

الباب الخامس

" المركبات العضوية الفلزية كمحفزات "

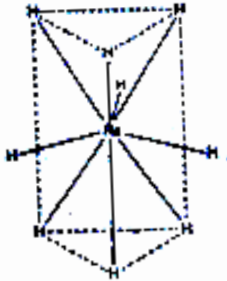
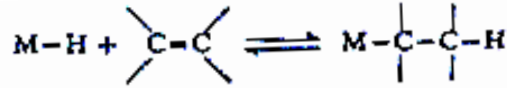
وهنا سوف نناقش عددًا كبيرًا من التفاعلات العضوية والتي تستخدم محفزات لمعقدات عضوية للفلزات الانتقالية المستقرة والقابلة للفصل، أو التي يعتقد بأنها تستخدم مواد وسطية عضوية فلزية غير مستقرة.

وهذه التفاعلات مثل بلمرة الأثيلين بواسطة محفزات زيغلر. كذلك فإن عددًا من تفاعلات التحفيز تستخدم انتقال للهيدروجين، وكذلك يعتقد بأن المواد الوسيطة التحفيزية الفعالة قد تحتوي على روابط فلز - هيدروجين .

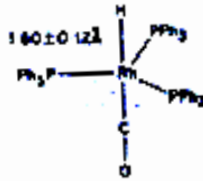
وتُعد عدة مئات من هيدريدات الفلز الانتقالي معروفة، من حيث إن ذرة واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين تكون مربوطة مع الفلز بواسطة روابط تساهمية بحتة .

وكثيرًا ما يمكن فصل الهيدريدات المستقرة حركيًا التي تكون مناظرة للألكيلات - سيجما، تلك التي غالبًا ما تخضع لقاعدة الـ 18- إلكترونًا، أو في حالة المركبات ذات الشكل المربع المستوي الحاوية على مدار d^8 .

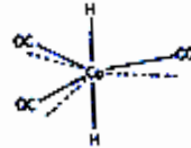
ومثل $Pt(II)$ ، $Rh(I)$ ، $Ir(I)$ التي هي عبارة عن مركبات ذات فلزات حاوية على 16 إلكترونًا في غلافها الخارجي، فإن البعض من المعقدات الهيدريدية النموذجية وضحت في الشكل التالي:



Re - H = $1.68 \pm 0.01 \text{ \AA}$



(b)



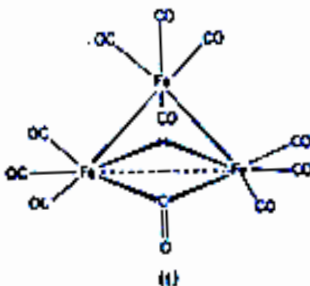
(c)



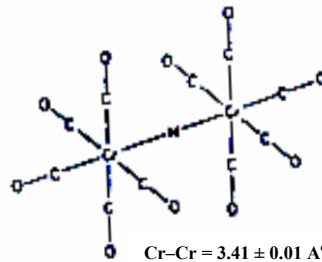
(d)



(e)



(f)



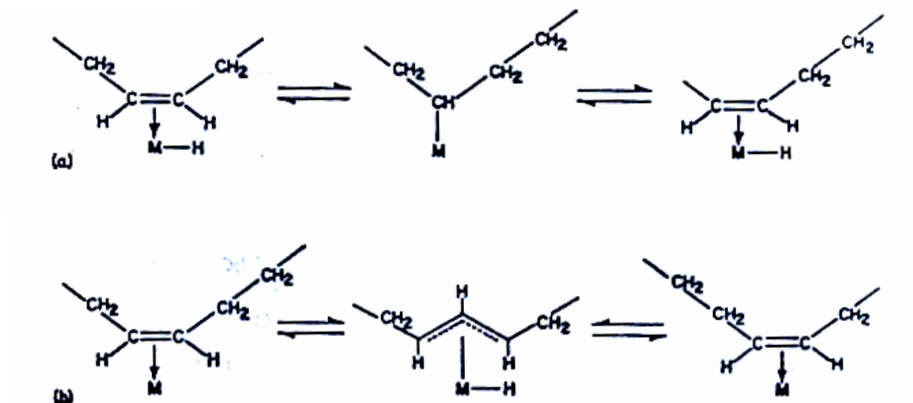
Cr - Cr = $3.41 \pm 0.01 \text{ \AA}$
(g)

وكخاصية مهمة لمعقدات هيدريد الفلز الانتقالي فيما يتعلق بوظيفتها كمحفزات محتملة، هي قابليتها للإضافة إلى الأوليفينات، وغالبًا ما تكون عكسية. وهذه يمكن مقارنتها مع التفاعل المشابه ظاهريًا لهيدريدات البورون والألومنيوم والكالسيوم.

الأيزومرية في الأوليفينات:

إن الأوليفينات غالبًا ما تخضع للأيزومرية بواسطة محاليل معقدات الفلزات الانتقالية، ويعتقد بأن الأوليفين في مثل هذه الأيزومريات يتفاعل عكسيًا مع الفلز الانتقالي ليعطي مادة عضوية فلزية كنواتج وسطى.

ومن حيث إن ذرة الهيدروجين المربوطة مع ذرة كربون هجينية sp^3 في الموقع - بيتا تصبح قلقة بسبب التداخل مع ذرة الفلز وإن ميكانيكيتين من أكثر ميكانيكيات الأيزومرية رجوحًا قد وضحت في الشكل التالي:



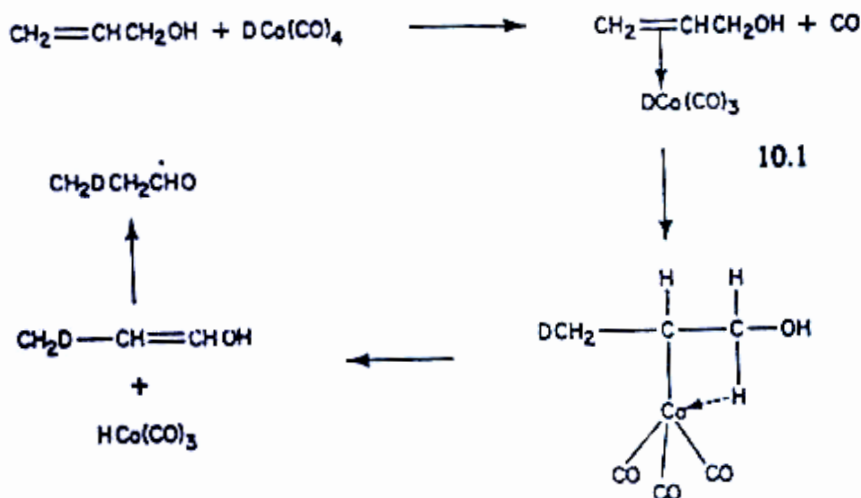
ومن أجل العمل بفاعلية كمحفز، يجب على معقد الفلز الانتقالي أن يحتوي على ليجاندات سهلة الإزاحة بالأوليفين الداخل، أو أن يكون تناسقيًا "غير مشبع". أي أن يمتلك الفلز في غلافه الخارجي عددًا من الإلكترونات أقل من العدد اللازم "لاستقراره" أي أقل من 18 إلكترونًا.

لذلك فبإمكان الأوليفين أن يتناسق مع الجانب الشاغر على ذرة الفلز. وعليه فإن كربونيلات الفلز، مثل $Fe(CO)_5$ أو المحاليل المائية لأملح الفلز، مثل $RhCl_3$ ، كثيرًا ما تكون مؤثرة في أيزومريات الأوليفين.

على أن الليكاندات H_2O , CO غالبًا ما تتراح بسهولة لتسمح للأوليفين بأن يكون معقدًا. وإن تداخل الفلز - أوليفين يجب أن يكون هو الآخر قلق حركيًا. على أنه ما لم يكن الأوليفين المتناسق في المعقد المتكون سهل

الإزاحة بجزيئات أوليفين آخر، فإن التفاعل سوف يكون بطيئاً أو يتوقف تماماً بسبب " تسمم " المادة المحفزة.

إن الأيزومرية السريعة للكحول الأليلي إلى البروبينالديهايد بواسطة HCo(CO)_4 تُعد مثالا نوعياً يوضح هذه النقاط. وإن الميكانيكية الآتية تم افتراضها لتفسير الأيزومرية المذكورة فيما سبق:



ونرى أن الخطوة الأولى في الميكانيكية تستخدم إزاحة ليكاند واحد من أول أكسيد الكربون من HCo(CO)_4 بالكحول الأليلي لتكوين معقد الباي - أوليفين، ومن ثم تنتقل ذرة هيدروجين بعملية الإزاحة 1 ، 2 .

وقد تم الحصول على دليل على هذه الميكانيكية من دراسات تتضمن استعمال نظير الديتيريوم في المعقد أي DCo(CO)_4 ، حيث إن $\text{DH}_2\text{CCH}_2\text{CHO}$ يتكوّن باستثناء $\text{H}_3\text{CCHDCHO}$ أو $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CDO}$.

إن المادة الوسيطة الفعالة HCo(CO)_3 التي تحتوي على موقع تناسقي حرّ يمكنها بعدئذ أن تُضيف جزيئة أخرى من الكحول الأليلي لتعيد تكوين المعقد، وكثيراً جداً ما تؤدي الأيزومرية إلى أيزومر أو مزيج أيزومرات والذي يتوافق مع الحالة الثيرموديناميكية الأكثر استقراراً.

وعليه فإن الأوليفينات الطرفية، مثل I - دوديكين ، تتحول إلى أيزومرات داخلية بواسطة Fe(CO)_5 . و هذه هي عكس اتجاه سير أيزومرية الأوليفينات بواسطة هيدريدات البورون.

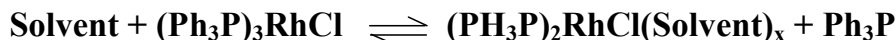
كما أن الدايينات غير - متبادلة الرابطة المزدوجة كثيرًا ما تنتج الأيزومرات متبادلة الرابطة المزدوجة، التي هي عادة ثيرمودانميكياً أكثر استقراراً. فإن المعقد Fe(CO)_5 يعمل على أيزومرية للدايينات متبادلة الرابطة المزدوجة المعوضة في الموقع - سيس إلى النواتج المعوضة في الموقع - ترانس.

وهذا يقترح أن كلا من المتطلبات الفراغية والإلكترونية للمحفز الفلزي قد تكون مهمة في تحقيق طبيعة النواتج .

الهدرجة المتجانسة للأوليفينات:

إن كثيراً من معقدات الفلزات الانتقالية تحفز عملية هدرجة الهيدروكربونات غير المشبعة تحت ظروف متجانسة. وعلى سبيل المثال، فإن المعقد $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، تم تحضيره كبلورات بنفسجية غامقة بتسخين $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ مع ثلاثي فنيل الفوسفين في الإيثانول.

وهذا المعقد يحفز الهدرجة المتجانسة السريعة للأوليفينات (ما عدا الإثيلين) في محلول البنزين. وقد بينت طرق تقدير الوزن الجزيئي بأن المعقد الأخير يتفكك في البنزين. ولما كانت المحاليل غير موصلة للكهربائية، فإن مسألة تأين المعقد تكون مستبعدة. كما أن قيم الوزن الجزيئي المنخفضة تعزى إلى فقدان ليكاند فوسفينية واحدة أو أكثر:



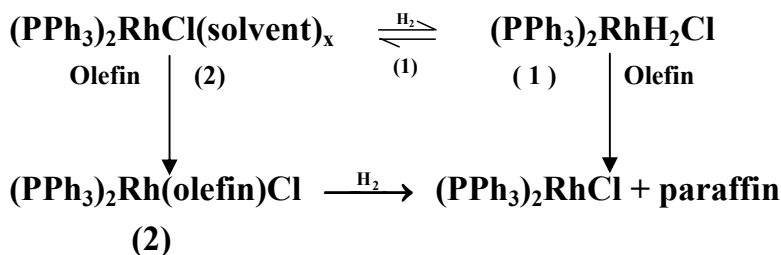
ويكون صنف معقد الروديوم في المحلول: إما بالشكل $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}$ ، أو بالشكل المتدائب (solvented) أي: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl} (\text{Solvent})_x$ الذي هو الأكثر رجوحاً، ويتفاعل هذا المعقد من الهيدروجين الجزيئي في الكلوروفورم عن طريق إزاحة ليكاندات المذيب ضعيفة الارتباط .

وقد أمكن فصل المعقد ثنائي الهيدروجين خماسي - التناسق $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhClH}_2$ ، وكذلك فإن محاليل البنزين تمتص الهيدروجين بسرعة وتكون العملية عكسية، أما مع الإيثيلين فإن المحاليل الحمراء - البنية للمعقد $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl (Solvent)}$ تتغير بسرعة إلى صفراء.

ويمكن بعدئذ عزل المعقد $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhClC}_2\text{H}_4$. وقد بينت دراسات لحالة الاتزان في البنزين أنه تحت ضغط جوي واحد من الإيثيلين يكون أكثر من 90 % من الروديوم على هيئة معقد إيثيلين.

كما بينت معلومات الرنين النووي المغناطيسي أن زمن إقامة الإيثيلين على الروديوم هي أقل من 10^{-2} ثانية. وعلى العكس من الإيثيلين، فإن البروبين لا يكون معقدًا قابلاً للفصل، وإن قياسات الاتزان تقترح أن الذي يحدث هو تكوين معقد ضعيف جدًا فقط.

وإن القياسات الحركية تحت ظروف تفاعلات الهدرجة تشير إلى عمليتي الاتزان (1) ، (2):



ويقترح أن الاختزال التحفيزي للأوليفين يشرع بالتكوين المسبق لمعقد الهيدريد متنوعاً بإضافة الأوليفين إليه، ثم يختزل بعدئذ، بدلاً من العكس بالعكس. إن هذا الافتراض يكون منسجماً مع مراعاة أن الإيثيلين يكون مختزلاً بواسطة معقد الهيدريد (1). في حين ليس من السهل اختزال معقد الإيثيلين (2) بواسطة الهيدروجين. إن الاستقرارية الأقل لمعقد البروبين نسبة إلى معقد الإيثيلين توضح قابلية النظام للعمل كمادة محفزة لعملية الهدرجة في الحالة السابقة ولكن ليس في الحالة الأخيرة.

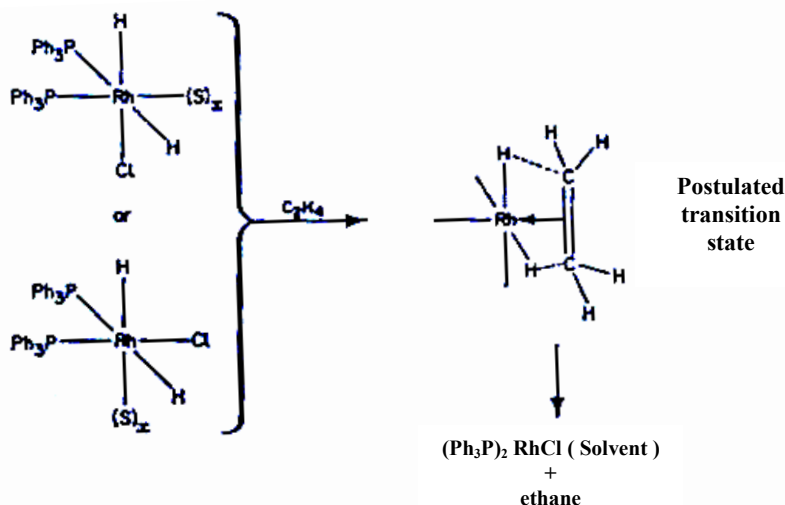
وعندما تعامل محاليل من معقد الروديوم مع مزيج من الهيدروجين والبروبين فإن معقد ثنائي الهيدريد سوف يكون معقدًا وأكثر استقرارًا، وكذلك يمنع التكوين البطيء جدًا لمعقد ثنائي الهيدريد.

وقد بينت دراسات الرنين النووي المغناطيسي أن التركيب الإلكتروني لمعقد ثنائي الهيدريد يكون إما (3) أو (4)، وإن ميكانيكية إضافة الأوليفين إلى معقد الهيدريد أو اختزاله اللاحق ليست واضحة.

وعلى أية حال، فإذا استعمل مزيج من الديتريوم والهيدروجين خلال تفاعل اختزال I - بنتين فهناك تكوين كمي أساسي للبرافين - ثنائي الديتريوم وشبيهه عديم - الديتريوم.

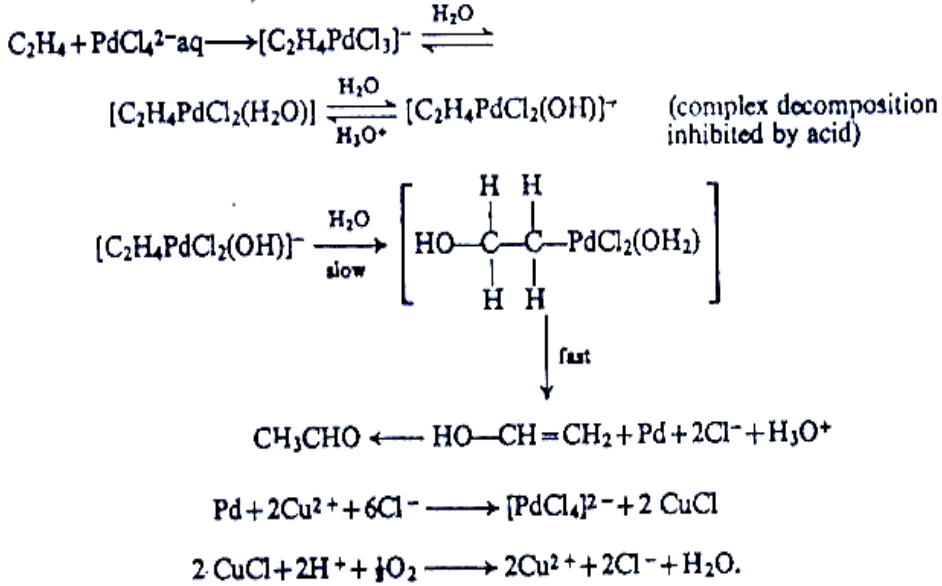
ويتبع ذلك بأن جزيئة H_2 أو D_2 تكون قد تمت إضافتها إلى ذلك وتبين بأن أوليفين واحدة فقط وأنه لا يوجد تفاعل استبدال. إضافة إلى ذلك تبين بأن الإضافة تحدث بواسطة ميكانيكية السييس.

وبناءً على ذلك فقد افترض بأن كل من ذرتي الهيدروجين تضاف أساسًا في وقت واحد إلى الأوليفين ومن ناحية أخرى، فإن البحوث الحديثة تقترح أن موادًا وسطية ألكيلية قد تُستخدم متبوعة بانتقال سريع للهيدروجين من الفلز للحصول على الألكان.

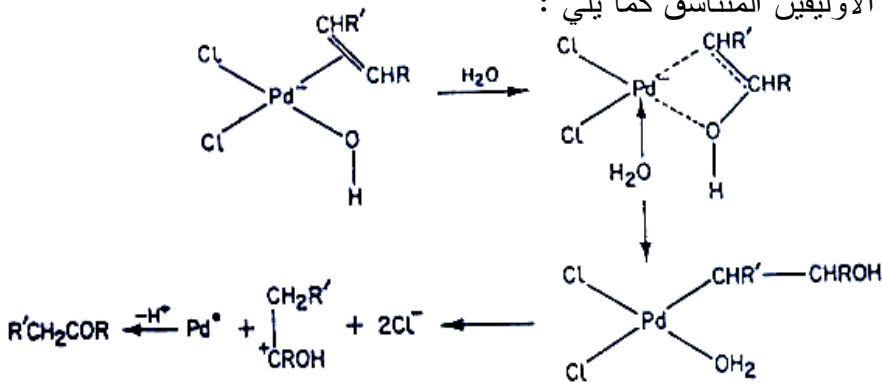


أكسدة الإيثيلين إلى الأسيتالديهايد:

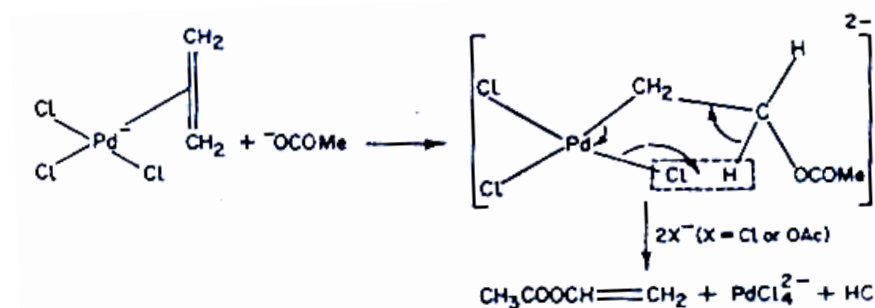
إن معاملة المحاليل المائية لكلوريد البلاتينوم (II) مع الإيثيلين تعطي معقد الإيثيلين - بلاتينوم الذي يتحلل مائياً بسهولة ليعطي الأسيتالديهايد وفلز البلاتينوم. وقد تعاد أكسدة فلز البلاتينوم، وذلك بفعل كلوريد النحاسيك في عملية مستمرة كما يلي:



ونستنتج من التفاعلات احتمال أن أكسدة الإيثيلين تشرع عن طريق مهاجمة أيون الهيدروكسيد النيوكليوفيلية للإيثيلين، وأن كلوريد البلاتينوم (II) يحفز هو الآخر أكسدة البروبيلين إلى الأسيتون. إن الدراسات الحركية تقترح أن المرحلة المحددة للتفاعل هي إضافة الهيدروكسيد إلى الأوليفين المتناسق كما يلي :



كما أن أكسدة الإثيلين بواسطة محفزات البلاتينوم في محلول حامض الخليك المحتوي على خلاص الصوديوم تعطي خلاص الفينيل. ويُعد هذا التفاعل هو الأساس في التحضير الصناعي لخلاص الفينيل، وقد يشرع هذا التفاعل كما يأتي:

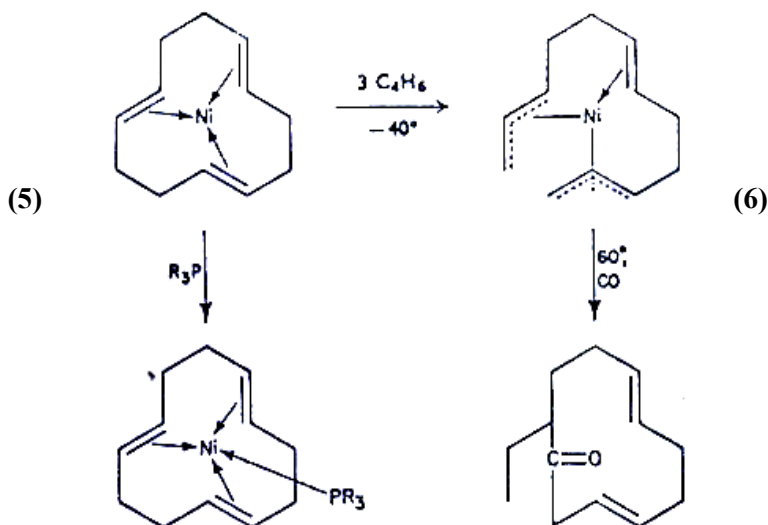


ترايمرة البيوتادايين والتفاعلات ذات العلاقة المحفزة بواسطة بعض معقدات الباي - أليل:

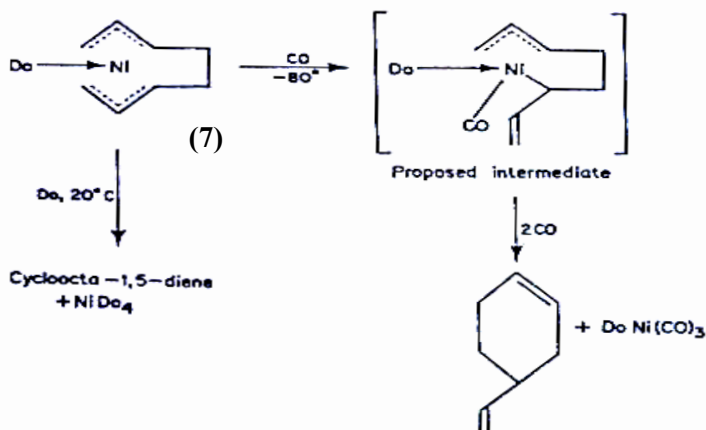
عند معالجة أستيل أسيتونات النيكل مع ألكيلات الألمنيوم بوجود السايكلودوديكترايينات أو البيوتادايين، أو عند معالجة بس - باي - أليل بلوري أحمر - دموي (5) فإن معقد النيكل ذو الـ 16 - إلكترونًا يتفاعل تحفيزيًا وبسرعة كبيرة مع البيوتادايين في درجة 20 °م محرارًا أيزومرات من السايكلودوديكترايين. وإن الناتج الرئيسي هو أيزومر الترانس - ترانس - سيس.

كما وإن كميات قليلة من الأيزومر ترانس - سيس - سيس هي الأخرى تتكون، أما إذا جرى التفاعل مع البيوتادايين في درجة - 40 °م فإن معقد البس - باي - اينيل (6) هو الذي يفصل من حيث إن الليكاند هي نفسها التي وجدت في المعقد المتكون من البيوتادايين وأملاح الروثينيوم.

كما أن الكربنة (إدخال مجموعة CO) تقدم دليلًا على طبيعة المعقد (6). ويعتقد أن انغلاق البيوتادايين في حلقة يحدث بواسطة عمليات إزاحة إلكترون بعد أن تكون جزيئات البيوتادايين قد أصبحت مربوطة مع الفلز.



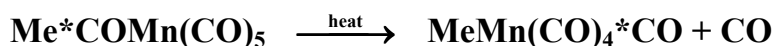
وإذا عومل المعقد (5) مع مركب يعمل كيلجاند ثابتة على الفلز، فبدلاً من أن نحصل ترايمرة للبيوتادايين فإن الدايمة هي التي تحدث، حيث لا يحدث ارتباط لجزيئة البيوتادايين الثالثة. وهذا التفاعل يكون ممثلاً كما يلي؛ حيث يتم عزل معقد المادة الوسيطة (7) عندما Do = تريس (2 - ثنائي الفينيل) فوسفائيت.



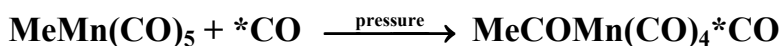
ونجد أن تفاعل المعقد (7) مع أول أوكسيد الكربون يوضح مرة ثانية كيف أن سير التفاعل يتغير عندما يتناسق النيكل بليجاند ثابتة. ويمكن ملاحظة أن اختيار الليجاندات المناسبة يمكن في المبدأ أن يقدم سيطرة رائعة على التحضيرات التحفيزية.

الهيدرو فورملة وتفاعلات الكربنة ذات العلاقة:

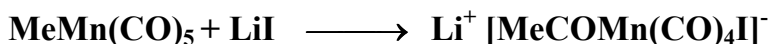
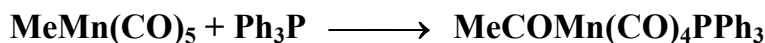
كما ذكرنا سابقاً، فإن خاصية مهمة لألكيلات - سيجما للفلزات الانتقالية هي قابليتها للخضوع لتفاعلات الإدخال خصوصاً مع أول أوكسيد الكربون، حيث تتكون معقدات الأسيل، وكثيراً ما تكون مثل تفاعلات الكربنة هذه عكسية. ودلت الدراسات حول ضد الكربنة (إزالة مجموعة كربونيل) من أستيل خماسي كربونيل المعتبر الموسوم بـ ^{14}C في مجموعة CO - الأستيل على أن مجموعة الكربونيل هذه تحتفظ بها في الجزيئة كليجانداً أول أوكسيد الكربون كما يلي:



على أنه لا توجد في الطور الغازي أية فعالية إشعاعية يمكن تقديرها. وبصورة مشابهة فإن أستيل خماسي كربونيل المنغيز المتكون بعملية كربنة مثيل خماسي كربونيل المنغيز بـ ^{14}CO لا يمتلك فعالية إشعاعية في مجموعة الأستيل.

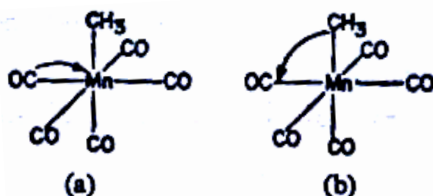


كما أن كربنات مشابهة يمكن أن تتجزأ بمعاملة ألكيلات - سيجما للفلزات الانتقالية مع ليجاندات أخرى من أول أوكسيد الكربون، مثل: ثلاثي فنيل الفوسفين، الفوسفائيات، الأمينات الأولية أو أيون الأيوديد كما يلي:

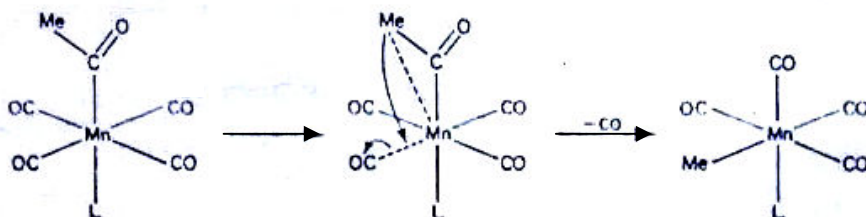


ونرى أن التجارب المذكورة فيما سبق فضلاً عن الدراسات الحركية والأشعة تحت الحمراء تشير مجتمعة إلى أن الكربنة وضد

الكربنلة (إزالة الكربونيل) هي: عبارة عن عمليات قائمة بين الجزيئات (intermolecular)، وأن ميكانيكيتين رئيسيتين للكربنلة يمكن تصورها على أنها إما (a) إدخال الكربونيل أو (b) هجرة مجموعة المثل كما يلي:



إن دراسات الأشعة تحت الحمراء باستعمال آثار من ^{13}CO هي في اتفاق مع ميكانيكية هجرة مجموعة المثل (b) لكل من عمليتي الكربنلة وضد الكربنلة (إزالة الكربونيل). وقد تم افتراض ميكانيكية مشابهة لعملية تحويل $\text{trans-MeCOMn(CO)}_4\text{PPh}_3$ إلى $\text{cis-MeMn(CO)}_4\text{PPh}_3$.



إن كثيراً من معقدات سيجما - ألكيل أخرى تسلك بصورة مشابهة، مع أن سهولة الكربنلة (أو ضد الكربنلة لمشتقات الأسيل) تتغير على نحو واسع تماماً مع طبيعة المعقد.

وعليه، فإن المعقد $\text{F}_3\text{CCOCOC(CO)}_4$ يفقد مجموعة كاربونيل عند درجة 30° م، في حين أن المعقد $\text{F}_3\text{CCOCOC(CO)}_3\text{PPh}_3$ لا يبدأ بفقدان أول أوكسيد الكربون قبل درجة 130° م تقريباً.

ونجد أن عملية تحويل الأوليفينات إلى الألديهيدات وألكيتونات باستعمال أول أوكسيد الكربون والهيدروجين تحت ضغط معين لها أهمية صناعية جديرة

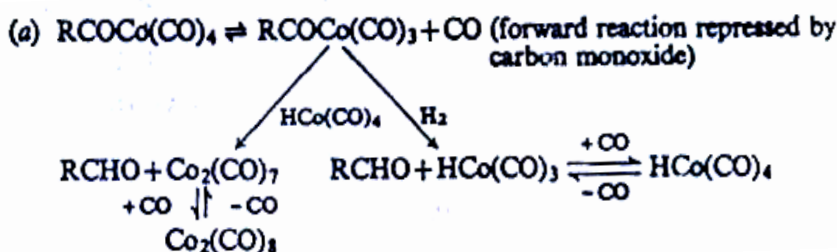
بالاعتبار. وأن هذه التفاعلات تستخدم كل من عمليتي الكربنة وضد الكربنة.

وقد لوحظ بأن المعقد HCo(CO)_4 يُعد محفزاً فعالاً في هذه الأنظمة. ويتكون هذا الهيدريد تحت ضغط عالي (100 جو ؛ بنسبة 1 : 1 من $\text{H}_2:\text{CO}$) ودرجة حرارة (100 - 300 °م) وهذه هي الظروف المستعملة في تفاعلات الهيدروفورملة.

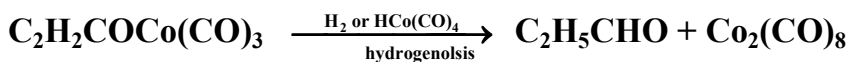
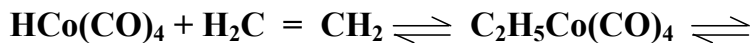
إن معقد أثيل رباعي كربونيل الكوبلت يتكون بلطف وبصورة عكسية تحت ظروف معتدلة وذلك من تفاعل HCo(CO)_4 مع الإيثيلين. وقد أوضحت دراسات الأشعة تحت الحمراء أن معقدات ألكيل رباعي كربونيل الكوبلت هي في حالة اتزان مع مشتقات الأسيل ثلاثي كربونيل في المحلول وعند درجة حرارة المحيط.

والدليل الإضافي للمواد الوسيطة (ذات الـ 16- إلكترونات) هذه يأتي من الدراسات الحركية لاختزال معقد أستيل رباعي كربونيل الكوبلت بالهيدروجين أو بالمعقد HCo(CO)_4 .

وفي كلتا الحالتين يكون الاختزال مثبطاً بقوة بفعل CO ، مشيراً بذلك إلى أن المعقد ليس أستيل رباعي كربونيل الكوبلت نفسه، وإنما المعقد الناتج من التفكك أي RCOCo(CO)_3 الذي يكون متفاعلاً كما يأتي:



وعلى أساس حالات الاتزان هذه فإن الميكانيكية الظاهرية الآتية قد تم افتراضها لعملية هيدروفورملة الإيثيلين:



حيث إن إضافة $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [أو $\text{HCo}(\text{CO})_3$] إلى الأوليفينات غير المتناظرة يمكن أن يحدث في اتجاهين، وإن كلا الأيزومرين المحتملين للمعقد ألكيل رباعي كاربونيل الكوبلت هما كثيراً ما يحصل عليهما. فضلاً عن ذلك، فإن المعقد $\text{HCo}(\text{CO})_4$ يمكن أن يعمل على أيزومرية الأوليفينات.

إن إضافته اللاحقة إلى الأوليفينات التي حصل لها أيزومرية سوف تعطي معقداً أيزومرياً إضافياً من ألكيل رباعي كربونيلات الكوبلت. وبالتالي، فإن مزيجات من الألديهيدات والكيتونات كثيراً ما يتم الحصول عليها تحت ظروف تفاعل الأوكسو OXO. ثم إن النواتج تختزل فيما بعد إلى الكحولات.

التحويل التحفيزي للأستيلينات على أحماض ألفا و بيتا - غير مشبعة بوجود كاربونيل النيكل:

وجد أن كاربونيل النيكل يتفاعل مع ثنائي فنييل الأستيلين في المذيبات العضوية الخاملة ليعطي رباعي فنييل سايكلوبيننتاايبينون وبس - رباعي فنييل سايكلوبيننتاايبينون النيكل.

وبوجود الأحماض المائية (مثل حامض الخليك وحامض الهيدروكلوريك) فإن الأستيلينات تتحول إلى أحماض ألفا وبيتا - غير مشبعة، فالأستيلين نفسه مثلاً يعطي حامض الأكريليك. ومع أول أوكسيد الكربون تحت ضغط معين، فإن كاربونيل النيكل يتجدد تكوينه باستمرار لذلك فإن التفاعل يصبح تحفيزياً.

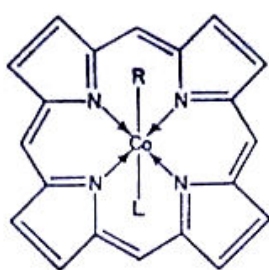
كما أن ميكانيكية هذه العملية ليست واضحة، ولكن وجد أن للماء دوراً أساسياً. ومن المحتمل بأن عملية تكوين معقد سيجما - الكينيل النيكل كمادة

$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{R} \xrightarrow{\text{Ni}(\text{CO})_4} \begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{R} \\ \downarrow \\ \text{Ni} \\ \swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \xrightarrow{\text{HX}} \begin{array}{c} \text{RCH}=\text{CR}'-\text{Ni}(\text{CO})_2\text{X} \\ \text{CO} \downarrow \text{(See p 241)} \\ \text{RCH}=\text{CR}'-\text{CO}-\text{Ni}(\text{CO})_2\text{X} \\ \text{H}_2\text{O} \downarrow \text{CO} \\ \text{RCH}=\text{CR}'\text{CO}_2\text{H} + \text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{HX} \end{array} \end{array}$$

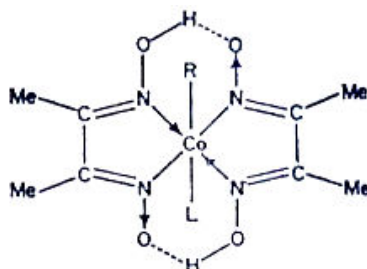
وتُعد المحاليل المائية للمعقدات $[(CN)_5CoR]^{3-}$ مستقرة لعدة أسابيع عند غياب الأوكسجين، لكنها تتجزأ بفعل الأحماض والبعض منها يكون النتريلات عند معاملته مع الحامض متبوعاً بالقاعدة. وتشير الدلائل بأن هذه التفاعلات تشرع عن طريق هجرة المجموعة R بين الجزئيات:



إن مجموعة مصاحبات - الأنزيمات (مجموعة فيتامين B_{12}) قد تم عزلها من عصارة كبد الجرذان، وهذه المواد التي تحتوي على ذرة $Co(III)$ ثمانية السطوح في البيئة الملاحظة في الشكل التالي (a)، هي عبارة عن مصاحبات العوامل في تعزيز النمو في الحيوانات والموجودة في الأغذية الحاوية على بروتينات نباتية.



(a)

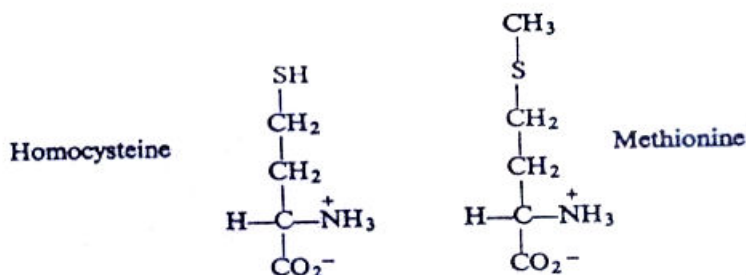


(b)

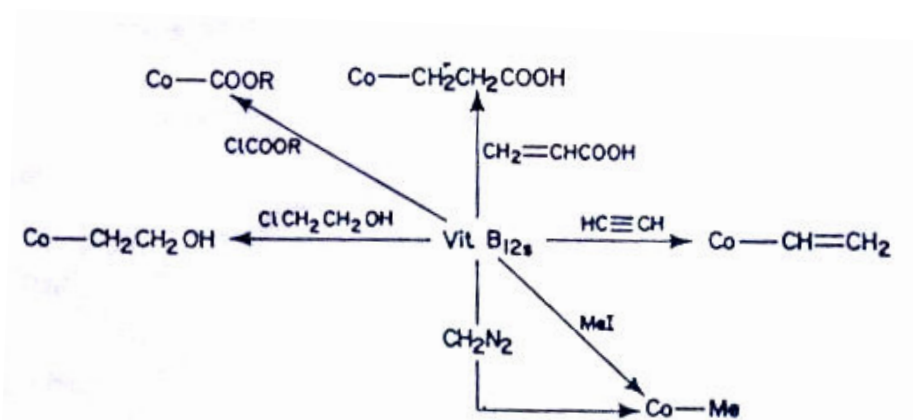
وهي كذلك تكون عوامل ضد فقر الدم الخبيث الذي يصيب الإنسان. إن التركيب البلوري المرافق لأنزيم فيتامين B_{12} ، حيث $L = 5$ ، 6 - ثنائي مثيل بنزيميدازول.

وقد تبين أن R هي عبارة عن مجموعة أدنين نيوكليوسايد التي تكون مرتبطة مباشرة مع الكوبلت بواسطة ذرة كربون 5^- لبقيّة الديوكسي رايبوز.

إن مصاحب الأنزيم الآخر لهذه المجموعة - المثل كوبالامين، يحتوي على رابطة كوبلت - مثل. ويعتقد بأن هذه المادة تسلك كمرفق أنزيم في عملية تحويل الهوموسايسستين إلى ميثيونين في أنظمة بابولوجية معينة.



ونجد أن اختزال السيانو كوبالامين، $(\text{CN} = \text{R})$ بواسطة بورهيدريد الصوديوم يعطي ناتج دايامغنطيسي رمادي - مخضر (فيتامين $\text{B}_{12\text{a}}$) الذي يتفاعل بدوره مع هاليدات الأسيل أو الألكيل ومع الأوليفينات ليعطي مشتقات سيجما - عضوية للكوبالامين.

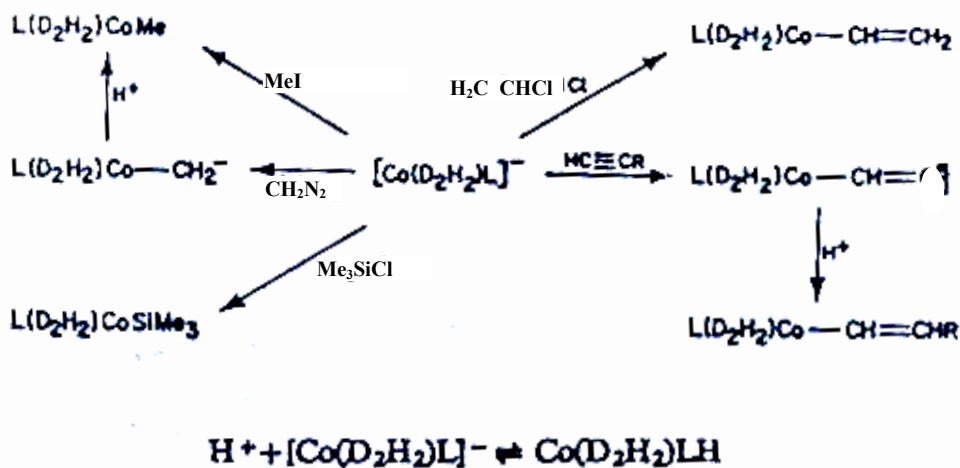


وهناك نقاش يدور حول فيتامين $\text{B}_{12\text{a}}$ أهو أنيون للكوبلت (I) أم هو هيدريد الكوبالامين. ونجد أن بعض هذه التفاعلات الملاحظة في الشكل التالي تشير في الوجه الأول بأن رابطة $\text{Co}-\text{H}$ تكون موجودة في حين أن الوجوه الأخرى تكون متميزة لمعقدات الكوبلت الأنيونية. على أية حال، فإن هذه التفاعلات يمكن أن تفهم بلغة المعقد الأنوني.

كما أن عددًا " لنموذج " أنظمة فيتامين B_{12} تم تحضيرها ودراستها. ويبيد معقد ثنائي مثيل جلايوجزيم، الشكل السابق (b)، تشابه ملحوظ في تفاعلاته الكيميائية للسيانو كوبالامين؛ ولهذا السبب فإنه يدعى سيانو كوبالوجزيم [أو يمثل المعقد بـ $[\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{CN.L}]$.

ويختزل السيانونوكوبالوجزيم بسهولة وقد يعتبر الناتج مماثلاً لفيتامين B_{12g} . إن تحضير مشتقات سيجما - العضوية للكوبالوجزيم من المعقد المختزل يكون ملاحظاً في أدناه وقد يقارن مع تفاعلات فيتامين B_{12g} .

ورغم أن طبيعة صنف الكوبالوجزيم المختزل في محلول قاعدي مائي تعتبر مجهولة إلا أنه تم الاقتراح أنه قد يكون هناك حالة اتزان بين كل من الهيدريد والمعدن الأنونيوني.



تشبيث النيتروجين:

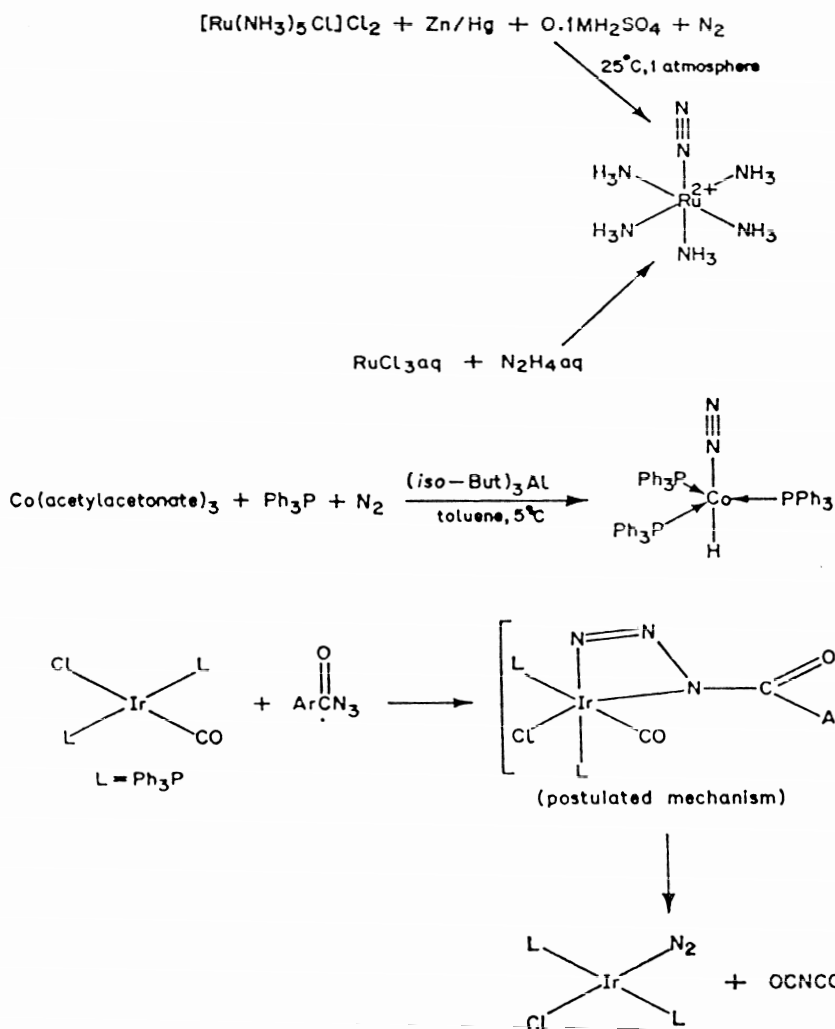
لقد عرف منذ وقت طويل بأن بكتريا معينة توجد في عقد نباتات الفصيلة البقلية أو القرنية تتفاعل مع النيتروجين الجزيئي مكونة نواتج نيتروجينية، بضمنها الأمونيا، كما أن هناك عوامل بايولوجية أخرى تشبث الهيدروجين منها الخمائر.

ولقد كان الكيميائيون لعدة سنوات خلت في حيرة من أمر المقارنة بين تفاعلات الأنزيم في درجات حرارة المحيط هذه، والصعوبة البالغة في جعل النيتروجين الجوي يخضع لتفاعلات كيميائية تحت ظروف معتدلة في المعمل.

(أ) معقدات النيتروجين مع الفلزات الانتقالية:

إن النيتروجين هو الشبيه الإلكتروني لأول أكسيد الكربون والأسيتيلين، وعليه فسوف يتوقع وعلى ضوء أساسيات التماثل بأن النيتروجين يمكن أن يعمل كليجاند مع الفلزات الانتقالية، متناسقاً إما بأسلوب خطي $M-N\equiv N$ أو برابطة - باي.

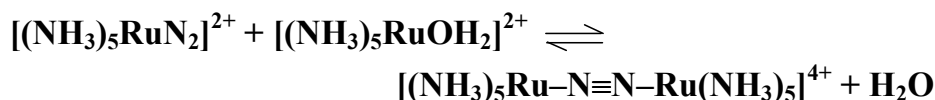
وفي الحقيقة، فقد تم تحضير المعقدات الحاوية على الأنظمة $M-N\equiv N$ الخطية بالابتداء؛ أما من النيتروجين الجزيئي، أو من مركبات نيتروجين، مثل ما يلي:



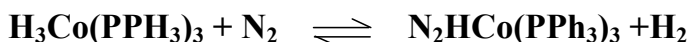
ويتضح من التراكيب البلورية للمعقدات، $(PPh_3)_3CoN_2H$ و $[(NH_3)_5RuN_2]^{2+}$ بأن الأنظمة $M-N\equiv N$ ، في هذه الحالات تكون خطية بحتة، وطول الرابطة $N\equiv N$ يكون 1.16, 1.12 أنجستروم على التوالي.

وتظهر ترددات امتطاط الرابطة $N\equiv N$ في معقدات النيتروجين هذه أقل بحدود 200 سم⁻¹ مما هو عليه في تردد امتطاط الرابطة $N\equiv N$ لجزيئة النيتروجين (2330 سم⁻¹). وقد يعزى هذا إلى انخفاض رتبة الرابطة في رابطة $N\equiv N$ بسبب منح الإلكترونات - الترجيعي من مدارات - d للفلز المملوءة بالإلكترونات إلى مدارات π^* الارباطية الفارغة لذرة النيتروجين.

من المفيد جداً ملاحظة أن الكاتيون المائي $[(NH_3)_5RuOH_2]^{2+}$ يتفاعل مع مركب النيتروجين للروثينيوم مكوناً معقداً ثنائي النواة يمتلك نيتروجين خطي وجسري، مثل ما يلي:

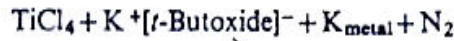
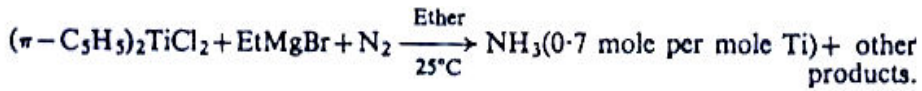


ونجد أن التفاعل التالي يجري في طولوين عند درجة حرارة المحيط والضغط الجوي الاعتيادي، حيث إن حالة الاتزان يمكن أن تتحقق خلال نصف ساعة من بدأ التفاعل.



(ب) تكوين الأمونيا تحت الظروف المعتدلة :

ونرى أنه لا يوجد دليل قاطع على أن مركب النيتروجين الموصوف في أعلاه يميل إلى التفاعل مكوناً مركبات نيتروجين أخرى. حيث إن معظم التفاعلات تؤدي إلى تحرير غاز النيتروجين وعلى أية حال، فهناك بعض الأنظمة الحاوية على فلزات انتقالية يمكنها التفاعل مع النيتروجين تحت ظروف معتدلة مكونة الامونيا، مثل:



diglyme

NH_3 (10-15% yield based on titanium) and other products.

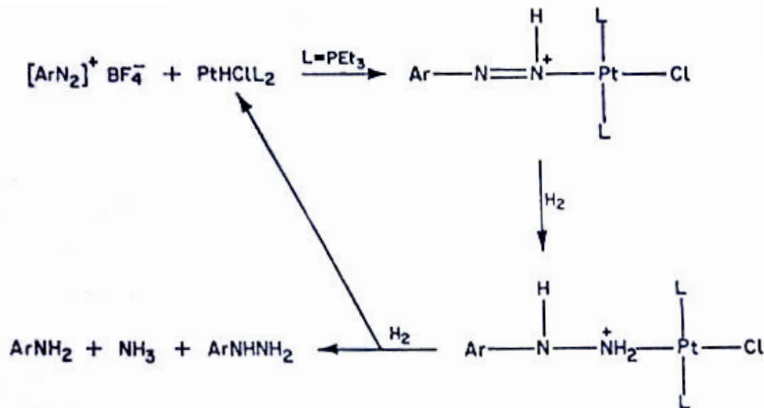


إن نظام آخر لأكوكسيد تيتانيوم مستعملين نفثالينيد الصوديوم عاملاً مختزلاً يؤدي إلى حصيله 340% من الأمونيا (محسوبة على أساس التيتانيوم المستخدم). ويكون الصوديوم مستهلكاً خلال التفاعل. ونجد في بعض الحالات أن المواد الوسطية الحاوية على أنظمة فلز هيدروجين قد تكون مهمة في تفسير التفاعل.

(ج) تفاعلات بعض معقدات الفلزات التي تحتوي على ليجاندات نيتروجين - عضوية:

وهناك معقدات معروفة باحتوائها على أنظمة من النوع العام M-N-N . فهي تكتسب أو تفقد الهيدروجين أو أيونات الهيدروجين بسهولة. في حين لا يوجد دليل كاف للتحقق من ميكانيكية تثبيت النيتروجين على الأمونيا بواسطة تفاعلات بابلوجية أو مختبرية، وهذه التفاعلات تقدم نماذج لميكانيكيات محتملة.

وكمثال على ذلك هو:



" الأسئلة "

- 1- تكلم بإيجاز عن استخدام المركبات العضوية الفلزية كمحفزات.
- 2- وضح بالتفصيل الأيزوميرية في الأوليفينات بواسطة محاليل معقدات الفلزات الانتقالية. مستعينا بالمعادلات.
- 3- بين ما يحدث في تفاعل الأيزوميرية السريعة للمحول الأيلي إلى البرومينالدهايد بواسطة $\text{HCO}(\text{CO})_4$.
- 4- وضح الهدرجة المتجانسة للأوليفينات بواسطة معقدات الفلزات الانتقالية مع ذكر الأمثلة والمعادلات.
- 5- اشرح بالتفصيل عملية أكسدة الإيثيلين إلى الأسيتالدهيد بواسطة المحاليل المائية لكلوريد البلاتين (II). مستعينا بالمعادلات.
- 6- تكلم بالتفصيل عن ترايمرة البيوتادين والتفاعلات ذات العلاقة المحفزة بواسطة بعض الباى - أيل.
- 7- اشرح تفاعلات الهيدروفورملة وتفاعلات الكربنة ذات العلاقة. موضحاً الميكانيكيات المختلفة لشرح ذلك.
- 8- بين كيف يتم التحويل التحفيزي للأسيتيلينات للأحماض الفاديينا غير المشبعة بوجود كربونيل النيكل.
- 9- اكتب مذكرات واضحة عن كل مما يأتي:
 - أ- كيمياء فيتامين B_{12} والمواضيع ذات العلاقة.
 - ب- معقدات النيتروجين مع الفلزات الانتقالية.
 - ج- تكوين الأمونيا تحت الظروف المعتدلة.
 - د- تفاعلات بعض معقدات الفلزات التي تحتوي على ليجاندات نيتروجين - عضوية.

* * *