

## الاعتبارات الديناميكية الحرارية والحركية

### Thermodynamic and kinetic Considerations

#### (٥.١) تأثير الحلقة الضخمة

##### The Macrocyclic Effect

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

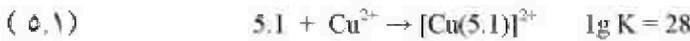
---

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

## (٥.٢) تكميم تأثير الحلقة الضخمة

## Quantification of the Macrocyclic Effect

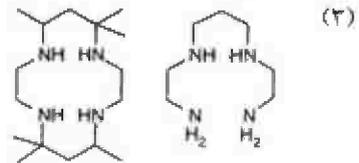
أول ما حُدد تأثير الحلقة الضخمة<sup>(٢)</sup> كان لمترابك النحاس الثنائي من المرتبط 5.1 (المعادلة رقم ٥.١) الذي وجد أنه أكثر استقراراً بـ ١٠<sup>٤</sup> مرة من المترابك المناظر مع رباعي الأمين مفتوح السلسلة 5.2.



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

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

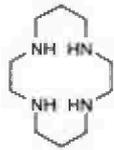
(٢) يوضح تأثير الحلقى الضخمة أن المترابكات المرتبطات حلقية ضخمة أكثر استقراراً من تلك المرتبطات السلسلة المفتوحة المكافئة.



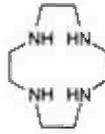
(5.1)

(5.2)

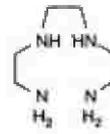
التفاعل أياً ما أو أسابيحاً للوصول إلى الاتزان، دفع الطرق الحرارية (الكالوريمترية) calorimetric إلى حدودها. مع بعض الأيونات الفلزية، قد يوجد صنف محلول مختلف اختلافاً في عدد التناسق و/أو حالة المغزلية. تكمن المشكلة الأخرى في المقارنة مع "مرتبطات السلسلة المفتوحة المكافئة". بوضوح يجب أن تكون الذرات المانحة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



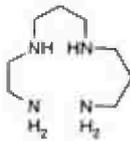
cyclam



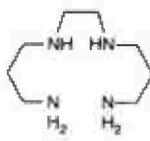
cyclen



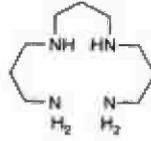
(5.3)



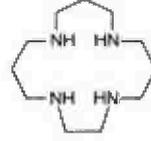
(5.4)



(5.5)



(5.6)



$[15]aneN_4$

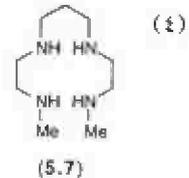
علاوة على ذلك ، فإنه من المعقول لمقارنة السيكلام بأربعة أمينات ثانوية ، إلى 5.1 بمجموعتين أمينو أولية ومجموعتين أمينو ثانوي ، أو هل سيكون 5.7<sup>(٤)</sup> هو النموذج الأفضل؟ في المناقشة التفصيلية التالية ، سوف تناقش حلقات الرباعي أزا الضخمة ، لكن تطبيق البراهين العامة على حد سواء إلى الأنظمة المانحة الأخرى.

### (٥.٣) أصل تأثير الحلقة الضخمة

#### The Origin of the Macrocyclic Effect

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

وقد ظهر معظم التشويش المبكر لأنه لم تنفذ التقديرات الديناميكية الحرارية تحت ظروف القوة الأيونية أو المذيب المشابه ؛ بالفعل ، فمن المعروف الآن أن تأثيرات التذاوب تكون حرجة ويأن - على سبيل المثال - الاختلافات بين 9:1 و 9.5:0.5 MeOH:H<sub>2</sub>O لها تأثيرات حرجة على البارمترات الديناميكية الحرارية ، بالإضافة إلى أن الدراسات المبكرة لمركبات النيكل الثنائي مع السيكلام والمرتبطات ذات العلاقة لم



تدرك بالكامل بأن المحاليل المائية تحتوي على كل من منخفض المغزلية، الـ  $[NiL]^{2+}$  مربع مستوي، الأصفر، وعالي المغزلية، نوع  $[NiL(H_2O)_2]^{2+}$  ثماني الأوجه، الأزرق. تسمح الدراسات المعتمدة على درجات الحرارة بالحصول على قيم  $\Delta S$  و  $\Delta H$  ويعرض الجدول رقم (٥.١) بيانات بالنسبة لتراكبات عالية- ومنخفضة المغزلية تشكلت بالنيكل الثنائي مع السيكلام والمرتبط 5.2 عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن.

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

المرتبط	منخفض - المغزلية		عالي - المغزلية	
	$\Delta H$ /kJ mol <sup>-1</sup>	TΔS /kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ /kJ mol <sup>-1</sup>	TΔS /kJ mol <sup>-1</sup>
cyclam	-77.2	49.3	-100.8	24.3
5.2	-66.1	21.7	-80.3	10.9

تُظهر البيانات أن كل من الأنتروبية والتأثيرات الأنثالية يساهمان في التأثير الحلقي الضخم (بمعنى آخر: أن  $\Delta G^{(٥)}$  لتشكيل المتراكب الحلقي يكون أكثر سلبية من المتراكب مع ٥.٢).

الجدول رقم (٥.٢). البيانات الديناميكية الحرارية (٢٩٨ كلفن) لتراكبات  $[CuL]^{2+}$  مع مرتبطات مائحة  $N_4$ .

المرتبط	lg K	$\Delta H$ /kJ mol <sup>-1</sup>	TΔS /kJ mol <sup>-1</sup>
cyclen	24.8	-95.0	46.5
[13]aneN <sub>4</sub>	29.1	-166.0	107.1
cyclam	27.2	-155.2	135.6
[15]aneN <sub>4</sub>	24.4	-139.2	110.9
[16]aneN <sub>4</sub>	20.9	-119.3	83.7

(٥)

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

تابع الجدول رقم (٥.٢).

المرتبط	lg K	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	TAS / $\text{kJ mol}^{-1}$
5.3 <sup>(٦)</sup>	20.2	-115.3	90.4
5.2	23.9	-136.4	115.9
5.5	21.8	-124.5	108.4
5.6	17.3	-98.8	81.6
5.8	20.9	-119.3	88.3
5.7	21.89	-124.9	108.4
5.9	18.50	-105.6	93.1
5.10	14.62	-83.4	62.3

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

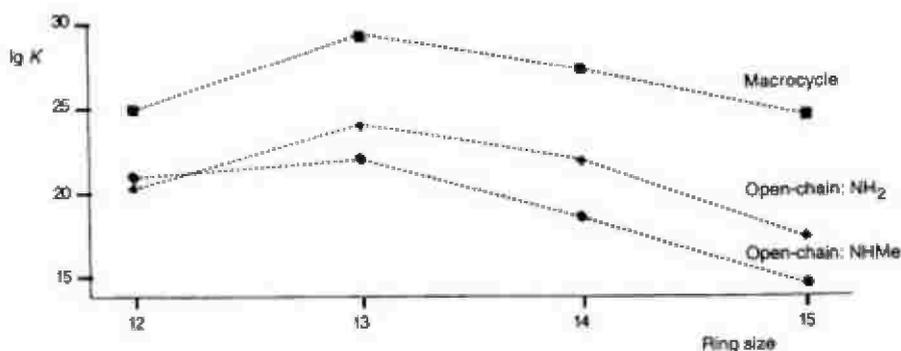
التأثير الأول للملاحظة: هو أنه عند مقارنة المرتبطات الحلقية الضخمة بنظيرتها مفتوحة السلسلة، فإن كل من التأثيرات الأتالية والأنثروبية تفضل المترابك الحلقية الضخم. أما الثاني: فقد لوحظ تأثير حجم الفجوة بأقصى استقرارية عند

(٦)

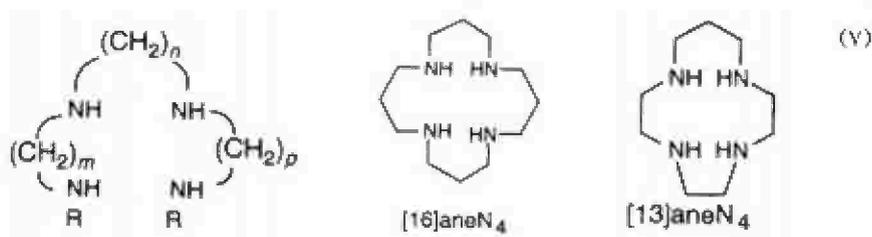
	m	n	p	R
5.3	2	2	2	H
5.2	2	3	2	H
5.5	3	2	3	H
5.6	3	3	3	H
5.8	2	2	2	Me
5.7	2	3	2	Me
5.9	3	2	3	Me
5.10	3	3	3	Me

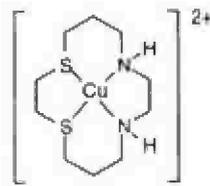
الحلقة المكونة ثلاثة عشر عضواً في  $[13]aneN_4$ <sup>(٧)</sup>. وأخيراً تنصرف المرتبطات المؤلفة بشكل مختلف بعض الشيء إلى النوع مفتوح السلسلة بمجموعتي أمين  $NH_2$  طرفيتين. مثلما يبين الرسم البياني Ig K (الشكل رقم ٥.١)، أن المرتبطات المؤلفة تُقدّم النموذج الأفضل للنوع الحلقي الضخم والاتجاهات الموازية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

تحدث الاتجاهات المشابهة مع الإثيرات الناجية، حلقات ضخمة مختلطة الذرات الماخحة أو كبرت على مقارنتها بنظيرتها مفتوحة السلسلة، وعلى الرغم من الأهمية النسبية لمساهمات الأنتالبي والأنتروبي فإنها متغيرة جداً. والمثالان النموذجيان معطيان في صفحتي ١١٣، ١١٤.

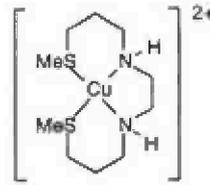


الشكل رقم (٥.١). اتجاهات ثوابت الاستقرار لتراكبات  $[CuL]^{2+}$  كدالة لحجم الحلقة ونوع المرتبط.



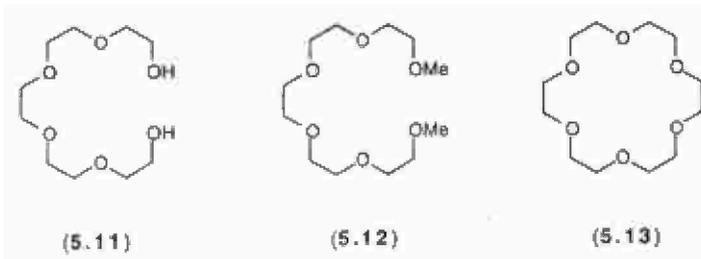


$$\lg K = 15.96$$



$$\lg K = 11.41$$

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

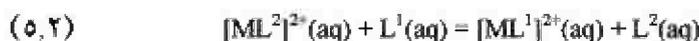


الجدول رقم (٥.٣). البيانات الديناميكية الحرارية لتراكبات البوتاسيوم والصوديوم مع المرتبطات 5.12

.5.13 و

5.12			5.13			
	lg K	$\Delta H$ /kJ mol <sup>-1</sup>	TΔS /kJ mol <sup>-1</sup>	lg K	$\Delta H$ /kJ mol <sup>-1</sup>	TΔS /kJ mol <sup>-1</sup>
Na <sup>+</sup>	1.0	-38.26	-32.23	4.33	-33.95	-9.21
K <sup>+</sup>	2.27	-34.16	-21.18	6.05	-55.29	-20.76

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



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

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

يمكن تعيين الحدود المختلفة في المعادلة رقم (٥.٤)  $\Delta H(aq)$ ،  $\Delta_{hyd}H(L^2)$  و  $\Delta_{hyd}H(L^1)$  عملياً. إذا كانت طاقات الإماهة (التميؤ) للمتراكبين مفترضة لتكون متشابهة تقريباً، فإن التأثير الحلقي الضخم يختفي غالباً في الطور الغازي. فمثلاً، عند مقارنة مركبات النحاس الثنائي المرتبط بـ 5.2 والسيكلام وجد أن:  $\Delta H(aq) = -19.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  و  $\Delta_{hyd}H(cyclam) - \Delta_{hyd}H(5.2) = -19.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  و  $\Delta H(g) \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

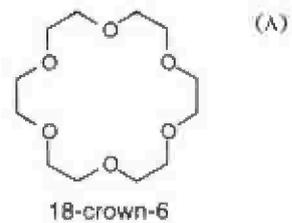
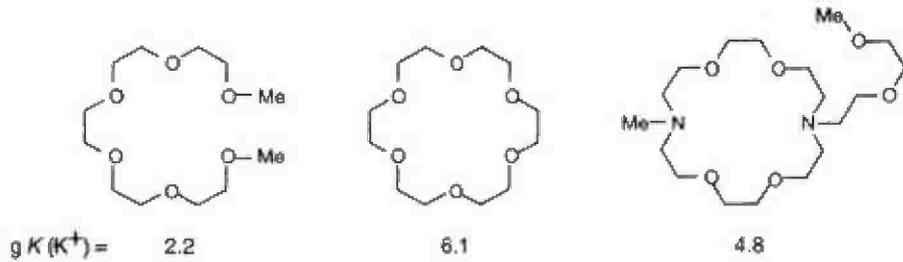
والتفسير الفيزيائي هو أن المرتبط مفتوح السلسلة أكثر ذوباناً (بـ  $\Delta_{hyd}H$  سالب) من المرتبط الحلقي الضخم. وطبقاً لذلك، تقع المعادلة رقم (٥.٢) - لكن ليست المعادلة رقم (٥.٣) - إلى الناحية اليمنى. في المعادلة رقم (٥.٣) يرتبط الفلز - المرتبط واستقراريات الطور الغازي للمرتبطات تكون متماثلة بدون أي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

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

(٥.٤) تأثير الكريبتات

The Cryptate

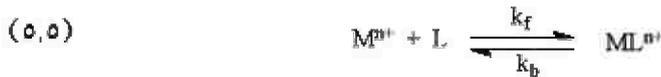
بنفس الطريقة تعطي تلك المرتبطات الحلقية الضخمة متراكبات أكثر استقراراً من المرتبطات مفتوحة السلسلة ، وتشكل المرتبطات الحلقية المتعددة متراكبات أكثر استقراراً من الحلقات الضخمة المناظرة. فمثلاً، متراكب البوتاسيوم من ١٨ - تاج - ٦<sup>(٨)</sup> يكون أكثر استقراراً بحوالي ١٠<sup>٤</sup> مرة من ذاك النظير بسلسلة مفتوحة. والاختلاف المشابه في الاستقرارية موجود بين المتراكبات مع الكريبتاند [2.2.2] والنظير الحلقى الضخم. ولم يدرس الأصل الدقيق لتأثير الكريبتات بنفس التفصيل مثل تأثير الحلقية الضخمة، لكنه يبدو مرجحاً أن اتزان الحدين الانتالبي والأنتروبي، سويماً مع التذبذب التفاضلي، يكون مهماً.



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

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

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



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

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

### (٥.٦) تشكيل المترابكات الحلقية الضخمة

#### Formation of Macrocyclic Complexes

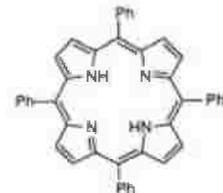
مرة أخرى ، سنبدأ بحلقات الرباعي أزا الضخمة. وعموماً فإن سرعة تشكيل المترابكات (k<sub>f</sub>) مع المرتبطات الحلقية الضخمة أبطأ منه مع نظائره مفتوحة السلسلة (الجدول رقم ٥.٤). تُظهر المرتبطات الحلقية الضخمة بحجم فراغية أكبر حركية تشكيل أبطأ (5.1 مقابل 5.2) ، لكن لا تعتمد سرعة التشكيل في أغلب الأحيان تقريباً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

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

محلول مائي حمضي.

L	k <sub>f</sub> / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
5.2	10 <sup>8</sup>
سيكلام	10 <sup>6</sup>
5.1	≈ 10 <sup>4</sup>
سيكلين	≈ 10 <sup>6</sup>

(٩)

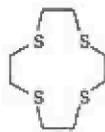


meso-tetraphenylporphyrin

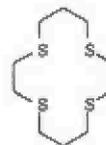
إن دراسة هذه العمليات مع حلقات الرباعي أزا معقدة بتأثيرات الأس الهيدروجيني pH. في المحاليل الحمضية، ومن الضروري أن يؤخذ بعين الاعتبار المرتبطات المبرتنة والأنواع مثل  $L$ ،  $LH^+$ ،  $LH_2^{2+}$ ،  $LH_3^{3+}$  و  $LH_4^{4+}$  لكل من الدراسات الحركية والديناميكية الحرارية. وعلى النقيض من ذلك، لا تتبرتن المرتبطات في المحلول القاعدي؛ على أية حال، فالأيونات الفلزية تكون موجودة كهيدروكسي متنوع أو نوع أكسو. يتم الالتفاف حول هذه المشاكل إلى حد ما بدراسة الحلقات الضخمة الأقل قاعدية. تتشكل مترابكات النحاس الثنائي من مرتبطات 5.14، 5.15 و 5.16<sup>(١٠)</sup> مع سرعة  $k_f \approx 10^6$ ،  $k_r \approx 10^4$  و  $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  على التوالي. مرة أخرى، للمرتبطات الحلقية الضخمة سرعات تناسق أبطأ ويرى في هذه الحالة تأثير حجم الفجوة.

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

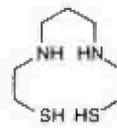
(١٠)



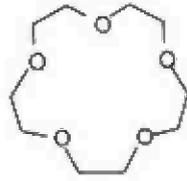
(5.16)



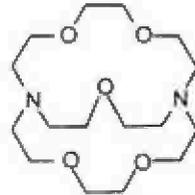
(5.15)



(5.14)

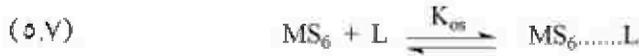


15-crown-5

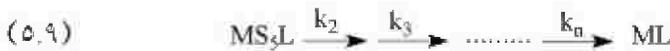
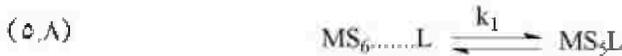


cryptand [2.2.1]

كيف يمكننا تخيل تناسق المرتبطات الحلقية الضخمة إلى الأيون الفلزّي؟ لتلخيص المقدار الكبير من الاجتهاد وعمل متناقض في أغلب الأحيان، تظهر (نشأ) الصورة التالية. إن تشكيل المتراكب الحلقى الضخم ذائب من نوع  $MS_6$  يتبع آلية إيجن- ويلكنز Eigen-Wilkins أو إيجن- وينكلين Eigen-Winklen. وتتضمن الخطوة الأولى تشكيل المتراكب خارج المجال الكروي بثابت الاستقرار  $K_{06}$  (معادلة رقم ٥.٧).

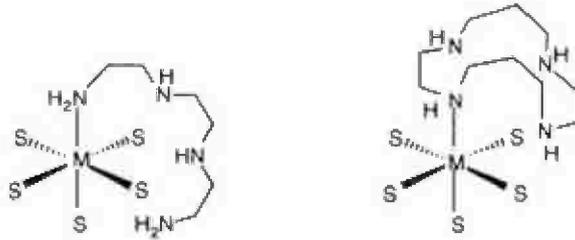


هذه تكون متبوعة بعملية التبادل التي تشكل فيها رابطة المرتبط والفلز الجديدة الأولى متبوعة بالخطوات اللاحقة التي تشكل فيها روابط M-L بشكل متسلسل (المعادلتين رقم (٥.٨) و(٥.٩)).

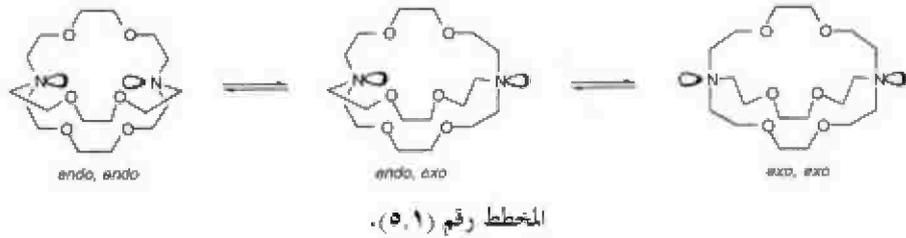


أي خطوة من هذه الخطوات قد تكون هي الخطوة المحددة للسرعة. فعلى سبيل المثال، في حالة المرتبطات مفتوحة السلسلة مثل 5.2، تبين من تشكيل الرابطة M-N الأولى أنها هي المحددة للسرعة، بينما مع السيكلام فإن تشكيل الرابطة M-N الثانية هي المحددة للسرعة الكلية. أما فيما يتعلق بتناسق السيكلام الأبطأ 5.2 فيمكن أن يكون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

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



الشكل رقم (5.2). الحالات الانتقالية المحتملة قبل تشكيل الرابطة M-N الثانية لـ 5.2 وتناسق المرتبط السيكلام؛ S = جزيء مذيب.



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

### (٥,٧) تفكك المترابكات الحلقية الضخمة

#### Dissociation of Macrocyclic Complexes

نقدم المعادلة رقم (٥,٦) العلاقة بين  $K$ ،  $k_f$  و  $k_b$  لحلقات الرباعي أزا الضخمة، استقرارية عالية نتيجة لتفاعلات التفكك البطيئة جداً بقيمة  $k_b$  صغيرة. نموذجياً، تكون قيم  $k_b$  أصغر بـ  $10^6$  إلى  $10^9$  مرة من تلك لنظيرتها مفتوحة السلسلة. ومع ذلك، تكشف الدراسة المفصلة لحركية التفكك أن الوضع أكثر تعقيداً إلى حد بعيد جداً. إن مترابكات المتربطات الحلقية الضخمة رباعي الأزا مستقرة جداً وتفككها في المحلول المتعادل بطيء بشكل غير محسوس. توضح قوانين السرعة أن الاعتماد متفاوت إلى  $[H^+]$ ، مشيراً إلى مشاركة الوسيطات التي تتبرتن (إضافة بروتون) فيها واحدة أو أكثر من مانحات النتروجين - وبمعنى آخر: النوع الذي تنكسر فيه رابطة أو أكثر من الروابط. وتقدم هذه الآلية التي تحدث فيها التفكك - "تجريد" "peeling off" تدريجي للمانحات بدلاً من الإزالة الهائلة لكل المانحات في الحال.

مع الإثريات التاجية والكريبتاندات ، يتم النظر مرة ثانية في الاستقرار فإنه من الممكن أن يكون نتيجة لكون  $k_b$  أصغر من  $k_f$  ؛ فعلى سبيل المثال ، بالنسبة لـ  $K^+$  مع [2.2.2] في الماء فإن  $k_b = 38 \text{ s}^{-1}$  و  $k_f = 7.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ، بينما مع ١٨- تاج- ٦ في الماء تكون  $k_b = 3.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  و  $k_f = 4.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . إن "التوافق (الملائمة) الأشد" "tighter fit" للأيون الفلزّي في الكريبتات يعني أن  $k_b$  أصغر منه بالنسبة للإثير التاجي. إذا كان حجم الفجوة غير مثالي ، فإن التفكك هو الأسهل ، كما رأينا من قبل مقارنة متراكبات الليثيوم  $Li^+$  من [2.1.1] و [2.2.1] ، حيث  $k_b$  للمترابك مع [2.2.1] تكون أكبر بـ ١٠ مرة منه بالنسبة للمترابك [2.1.1] أو بالنسبة لمتراكبات الصوديوم  $Na^+$  مع ١٨-تاج-٦ ، حيث تكون  $k_f = 2.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  مشابهة جداً لسرعة تشكيل متراكب البوتاسيوم  $K^+$  حيث يكون  $k_b = 3.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  أسرع إلى حد معتبر.

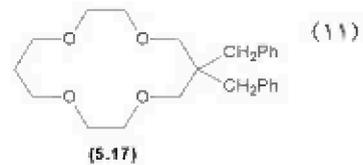
### (٥,٨) تأثيرات حجم الفجوة وانتقائية الأيون الفلزّي

#### Hole-Size Effects and Metal ion Selectivity

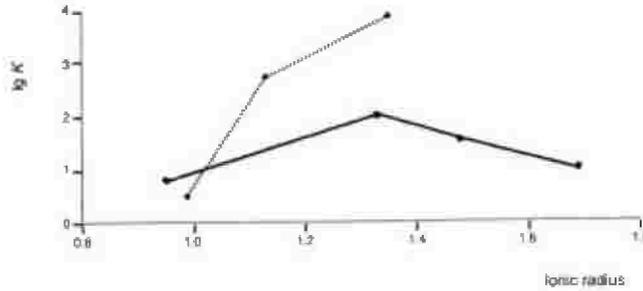
لقد كان معظم الاهتمام المبكر بالمرتبطات الحلقية الضخمة يكمن في التخصصية التي أظهرتها لتبين الأيونات الفلزّية المعينة. وقد منّا مفهوم حجم الفجوة في الفصل الثاني والإشارة بأنه يقدم مقياس قاعدة الإبهام للملائمة الأيون الفلزّي للمرتبط الخاص ، برغم أننا شددنا مراراً وتكراراً على أن تغييرات الهيئة (الترتيب)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

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

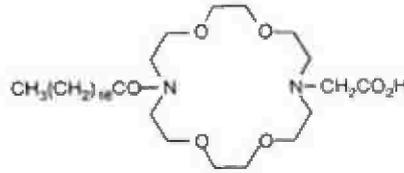
حُضرت إثيرات تاجية وظيفية كثيرة في المحاولات لتحسين ترابط الأيونات الفلزية الخاصة. وتُرَكِّز معظم الاهتمام على دمج الوظيفة الإضافية التي تستطيع العمل كمجموعة متفرجة لترابط الأيون الفلزي- بكلمة أخرى، يمكن أن تستعمل المرتبطات كحساسات للكشف عن أيونات فلزية معينة أو كمفاتيح إطلاق (تحدث) الأيون الفلزي. ويشاهد المثال النموذجي بالمرتبط 5.17<sup>(١١)</sup> الذي استعمل في أقطاب (إلكترودات) الأيون الانتقائية وهي متخصصة لليثيوم. مثل هذه الأقطاب الأيونية



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

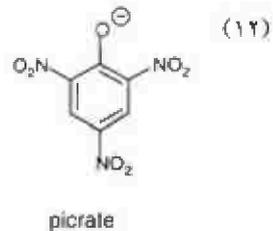


الشكل رقم (٥.٣). بيانات ثابت الاستقرار ( $\lg K$ ) لمركبات كاتيونات المجموعة الأولى الأحادية (الخط المتصل) وكاتيونات المجموعة الثانية والثالثة (الخط المنقط) مع ١٨-تاج-٦. تم استعمال أنصاف الأقطار الأيونية التقليدية.

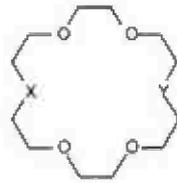


(5.18)

لقد أعطي الاهتمام الكبير إلى تصميم المرتبطات بالنسبة للاستخلاص الانتقائي للأيونات الفلزية من المحلول المائي إلى الأطوار العضوية واهتمت معظم الدراسات المبكرة بأيونات فلزات المجموعة الأولى. تكمن إحدى الصعوبات بهذه الدراسة في دور الأيون المعاكس. هناك دراسات كثيرة استعملت بيكراتات picrates الفلز القلوي لأن اللون الأصفر لليكرات<sup>(١٢)</sup> المستخلص في الطور العضوي يسمح بالقياس السريع لكفاءة الاستخلاص بقياس الشدة النسبية لموجات الطيف (بالفوتومترية الطيفية) spectrophotometry. ورغم ذلك، رسخت الدراسات الكرسالوجرافية العديدة أن أيونات البيكرات تتناسق عادة إلى أيون الفلز في متراكبات إثير تاجي - بيكرات فلز المجموعة الأولى. هكذا، أشارت نسب الاستخلاص والبارامترات الديناميكية الحرارية المحددة (المقدرة) فقط إلى النظام الذي فيه الأيون المعاكس هو البيكرات ولم يتمكن من تعديده ببساطة لتوقع السلوك عندما توجد مخاليط من الأنيونات الأيسط.



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



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

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

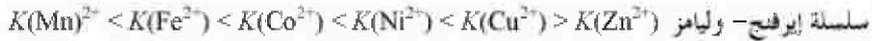
إن الاستخلاص الانتقائي لأيونات الفلزات الانتقالية هو موضوع الاهتمام التجاري الهائل. إن الطرق التقليدية للحصول على الفلزات النقية من خامتها تعتمد على التعدين الحراري pyrometallurgy بالعمليات الحرارية مثل التنقية بالصهر smelting. هناك قلق متزايد نحو التأثير البيئي لهذه العمليات التي تطلق كميات كبيرة من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

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

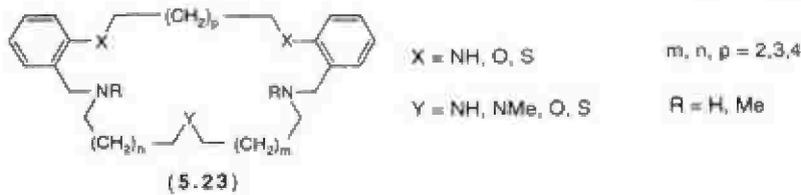
وفقاً لذلك، تفحص طرق التعدين المائي hydrometallurgy الجديدة التي فيها أكبر قدر من الكيمياء والفصل كإمكانية تنفيذها في الوسط المائي، والميزة الإضافية هي إمكانية عملها في تراكيز منخفضة جداً من الفلز وهي مرحة لتجديد أكوام النفايات أو رواسب الحام ليست السابقة برغم ذلك لتكون فعالة.

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

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



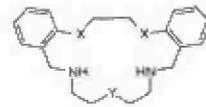
بينما تكون هذه أخبار جيدة إذا كان الغرض استخلاص النحاس، فإن هناك صعوبات واضحة إذا كان الهدف هو لربط النيكل الثنائي انتقائياً في وجود النحاس الثنائي. تنشأ سلسلة إيرفنج - وليامز من ضم تأثيرات مجال المرتبط (حيث يتوقع أن تكون طاقات استقرار مجال المرتبط عند الحد الأعلى لمتراكبات النيكل الثنائي مرتفع المغزلية)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



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

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

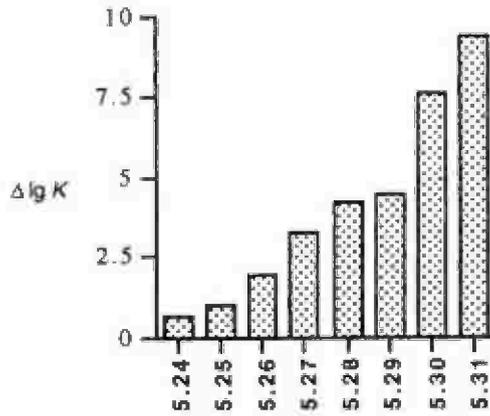
إن متراكبات النحاس الثنائي مع هذه المرتبطات تمتلك استقراريات تتفاوت أكثر من عشرة رتب من المقدار، مع حدوث زعزعة قصوى عندما تدمج مانحات الكبريت. ويتوافق هذا مع شعورنا الشخصي بأن النحاس الثنائي قاس. بينما يرى الاتجاه المعاكس في استقرارية متراكبات النيكل الثنائي ولا تحدث عكس ترتيب إيرفنج- وليامز.



(١٣)

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

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

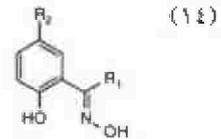


الشكل رقم (٥.٥). قيم  $\Delta \lg K$  لمتراكبات الفضة الأحادية والرصاص الثنائي من المرتبطات 5.24-5.31. متراكب الفضة في كل الحالات هو الأكثر استقراراً.

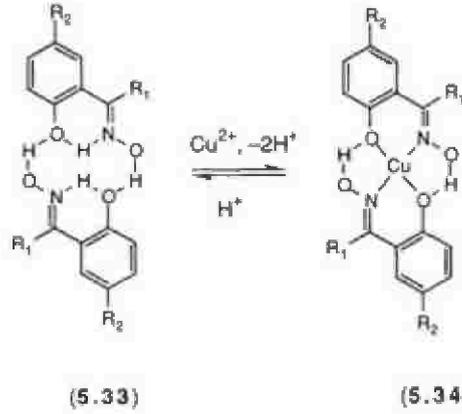
لاستنتاج هذا المقطع، ربما يكون السؤال الذي له علاقة وثيقة، هل من الضروري استعمال المرتبطات الحلقيّة الضخمة لتحسين انتقائية الاستخلاص؟ فمن الواضح أن سلسلة المرتبطات المناقشة أعلاه قادرة على تحقيق الدرجة القصوى، لكننا لاحظنا في كافة أنحاء هذا الكتاب أن تشييد المرتبطات الحلقيّة الضخمة ليس سهلاً دائماً

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

تستعمل الغالبية من عمليات التعدين المائية المتضمنة استخلاص النحاس مرتبطات مثل 5.32، وهي بشكل واضح ليست حلقة ضخمة! وفي الحقيقة، قد يعتقد أن 5.32 كمرتبط حلقي ضخمة تمهيدي (أولي) وتعطي المبادئ المجسدة في هذا الوصف إمكانيات جديدة ومثيرة من أجل تصميم المرتبط. بالرغم من أن 5.32<sup>(١٤)</sup> ليس حلقة ضخمة، فإن جزئين يستطيعان أن يرتبطا برابطة هيدروجينية لتشكيل النظام الحلقي الضخم الكاذب *pseudomacrocyclic system* 5.33. وهذا فعلاً في المرتبط الحلقي الضخم الذي فيه رابطتان من الروابط التساهمية الخارجية تم استبدالهما بالروابط الهيدروجينية. ويتصرف المركب ثنائي الجزئينات dimer كالماتح  $N_2O_2$  يعطي متراكب النحاس 5.34. إن المستبدلات  $R_1$  و  $R_2$  هي مجموعات ألكيل السلسلة الطويلة التي تمنح الذوبانية في المذيبات اللامائية وينتقل متراكب النحاس إلى الطور اللامائي. إن تشكيل متراكب النحاس 5.34 يكون مصحوب بإزالة بروتون المرتبط، وهذا يسمح للنحاس أن يكون مستخلصاً خلفياً من المتراكب بتأرجح pH؛ استخلاص إلى المحول المائي الحمضي يبرتن المرتبط ويحرر أيونات النحاس الثنائي (الشكل رقم ٥.٦)

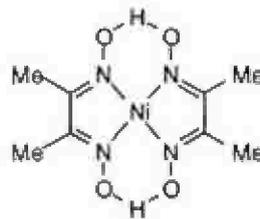


(5.32)



الشكل رقم (٥.٦). يتحكم في استخلاص النحاس الثنائي بمرتب حلقى ضخم كاذب ثنائي الجزيئات بتأرجح pH. لم تميز الروابط الهيدروجينية بشكل واضح من الروابط التساهمية داخل البنات.

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



(5.35)