_2O)_2]^{2+}$. وفي هذه المركبات يتبنى المرتبط الحلقى الضخم الشكل المطوي إلى حد أن ذرتي المانح الإضافيتين تكون مرتبة في المواقع سيس *cis*. إن تركيب الكاتيون $[Ni(cyclen)(H_2O)_2]^{2+}$ 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 عادةً، إلا أن تناسقها إلى الأيون الفلزّي يعيق هذه العمليات إلى حد كبير جداً. في حالة المرتبط السيكلام، يولد تناسق مانحات النتروجين الأربعة إلى الأيون الفلزّي أربعة مراكز sp^3 جديدة.



الشكل رقم (٢.٣٣). يبين الكاتيون $[Ni(cyclen)(H_2O)_2](ClO_4)_2$ 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. يُعوَّق 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.



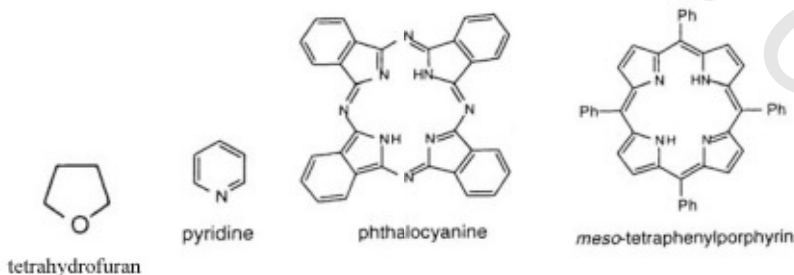
الشكل رقم (٢,٣٤). الداياستريومرات المحتملة لمتراكب السيكلام-الفلز. تمثل الدائرة المغلقة ذرة الهيدروجين فوق مستوى الورقة والدائرة الفارغة، واحدة موجهة تحت مستوى الورقة. الشكلين II و V موجودان كزوج من الإنانتيومرات (المتماثلات) enantiomers. إن الشكل III هو المصادف دائماً.

أخيراً، نتمعن 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

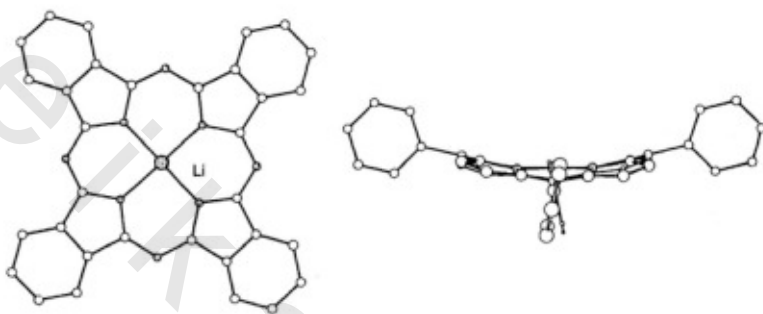
مجموعة المانح الأساسية من أربع ذرات نتروجين ضمن حلقة مكونة من ١٦ عضواً لكلا المرتبطتين. يؤدي تحليلنا هذا إلى حجم الفجوة المعتاد إلى قيم $r(H)$ في المدى من ١.١ إلى ١.٣٥ أنجستروم. ويقترح بأن التجويف هو الحجم الصحيح تقريباً (على الرغم من أنه ربما يكون أصغر قليلاً) بالنسبة لكاتيونات الصف الأول ثنائية التكافؤ 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 $[Ni(tpp)]$ ($H_2tpp =$ 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 حدٍ 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، كالمترابك ثماني الأوجه [Ni(tpp)(py)₂] (py = البيريدين) يحتوي على قلب بورفرين - النيكل المستوي تقريباً.

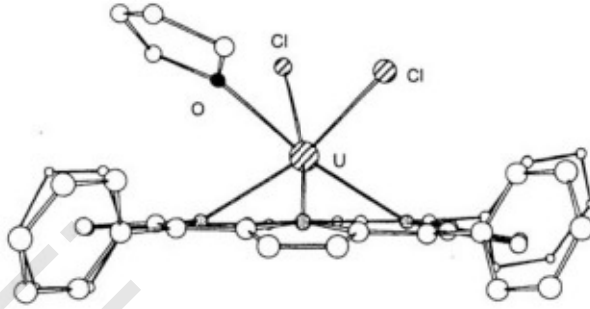


الشكل رقم (٢٠٣٥). (أ) الأنيون [Li(pc)] المستوي و(ب) المقعر [Ni(tpp)].

عندما يكون عدم التوافق في الأحجام أكثر دراماتيكية، فإنه تُلاحظ تأثيرات مماثلة لتلك المدركة (الملاحظة) بالإثريات التاجية. على سبيل المثال، يتناسق اليورانسيوم في المترابك [U(tpp)Cl₂(thf)] (thf = رباعي هيدروفيوان tetrahydrofuran) إلى أيوني الكلوريد وجزء thf ويقع فوق مستوى مانحات النتروجين الأربعة بحوالي ١.٢٩ أنجستروم (الشكل رقم ٢٠٣٦).

- لقد ذكر سابقاً - أن لثلاثي أزازاسيكلونان triazacyclonane كيمياء غنية، وهذا سائد بتشكيل المترابكات 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 المترابكات ثمانية الأوجه وتم رسم التناظر بمترابكات "عضو فلزية organometallic" تحتوي على مرتبطات سيكلوبنتاداينيل cyclopentadienyl.

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



الشكل رقم (٢٠٣٦). تركيب $[U(tpp)Cl_2(thf)]$ ، الذي يستقر فيه الفلز فوق المستوى المحدد من قبل ذرات النتروجين المانح من الحلقة الضخمة.

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