

السمات النشيفية: ٢- المتراكبات

Synthetic Aspects: 2. The Complexes

(٤.١) التشييد غير المعياري للمتراكبات

Non- Template Synthesis of Coplexes

إن الطريقة الأسهل لتحضير المتراكب الفلزي 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 مستقراً 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 البورفرين والفيثالوسيانين.

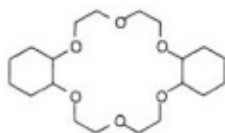
والنقطة المهمة إلى حد ما هي معدل سرعة تناسق المرتبط إلى الفلز، التي قد تكون بطيئة جداً، وتستلزم أزمنة تفاعل طويلة قبل الوصول إلى الاتزان.

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 الأيونات 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 متراكبات 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 التاجية مانحات أكسجين قاسية، وبالرغم من أننا نفكر في كيمياء تناسقها عادةً من ناحية المجموعات ١ و ٢، فإنها تشكل متراكبات أيضاً مع اللانثانيدات (أقل شيوعاً) مع أيونات القطاع d-فلزية. وسوف يوضح المثال النموذجي البعض من ملامح تفاعلات الاتحاد المباشر. إن مركبات اليوروبيوم ثلاثي التكافؤ مهمة كونها مضيئة luminescent والعديد من التطبيقات التي فيها متراكبات اليوروبيوم تُفحص حيث إن متراكبات اليوروبيوم وتكون مكونات الآلات الاستجابة (التجاوب) الضوئية photoresponsive الجزيئية. 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 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]^{2-}$ والمتراكب له انضباط نسب ذرات عام $[\text{Eu}(4.1)(\text{NO}_3)_2]_2[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$. إن العديد من متراكبات الإثير التاجي

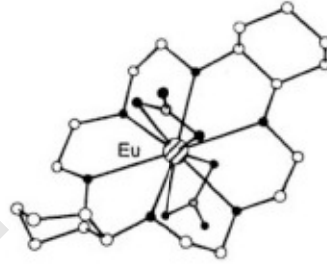
(١)



dicyclohexano-18-crown-6
(4.1)

ثنائي سيكلوهكسانو-١٨-تاج-٦

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

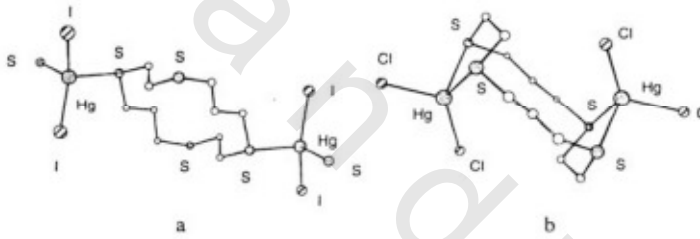


الشكل رقم (٤،١). تركيب الكاتيون $[Eu(4.1)(NO_3)_2]^+$ في $[Eu(4.1)(NO_3)_2]_2[Eu(NO_3)_3]_2$.

يرفع هذا المركب الأخير نقطة عامة بخصوص العلاقة بين انضباط نسب الذرات والتركيب. والحقيقة بأن المركب يحتوي على مركز فلزّي ومرتبطة حلقي ضخّم لا تعني بالضرورة أن الفلز سيوجد داخل التجويف الحلقي الضخم. والمثال الجيد موجود في المركب $(4.1)_3(H_2O)_6(OH)_2(O)_2U_2(CIO_4)_2$ 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 (VI) diuranium وجزئيات 4.1 الحرة في الحالة الصلبة.

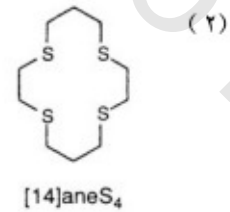
حتى إذا تناسق الفلز إلى الحلقة الضخمة فإنه لا يكون بالضرورة داخل التجويف. ولقد رأينا بعض الأمثلة في الفصل الثاني حيث يقع الأيون الفلزّي أعلى التجويف الحلقي الضخم، لكن توجد حالات أكثر تطرفاً في بعض الأحيان. أنه من

المفيد تمنع سلوك الـ [14]aneS₂^(٢) مع مركبات الزئبق الثنائي. المركب الجمعي adduct يحتوي ١ : ١ مع بيركلورات الزئبق الثنائي على الكاتيون [Hg([14]aneS₄)(H₂O)]²⁺ الذي فيها الأيون الفلزّي 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 Hg₂I 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 [Hg₂([14]aneS₄)Cl₄] الذي يتناسق فيه كل مركز زئبقي رباعياً ويرتبط بأسلوب خارج الحلقة إلى ذرتي كبريت من الحلقة الضخمة (الشكل رقم ٤.٢ ب).

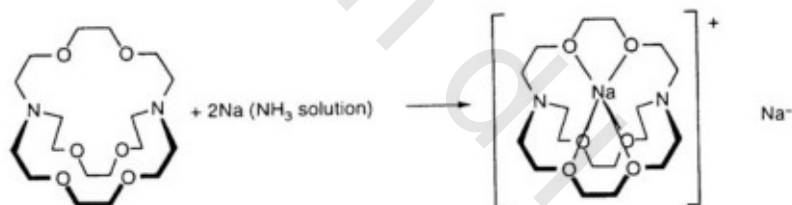


الشكل رقم (٤.٢). تراكيب (أ) البوليمر [HgI₂([14]aneS₄)_n] و (ب) [Hg₂([14]aneS₄)Cl₂].

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



القلوية كيمياء كاتيونية بسبب انخفاض طاقة التأين الأولى (٤٩٢ كيلو جول مول⁻¹ بالنسبة للصوديوم)، ولهذه العناصر طاقات ارتباط إلكترونية مناسبة أيضاً (- ٥٣ كيلو جول مول⁻¹ بالنسبة للصوديوم). 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 ^(٣)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 مذيبات خاملة أخرى مع الإثيرات التاجية أو كريبتانندات تؤدي، في حالات مناسبة، إلى تشكيل أملاح القلويد alkaliide. إن أملاح القلويد حساسة جداً للهواء والماء لكنها مستقرة نسبياً من نواحي أخرى. وتمتلك المركبات نفسها مظاهر معدنية جميلة.



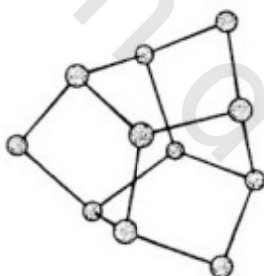
الشكل رقم (٤.٣). تشكيل أملاح الصوديوم sodide بواسطة تفاعل محلول الصوديوم مع [2.2.2].

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

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

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

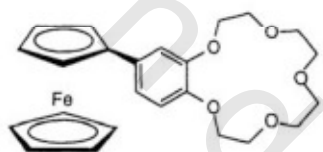
الاستعمال المتصل للكريبتاندات في تشكيل الأملاح المنفصلة المحتوية على أيونات زينتل Zintl. تتشكل أصناف زينتل نموذجياً من تفاعل عناصر المجموعة الأولى مع عناصر المجموعة ١٤ أو ١٥ وتحتوي على أيونات المجموعة الرئيسة العنقودية. والمثال النموذجي هو المعدني Na_3Sb_{11} الذي يبدو صلباً. وتسمح المعالجة مع الكريبتاند $[2.2.2]$ 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 لأيونات الفلزية النوعية. في حالة الاستخلاص ، المنهج العادي هو معالجة المحلول المائي المحتوي على الأيون الفلزي

موضع لأهمية مخلوطاً بأيونات فلزية أخرى مع محلول المرتبط في طور لا مائي. على أمل ، أن ترابط الأيون الفلزّي 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 التاجي 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 التاجي.



(4.2)

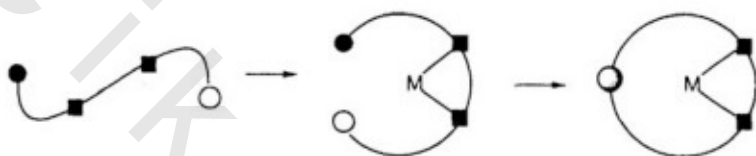
(٤.٢) تشيد معياري- تفاعلات موجهة الفلز

Template Synthesis – Metal-Directed Reactions

لقد رأينا في المقطع رقم (٣.١) أن إحدى المشكلات في تشيد 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) اكتشف التأثير المعياري في السيتينات وتم استعماله بتوسع لتشيد المتراكبات الحلقية الضخمة منذ ذلك الوقت.

تتضمن الطريقة إدماج ذرات مانحة إضافية في السلسلة وتنفيذ تفاعل التحلق في وجود الأيون الفلزي الذي يستطيع أن يتناسق إلى هذه. الفكرة هي أن الأيون الفلزي 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).



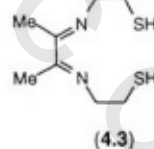
الشكل رقم (٤.٤). منظر تخطيطي لخطوة التحلق المشتركة في تشييد حلقة ضخمة معيارياً. تُمثل الدوائر الممتلئة والمفتوحة مجموعات وظيفية فعالة بشكل متبادل (تبادلياً) والمربعات هي الذرات المانحة الإضافية. تروابط الفلز إلى الذرات المانحة قبل تنظيم المرتبط في الشكل المطلوب للتحلق.

قد تتضمن التفاعلات المعيارية أي عدد من المتفاعلات، 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 الفلزي 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).

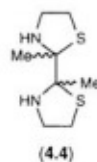
ومقدم في الشكل رقم (٤.٦) تفاعل من أول التفاعلات المعيارية المتعمدة (المدرسة)، ويصلح هذا لإيضاح عدد من المميزات المهمة. أولاً: يبقى الأيون الفلزي متناسقاً ويتحصل على متراكب النيكل الثنائي من الحلقة الضخمة N_2S_2 . ثانياً: تفاعلات تشكيل الحلقة تكون مشابهة عادة لتلك المستعملة في تشييدات خالية من

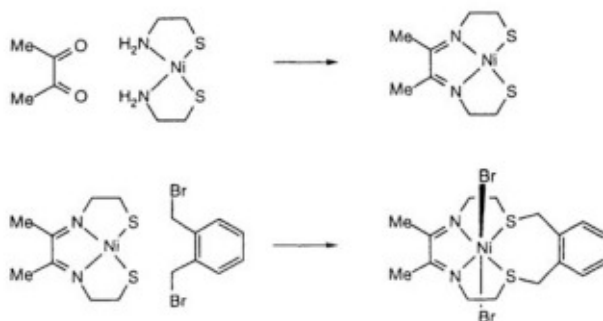
الفلز - يتم تبني استراتيجية الإلكتروليت - النيوكليوفيل في هذه الحالة. ثالثاً: وفي هذه الحالة المهمة جداً من غير الممكن إجراء هذا التفاعل في غياب الأيون الفلزي كما لا يمكن فصل المتفاعل المطلوب 4.3^(٥). وتؤدي المحاولات للحصول على 4.3 من تفاعل ثنائي الأستيل biacetyl (MeCOCOMe) مع $H_2NCH_2CH_2SH$ إلى تشكيل 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 مباشرةً 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)



(٦)





الشكل رقم (٤,٦). تشييد معياري لمتراكب النيكل الثنائي الحلقي الضخم.

يلعب الأيون الفلزي 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) الإلكتروليفي 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 الخلفي 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 الإلكتروليفي لإعطاء المرتبط الحلقي الضخم. إن إحدى أكثر التأثيرات البارعة للأيون الفلزي هي تخفيض الفعالية - ومن ثم زيادة

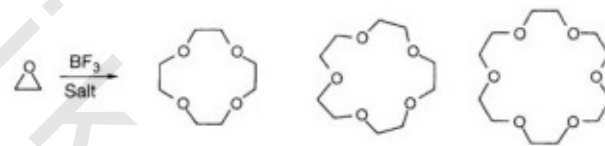
(٧) إن الإيمينات تكون إلكتروفيلية. تمتلك مدارات.

(٨) π الفارغة معامل أكبر عند الكربون وهذا هو الموقع المفضل للهجوم. عند التناسق إلى أيون فلزي انتقالي غني بالإلكترونات، فإن المنح الخلفي 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 الفلزي.

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 الحلقية الضخمة في أغلب الأحيان إلى تجزئة (تشظية) أنظمة المرتبط الهشة وإنها غير محتملة دائماً لتحويل منتجات معيارية إلى المرتبطات الحرة.

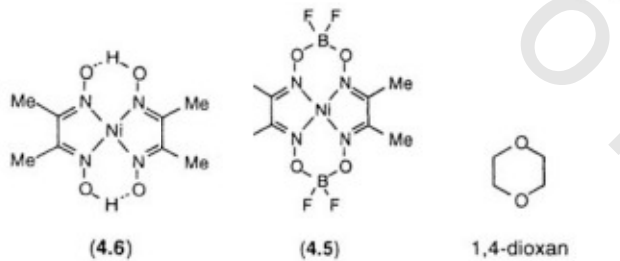
إن العيب الآخر هو أنه ليس من الممكن دائماً التنبؤ بالضبط على ما قد ينتج. في التفاعل في الشكل رقم (٤.٦)، المنتج الحلقي الضخم [1+1] فقط هو المحتمل على أسس فراغية، لكننا رأينا في المقطع ٣.٤ أن تفاعل $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ مع $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 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 التاجية يرى في بلمرة صغيرة (أوليغومرة) الأكسيران (أكسيد الإثيلين) oxirane

(ethylene oxide) بواسطة BF_3 في وجود أملاح لويس الحمضية الفلزية المتنوعة. في غياب الأملاح الفلزية، فإن المحاصيل من الأوليغومرات الحلقية تكون منخفضة، مع ٤.١-دايوكسان^(٤) 1.4-dioxane السائد على المنتجات. على أية حال، عند وجود الأملاح المعدنية يتم الحصول على محاصيل جيدة من الإثيرات التاجية وهناك علاقة جيدة بين حجم الفجوة ونصف قطر الأيون الفلزي (الشكل رقم ٤.٧).



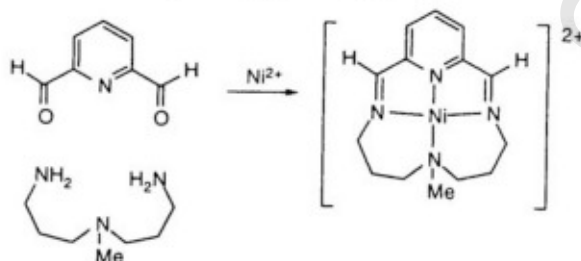
Salt	%	%	%
none	15	5	4
$LiBF_4$	30	70	-
$NaBF_4$	25	50	25
KBF_4	-	50	50
$RbBF_4$	-	-	100
$CsBF_4$	-	-	100

الشكل رقم (٤.٧). تأثيرات الملح في أوليغومرة الأكسيران.



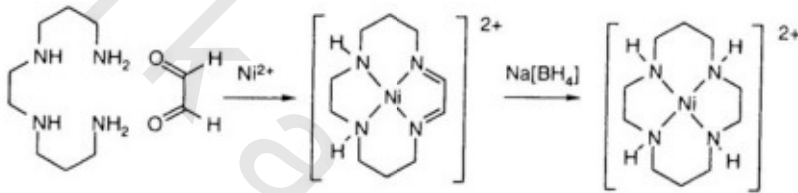
وبتأثيرات المعيارية المتضمنة مجموعة ١ الأيونات الفلزية، فإنه عادة تكون الحلقة الضخمة الحرة هي المفصلة، لكن مع تفاعلات معيارية الفلز الانتقالي فإنه وجد في أحوال كثيرة جداً متراكبات الفلز المستقرة المتشكلة تلك. المثال النموذجي هو 4.5 الذي ينتج من تفاعل 4.6 مع $BF_3 \cdot OEt_2$. إن الحلقة الضخمة في 4.5 هي ثنائية الأنيون بمركزي البورون المشحونين بشحنة ساليه شكلياً.

تتضمن إحدى التفاعلات المعيارية الأكثر شيوعاً تشكيل روابط الإيمين. إن ألدهيدات وكيونات 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 معيارى ٦.٢- ثنائي أستيل البيريدين 2,6-diacetylpyridine أو ٦.٢- بيريدين ثنائي كربوكسالدهيد 2,6-pyridinedicarboxaldehyde مع أمينات الصيغة العامة $H_2N(CH_2)_m\{NR(CH_2)_n\}_pNH_2$. تتضمن الدراسة التالية إدماج البيروول، الثيوفين أو حلقات الفيوران بدلاً من البيريدين واستعمال الأمينات الثنائي - الفا، 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 معيارى النيكل الثنائي النموذجى الذي يتشكل فيه رابطى الإيمين.

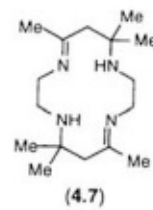
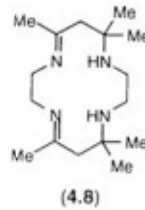
على الرغم من تحضير حلقات التتراآزا الضخمة عادة في تشييدات خالية من الفلز، فإن التحضير الأسهل لـ $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ يكون بالتفاعل المعياري في الشكل رقم (٤.٩). إن اختزال رابطة الإيمين يتم بسهولة وتؤدي المعالجة التالية بوفرة من سيانيد البوتاسيوم إلى إزالة النيكل كـ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ وقد يستخلص السيكلام. ويؤدي الاختزال المماثل ونزع الفلز من متراكب النيكل الثنائي من حلقة كرتيس الضخمة 3.12 Curtis إلى المركب المشبع 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 متراكب النيكل الثنائي بشكل أكثر ملاءمة في التفاعل المعياري. ومن الضروري أن يسخن كل ذلك الأرجواني $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{ClO}_4]$ في الأسيتون- إذ يتحول المحلول إلى أصفر وقد يفصل المتراكب $[\text{Ni}(4.7)][\text{ClO}_4]_2$ (١٠). وإنه لمن الممتع ملاحظة ذلك في عملية الفلز المعياري

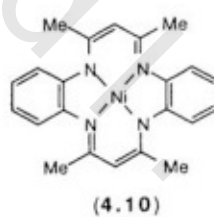
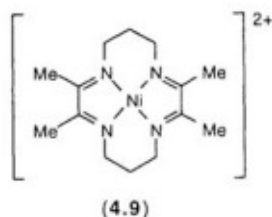
(١٠)



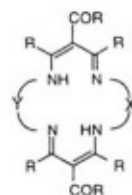
هذه، كل من أملاح $[Ni(4.7)]^{2+}$ والمتماكب $[Ni(4.8)]^{2+}$ المفصولة. يتضمن هذا التفاعل المعياري الرائع أربعة من جزيئات الأستون واثنين من ١، ٢- ثنائي امينو الإيثان ويمضي خلال تشكيل روابط C-N، C=N و C-C!

ومن المحتمل لتشكيل أكثر من رابطتين من روابط الإيمين في تكثيف معياري، أن تشاهد أمثلة نموذجية في 4.9 التي يتم الحصول عليها من تكثيف معياري النيكل الثنائي لـ ٣.١- بروبان ثنائي أمين كلوريد مع ثنائي اسيتال 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 المتراكبات المعروفة عموماً بحلقات يجر الضخمة^(١١) -Jäger وكثيراً ما تتضمن تلك مجموعات كربونيلية إضافية.

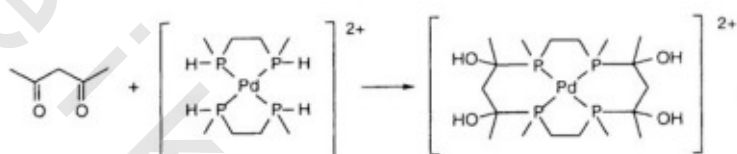


(١١)



التركيب العام حلقة يجر الضخمة

لا تقتصر التفاعلات المعيارية على مركبات بالمناح من النتروجين، الأكسجين أو الكبريت، والتمديدات الأخيرة من الطريقة أتاحت التشييد لمراكبات حلقيه 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 المعباري لمراكب البالاديوم بمرتبط حلقي ضخمة P_4 .

(٤.٣) أنواع التأثيرات المعيارية

Types of Template Effect

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

النوع الثاني: وهو للتأثير المعباري الذي تم وصفه معروف بالتأثير المعباري الثرموديناميكي *thermodynamic template effect*. وفي تفاعل هذا النوع، يتشكل الناتج الحلقي الضخم سواً مع النوع الآخر في غياب الأيون الفلزي المعباري. ووظيفة الأيون الفلزي هي التناسق إلى الحلقة الضخمة، وإزالتها من مخلوط الاتزان. وتشكيل

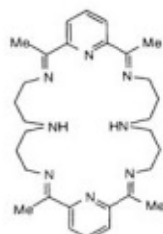
متراكب النيكل الثنائي من حلقة كيرتيس الضخمة هو المثال للتأثير المعياري الثرموديناميكي ، كما شاهدنا في الفصل الثالث أنه يمكن الحصول على الحلقة الضخمة الحرة في تفاعل خالٍ من الفلز.

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 لمثل هذه التفاعلات قليلة ومتباعدة.

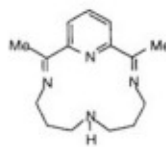
(٤.٤) تأثيرات حجم الفجوة

Hole-Size Effects

لقد رأينا تأثير الأيون الفلزي على توزيع الناتج في تشكيل الإثيرات التاجية 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)

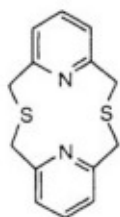


(4.11)

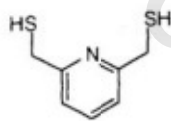
(١٢)

النيكل الثنائي. ويحدث تفاعل مختلف عندما يتم تكثيف نفس المتفاعلات في وجود أملاح الفضة الأحادية. ويعتبر أيون الفضة الأحادي كبيراً جداً بالنسبة لتجويف في الحلقة الضخمة [1+1]، وناتج التفاعل هو متراكب 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 متراكب ثنائي النوى.

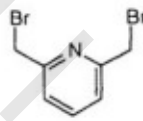
لقد تم دراسة أكثر هذه الأنظمة، وأصبحت أقل توقعاً. فقد يتوقع إنتاج النظام الحلقي الضخم [2+2] عند تكثيف 6.2- ثنائي أسيتيل البيريدين مع $H_2NCH_2CHOCHCH_2NH_2$ في وجود المنجنيز الثنائي؛ ومع ذلك، ناتج التفاعل هو متراكب رباعي المنجنيز من المترابط 2.40 الحلقي الضخم [4+4].



(4.13)



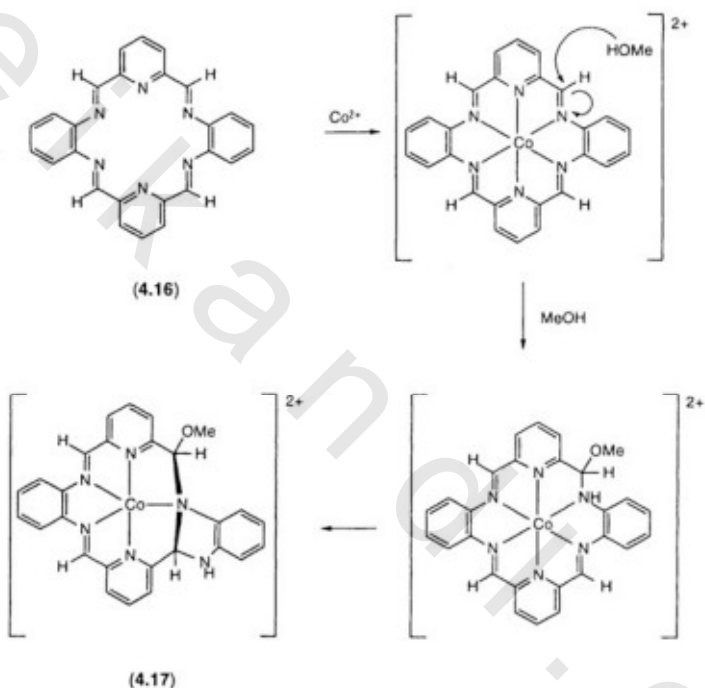
(4.14)



(4.15)

لاحظنا في الفصل الثاني أنه لم يكن ممكناً تحديد حجم فجوة بدون لبس للمرتبط 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 المرتبط الحلقي الضخم ذو الأثنى عشر عضواً 4.13 صغيراً جداً بالنسبة للنيكل الثنائي على أساس حجم

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

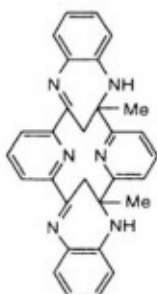


الشكل رقم (٤.١٦). إعادة الترتيب الدراماتيكي الذي يحدث عند معالجة 4.16 بأملاح الكوبالت الثنائي. والقوة الدافعة هي تشكيل التجويف الحلقي الضخم الذي يستطيع أن يستوعب الكوبالت الثنائي.

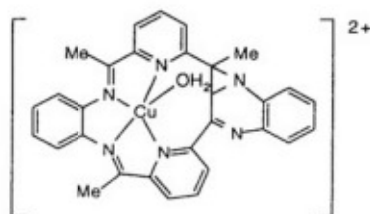
إحدى السمات الأكثر إثارة للكيمياء الحلقية الضخمة هي قدرة المرتبطات للخضوع لإعادة ترتيب أساسي لتعطي تجاويف رابطة الفلز المثالية. العديد من الأمثلة عن

إعادة الترتيب هذه معروفة، لكن تم دراسة تلك التي تتضمن تكثيف الأمينات الثنائية في الوضعين ألفا، أوميغا- α,ω 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 ٤.١١).

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 المثل. ويعتقد بأن هذه كانت نتيجة التفاعلات الفراغية بين مجموعات المثل وبرتونات الفينيل في الوضع أورثو. وتؤدي معالجة 4.18 بأملاح النحاس الثنائي إلى 4.19 الذي يحتوي الحلقة الحلقية الضخمة من خمسة عشر عضواً.

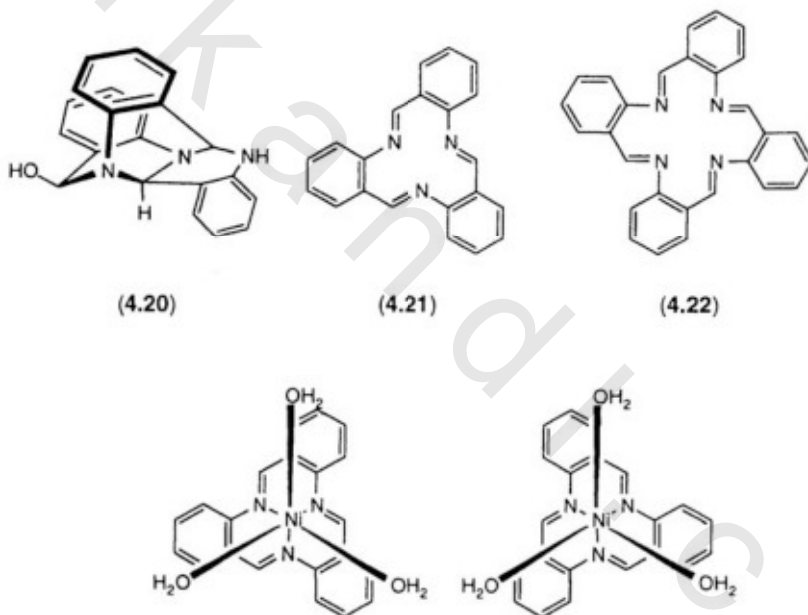


(4.18)



(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 للتحوّل 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- أمينوبنزaldehid وحين يتفاعل مع أملاح النيكل الثنائي يترتب ثابفة ليعطي متراكبات النيكل الثنائي من ثلاثي الجزئيات الحلقي 4.21 ورباعي الجزئيات 4.22.



الشكل رقم (٤،١٢). الإنايتيومران (المتمانان) للكاثيون $[Ni(4.21)(H_2O)_3]^{2+}$.

يتصرف رباعي الجزئيات 4.21 كالنظير الصلب لثلاثي أزابيكلونان ويشكل المتراكبات التي فيها يحتل المواقع الوجيهه في ثماني الأوجه. يعتبر المتراكب $[Ni(4.21)(H_2O)_3]^{2+}$

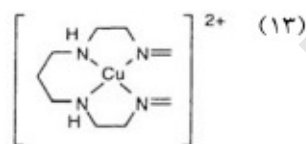
مهماً إلى حد ما برغم أنه كيرالي (الشكل رقم ٤.١٢). وعلى الرغم من أن تبادل مرتبطات الماء مع الماء الضخم سريع جداً، فإن سرعة المراسمة تكون بطيئة جداً وقد يحفظ المتراكب المتداوب في المحلول لعدة أشهر مع فقد مهمل لنشاطه الضوئي. ويتصرف رباعي الجزيئات كمرتبط رباعي السن مستوي يشبه بورفرين أو فيثالوسيانين phthalocyanine ويشكل متراكبات مربع مستوي أو ثمانية الأوجه التي فيها تحتل مواقع استوائية.

(٤.٥) التركيب (التجميع) من أكثر من مكونين

Assembly from More than two Components

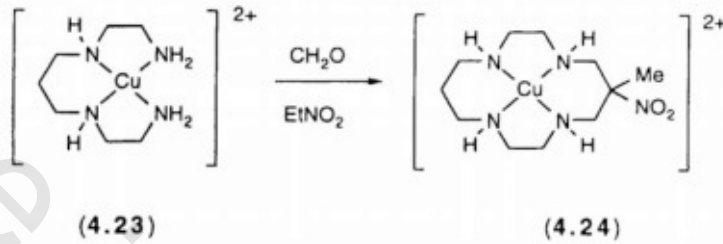
إن التفاعلات المعيارية التي تمنعها حتى الآن بسيطة في إمكانيتها تلك لجعل التخمين المعقول نوعاً ما سيكون الناتج، على الرغم مما رأينا أعلاه كسوء ملائمة حجم الفجوة قد يؤدي إلى إعادة الترتيب. وسوف نتمعن في هذا المقطع بعضاً من التفاعلات المعيارية الأقل بديهية.

يتضمن تفاعل الطراز البدائي prototype معقد النحاس الثنائي 4.23 مع الفورمالدهيد والنيتروليثان، والذي يُنتج 4.24 (الشكل رقم ٤.١٣). على الرغم من أنه لا يمكن اقتراح الآلية المضبوطة، فإن بنية الناتج قد تُبرر باعتبار المشاركة الشكلية من ثنائي (إيمين) 4.25^(١٣) bis(imine). ويمكن أن تؤدي مهاجمة الشكل



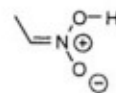
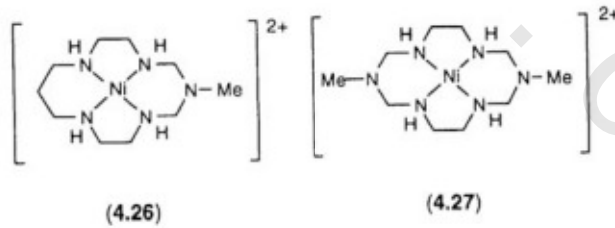
(4.25)

aci^(١٤) للنيتروايثان أو أنيونه على 4.25 إلى 4.24.



الشكل رقم (١٣، ٤). التشيد المعياري لمتراكب حلقي ضخم شبيه 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 النيتروايثان كنيوكليوفيل وتفاعل شبيه النيكل الثنائي 4.23 مع الفورمالدهيد والميثيل أمين يعطي 4.26، وهو ممكن حتى للبدء بالمتراكبات الأسهل الكثيرة وتفاعل $[Cu(en)_2]^{2+}$ مع الفورمالدهيد والميثيل أمين يعطي 4.27.

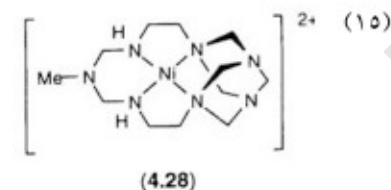


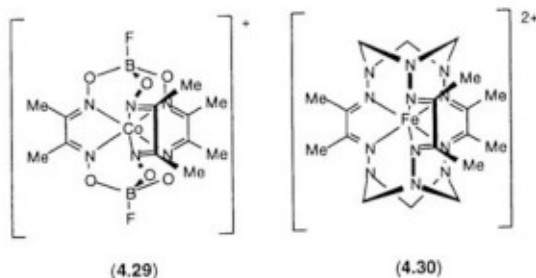
(١٤)

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^(١٥) 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 مرتببات تكبسل (تغليف). ولقد رأينا سابقاً أنه تم الحصول على المترابك 4.25 من تفاعل مرتبطين ثنائي ميثيل جليوكسيماتو dimethylglyoximato المتناسقين 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 $[Fe(H_2NN=C(Me)C(Me)=NNH_2)_3]^{2+}$ (ثنائي هيدرازون bishydrazone لثنائي الأسيتيل) والفورمالدهيد ليعطي 4.30. يسير التفاعل بتشكيل الإيمين متبوعاً بهجوم نيوكليوفيلي من قبل مجموعة الأمينو المجاورة. تنظم الأيونات الفلزية سابقاً المرتببات لكي يتشكل المرتبط الكبسولي ثلاثي الأبعاد بمحصول جيد. والنتيجة الطبيعية هي أن أيون الفلز محصور داخل المرتبط.

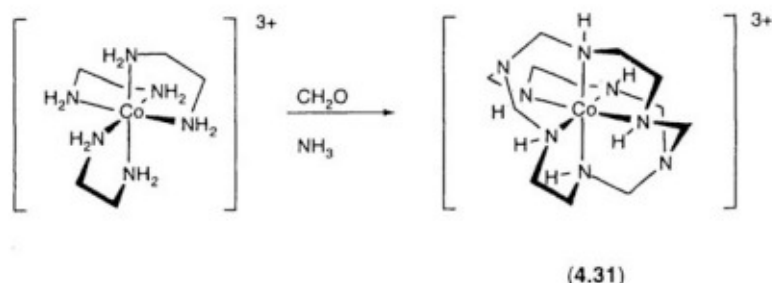




يُعرف الأمثلة العديدة لمثل هذا التكثيف، لكن ربما الأكثر دهشة هي تلك الموصوفة من قبل سارجيزون Sargeson وزملائه. في المثال النموذجي، يتفاعل المتراكب $[Co(en)_3]^{3+}$ مع الفورمالدهيد والأمونيا ليعطي **4.31** (الشكل رقم ٤.١٤). والنتيجة **4.31** هو - شكلياً - ناتج تفاعل أيون الكوبالت الثلاثي، ثلاث جزيئات من ٢.١ - ثنائي أمينويثان، جزيئين من الأمونيا وست جزيئات من الفورمالدهيد. ومرتبط التكيسل الذي يتشكل معروف بـ *sepulchrate*، والمخاضيل جيدة جداً. هذا التفاعل رائع لأنه يولد ستة مراكز فراغية جديدة (واحد عند كل ذرة نتروجين للمرتبط ٢.١ - ثنائي أمينويثان). إذا استعمل Δ أو Λ $[Co(en)_3]^{2+}$ النقي إنانتيومياً في تلك التفاعلات، فإنه سيتم الحصول على المتماكبات 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 ^(١٧) aminols.

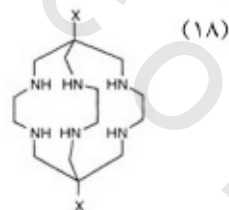
(١٦) تستعمل Δ و Λ لوصف الترتيب المطلق للمركبات اللا عضوية وتقابل اتجاهات اليد اليمنى أو اليسرى لمتراكبات ثلاثية (مخيلية).

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



الشكل رقم (٤،١٤). يعطي تكثيف $[Co(en)_3]^{2+}$ مع الفورمالدهيد والأمونيا متراكب الكوبالت الثلاثي للمرتبط *sepulchrates*.

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



(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.

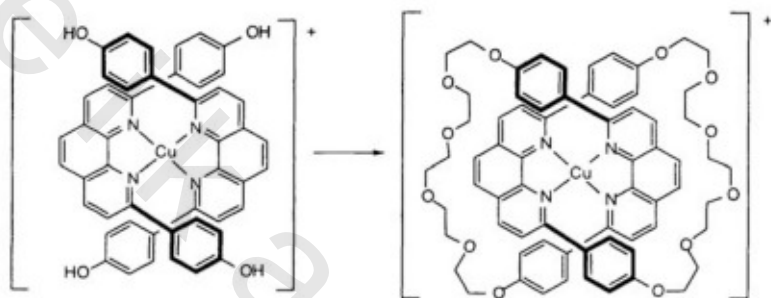
(٤,٦) سلاسل (كاتينانات)

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 الهيئة 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 تتشكل 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).

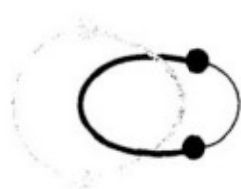
عندما تؤخذ مجموعة الكواشف الصحيحة ، فإن محاصيل السلسلة (الكاتينة) catenane قد تكون عالية جداً. إذاً من المحتمل أيضاً إزالة أيون الفلز من السلسلة بالتفاعل مع السيانيد لترك السلسلة^(١٩) (الكاتينات) catenate المرتبطة بحلقة خالية من الفلز (أو كاتيناند catenand).



الشكل رقم (٤،١٥). تشييد الكاتينات (السلسلة) catenate. يرتب الفلز ثنائي(الفينول) لكي يتفاعل مع $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_4\text{CH}_2$ مؤدياً إلى تشكيل حلقتين مرتبطتين بحلقة.

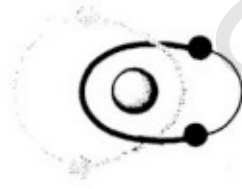
الناتج في الشكل رقم (٤،١٥) يسمى ٢-كاتينان 2-catenane لأنه يحتوي على حلقتين مرتبطتين بحلقة. إن تطور هذه الاستراتيجية يسمح بتشيد ٣-كاتينان 3-catenane

(١٩)



Catenand

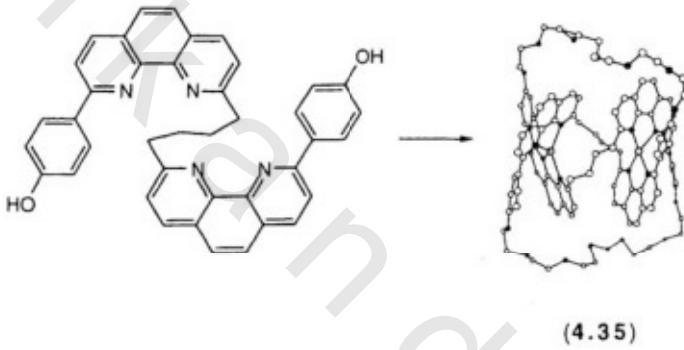
كاتيناند



Catenate

كاتينات

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



الشكل رقم (٤.١٦). تشكيل متراكب عقد ثلاثي الوريقات من تفاعل مرتبط ثنائي النوى مفتوح السلسلة مع النحاس الأحادي متبوعاً بـ $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2$.

(٢٠)



A trefoil knot.

عقدة ثلاثية الوريقات