

نفاذية المتراكبات الحلقية الضخمة

Reactivity of Macrocyclic Complexes

المقدمة

Introduction

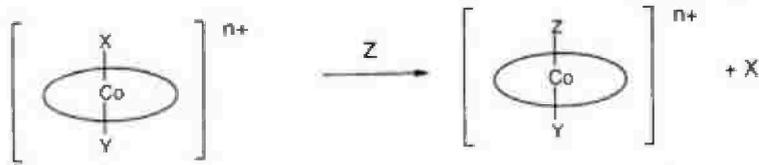
سيكون من المستحيل مناقشة فاعلية المتراكبات الحلقية الضخمة بالتفصيل في كتاب يطول مرات عديدة، ناهيك عن كونه داخل فصل واحد. ولكن، أمل أن يترك هذا الفصل القارئ بالاستمتاع إلى الأنواع المتنوعة للتفاعلات المحتملة.

(٦.١) تفاعلات الاستبدال المحورية

Axial Substitution Reactions

من أسهل التفاعلات الذي يمكن تخيله هو تبادل المرتبطات المحورية X و Y في المتراكب الحلقى الضخم $[ML(X)(Y)]^{3+}$ (الشكل رقم ٦.١). إن الاستقرار الحرارية والحركية المرتفعة للمتراكبات الحلقية الضخمة تعني بأنه من الممكن تصميم أنظمة لا يحدث فيها إحلال تنافسي للمرتبط الحلقى الضخم حتى بالتخالب إلى مرتبطات مفتوحة السلسلة فإن مثل هذه التخصصية العالية صعبة الوجود. وكتيجة لذلك، فقد استعملت متراكبات حلقية ضخمة لعدد من الدراسات (البحوث) الأساسية إلى آلية استبدال المرتبطات في متراكبات الفلزات الانتقالية. تتضمن أغلبية الدراسات متراكبات

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

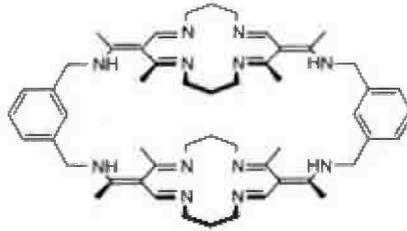


الشكل رقم (٦، ١). إحلال المرتبط المحوري X بـ Z في مترابك الكوبالت (III). لقد أعطت الدراسات لمثل هذه التفاعلات قيمة ثمينة لآليات تفاعلات الاستبدال عند مراكز الفلز الانتقالي.

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

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

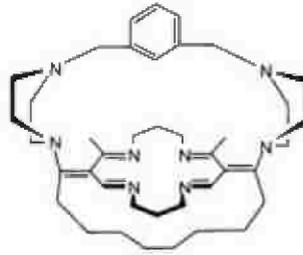
تزايد أهمية مترابيات المرتبطات مفتوحة السلسلة، إلا أن العديد من الأولية مازالت الأكثر كفاءة، وتعتمد الأنظمة على الحلقات الضخمة. وكما نوقش سابقاً، تكون المشكلة هي في تغادي التشكيل العكسي لمترابيات أكسو- μ (μ -oxo). تتضمن إحدى المنهجيات التي تم تطويرها ارتباط اثنين من الحلقات الضخمة سوياً إلى حد أن ثنائي الأكسجين يستطيع أن يولد جسراً بين المرتبط بيروكسو peroxo أو سوبربيروكسو superperoxo ومركزيين فلزيين، لكن الارتباط يكون صلباً بما فيه الكفاية بحيث يمنع المراكز الفلزية من إمكانية الإغلاق للسماح بتشكيل الجسر أكسو- μ . وقد وجدت مترابيات الكوبالت (II) والحديد (II) من مرتبطات مثل 6.1 لعكس ترابط ثنائي الأكسجين تحت ظروف معينة.



(6.1)

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

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



(6.2)

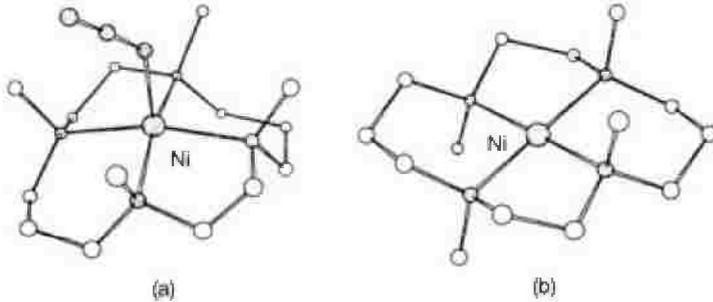
(٦.٢) تفاعلات المرتبط الحلقي الضخم المتناسق

Reactions of the Coordinated Macrocyclic Ligand

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

إن أحد أسهل التفاعلات الذي يمكن تحياله هو ألكلة النتروجين المانح، لتحويل الأمين (II) إلى أمين ثلاثي. فإذا كان هذا التفاعل محاولة على الأمين الحر، فإنه من غير الممكن عادةً إيقاف التفاعل عند مرحلة الألكلة الأحادية ويتم الحصول على كميات هامة من أملاح الأمونيوم رباعية. في الأمين المتناسق، يعمل الفلز كمجموعة حماية ويمنع تشكيل مراكز رباعية. إن المثال النموذجي لتفاعل الألكلة يرى في مثيلة methylation المتراكب $[Ni(cyclam)]^{2+}$ مع يوديد الميثيل ليعطي $[Ni(Me_4cyclam)]^{2+}$.

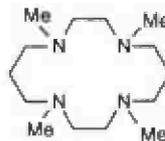
يكمن الاهتمام بهذا التفاعل في حقيقة أن الناتج ليس هو نفسه الذي تم الحصول عليه من تفاعل أملاح النيكل (II) مع Me_4cyclam . ويعطي التفاعل المباشر مع Me_4cyclam المترابك بالهيئة في الشكل رقم (٦.٢) (أ) الذي له كيمياء فراغية مطلقة $RSRS$ عند مراكز النروجين) حيث تعطي ألكلة $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$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



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

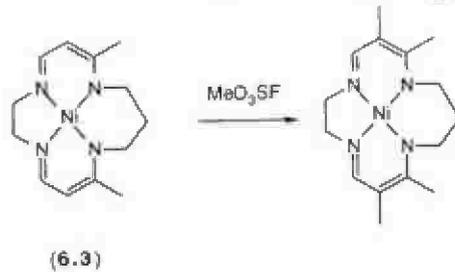
وربما الأكثر أهمية هي تفاعلات الهيكل الكربوني للمرتبط الحلقى الضخم مع الإلكتروليتات. والأمثلة العديدة لمثل هذه التفاعلات معروفة، إذ أن العديد منها

(١)



Me_4cyclam

يعتمد على حلقات ضخمة كالمربط في 6.3 الذي يحتوي النظير ديازا (ثنائي آزا) diaza لثنائي كيتونات- β (١) والتفاعل المثالي مبين في الشكل رقم (٦.٣) الذي فيه متراكب النيكل (II) يكون مُمثَّل methylated عند الكربون النيوكليوفيلي للمربط. وقد تم رسم المربط في 6.3 بشكل واضح في صورة منزوعة البروتون، ويكون متراكب النيكل المتعادل من المربط منزوع البروتون ثنائياً هو المفصول عادةً. وتبرتن المتراكب وثيق الصلة 6.4 (٢) سريعاً ليعطي 6.5، وشوهد له pK_a يساوي ٦.٤٥ الذي يشير إلى تنشيط بروتونات الميثيلين بشكل ملحوظ عند التناسق.

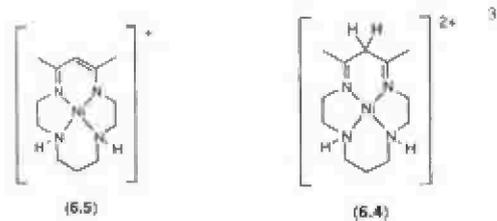


الشكل رقم (٦.٣). ألكلة متراكب النيكل (II) لمربط منزوع البروتون ثنائياً يحدث عند الكربون.

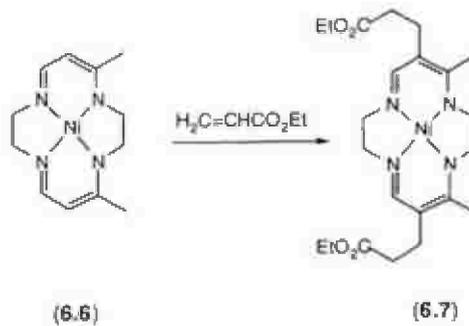
(٢)



(٣)

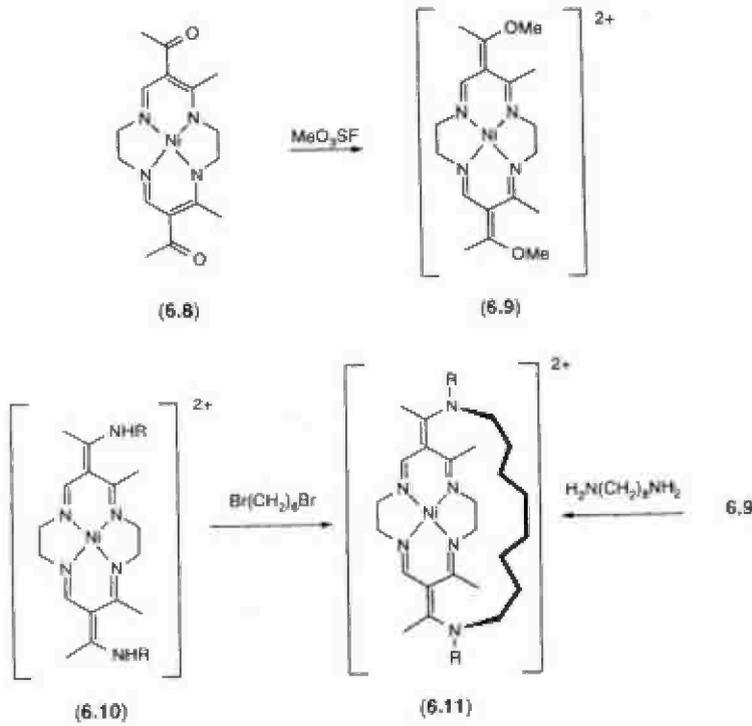


إن استغلال التفاعلية لمواقع الكربون النيوكليوفيلية هذه تفتح مدى كامل من الكيمياء. لم تقتصر التفاعلات إلى استعمال عوامل الألكلة البسيطة ويؤدي التفاعل 6.6 مع إيثيل الأكريلات إلى المترابك 6.7 الوظيفي - C. وعلى النقيض من ذلك، عندما يتفاعل السيكلام أو $[Ni(cyclam)]^{2+}$ مع إيثيل الأكريلات أو الأسيتونيتريل،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



وإنه من الممكن حتى للمترابكات الحلقية الضخمة المؤسيلة (الأسيلية) acylate من هذا النوع وتلك التفاعلات أن تعطي المدخل إلى مركبات مثل 6.1 و 6.2. إن أسيلة 6.6 مع MeCOCl تعطي المترابك ثنائي الأسيل (المؤسيل ثنائياً) 6.8 بحصول جيد. إذا تفاعل الآن هذا المترابك الجديد مع كواشف الألكلة القوية مثل MeSO₃F، فإنه يتم الحصول على المترابك الجديد المحتوي على اثنين من إثير الإينول الوظيفيتين 6.9. وهذا المركب إلكتروفيلي و يؤدي تفاعله مع الأمينات إلى إحلال الميثانول وتشكيل ثنائي (إينامين) 6.10 bis(enamine). وتكون المركبات مثل 6.9 و 6.10 مهمة في تفاعلات الغطاء (التغطية) capping reactions لإعطاء 6.1 و 6.2. ويرى المثال النموذجي في تحضير المترابك الحلقية الضخم ذي الغطاء (ذي القبة) 6.11 capped الذي قد يتم الحصول عليه من تفاعل 6.9 مع أوكتان - 8.1 - ثنائي أمين octane-1,8-diamine أو 6.10 مع

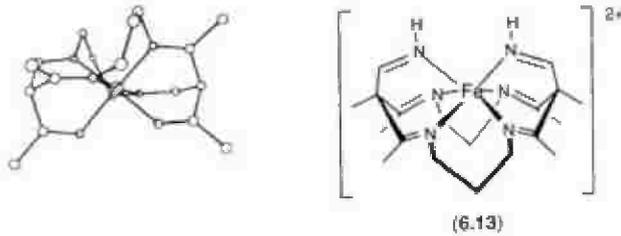
٨.١ - ثنائي بروموأوكتان 1,8-dibromooctane (الشكل رقم ٦.٤). لقد تم ذكر مقدرة متراكبات الحديد(II) والكوبالت (II) لهذه المرتبطات على ربط ثنائي الأكسجين في وقت سابق. يتشكل المتراكب 6.2 من تفاعل متسلسل لـ 6.9 مع البيرازين 1,3-bis(bromomethyl)benzen ثنائي (بروموميثيل) البنزين



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

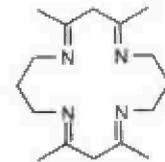
ومن غير الضروري حتى للإلكتروفيل الخارجي إن يتضمن ، وفي الحالات المتطرفة ، فقد تتفاعل المرتبطات الإضافية المرتبطة إلى المركز الفلزّي مع الهيكل الحلقي

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



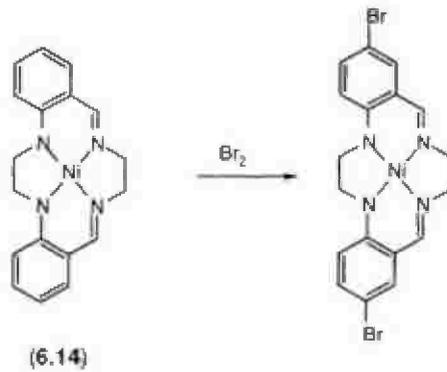
أخيراً، يجب ملاحظة أنه من الممكن إجراء تفاعلات استبدال إلكتروفيلية "عضوية" على الحلقات الأروماتية إذا كانت المترابكات الحلقية الضخمة مستقرة بما فيه الكفاية. ويرى المثال النموذجي في برومة الحلقة الأروماتية لـ 6.14 على تفاعل البروم

(٤)



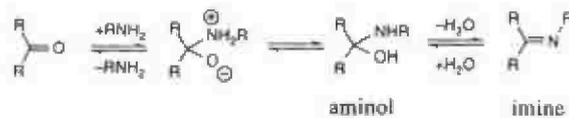
(6.12)

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



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

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

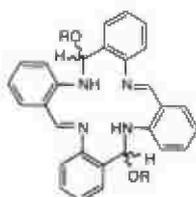


إن التهجين sp^3 عند الكربون المركزي في الأمينول والتهجين sp^2 في الإيمين يعني أن الهياكل المشتركة مع المركبين ستختلفان، ونشاهد أمثلة على هذا في تفاعلات

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

قد تكون هذه التفاعلات في بعض الحالات مفيدة تشييدياً في التطوير الهيكلي للمرتبط الحلقي الضخم. وينشط المتراكب $[Ni(4.22)]^{2+}$ للمهاجمة من قبل النيوكليوفيلات كنتيجة من كون حجم الفجوة كبيراً جداً بالنسبة لأيون الفلز. إذا تفاعل الدايل مع $[Ni(4.22)]^{2+}$ فمن الممكن استعمال التفاعل لتحضير أنظمة ذات غطاء (قبة). والمثال النموذجي لمثل هذا التفاعل موجود في الشكل رقم (٦,٦) الذي يدمج فيه الدايل سعة المانح المحوري الإضافي. وفي هذه الحالة تكون الكيمياء الفراغية

(٥)

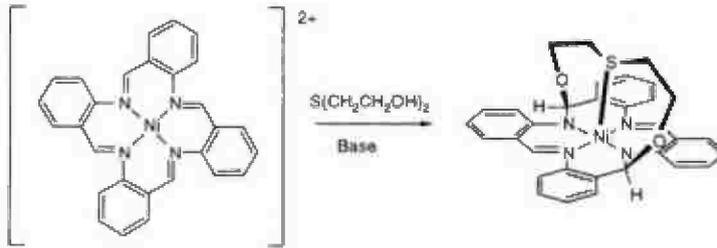


(6.15)



(4.22)

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



الشكل رقم (٦.٦). قد تستعمل إضافة النيوكليوفيلات إلى الإيمين للتطوير الهيكلي للمرتبطات الحلقية الضخمة.

(٦.٣) تفاعلات نزع الفلز وتبادل الفلز

Demetallation and Metal Exchange Reactions

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

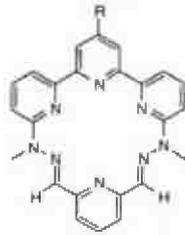
بسبب الحركية العالية والاستقرار الديناميكي الحراري للمترابكات الحلقية الضخمة (انظر الفصل الخامس) يكون من الضروري استعمال ظروف إجبار (قسر) لنزع الأيونات الفلزية من المترابكات. فمثلاً، لنزع فلز المترابكات $[Ni(cyclam)]^{2+}$ فإنه

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

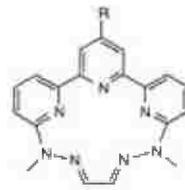
من الممكن في بعض الحالات نزع الأيونات الفلزية تحت ظروف معتدلة نسبياً. وهذه هي الحالة في أغلب الأحيان مع مترابكات أيونات فلزات المجموعة الأولى، والثانية أو الثانية عشر، أو في الحالات حيث يكون الأيون الفلزي متلائم بشكل ضعيف إلى تجويف ترابط المرتبط. برغم أنه من المستحيل نزع الكوبالت من مترابكات سبولكرات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

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

تكون غير فعالة. ومع ذلك، يتم الحصول على $[H_2(2.7)]^{2+}$ من التكتيف المعياري في وجود $SuMe_2Cl_2$ ؛ مفترضاً كنتيجة لعدم تلاؤم حجم الفجوة بين الحلقة الضخمة وكاتيون ثنائي ميثيل القصدير الرباعي، يكون الناتج الأولي غير ثابت ويترسب أكسيد القصدير الرباعي. ويؤدي التفاعل اللاحق للمرتبط الحر مع فلز انتقالي أو حتى أيونات فلزات المجموعة الأولى إلى تشكيل المتراكبات المرغوبة 2.7^(٦).



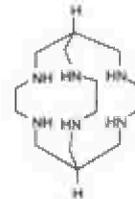
(6.16)



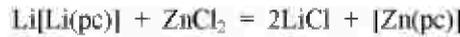
(2.7)

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

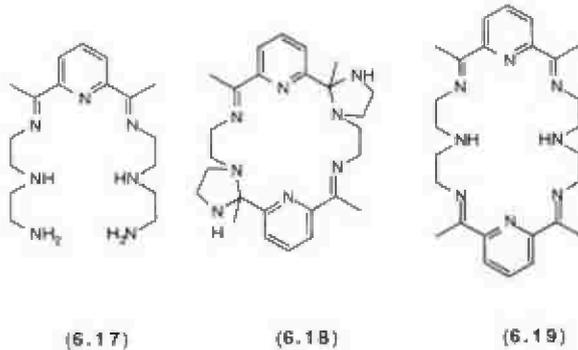
(٦)



(2.27)



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



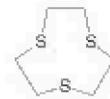
(٦.٤) تفاعلات أكسدة واختزال الفلز المتمركز

Metal-Centred Oxidation and Reduction Reactions

أثبتت المرتبطات الحلقية الضخمة مقدرة على ترسيخ مدى واسع من حالات الأكسدة "غير العادية" *"unusual"* وتم دراسة تفاعلات الأكسدة والاختزال المتضمنة متراكبات حلقية ضخمة بتفصيل كبير. ومن الملاءم اعتبار تفاعلات الأكسدة والاختزال التي فيها حالة أكسدة تقليدية للتغيرات الفلزية وتلك التي يتغير فيها تركيب المرتبط. وتقدم المرتبطات المشبعة مثل السيكلام، رباعي أزا سيكلونان (tacn) tetrazacyclonane أو ثلاثي ثياسيكلونان (1.7) trithiacyclonane ^(٧) نقطة البداية الواضحة. وستكون تفاعلات نقل الإلكترون البسيطة مركزة الفلز، وستقابل حالة الأكسدة الرسمية حالة الأكسدة "الحقيقية" للفلز. وقد يتأكسد متراكب الساندويتش $[Pd(1.7)_2]^{2+}$ كيميائياً كهربياً electrochemically إلى متراكب البالاديوم (III) $[Pd(1.7)_2]^{3+}$ غير العادي. ويمثل هذا إحدى مفاجآت العمل يمثل هذه المرتبطات كمجموعة مانحة لينة يتوقع أن تثبت (ترسخ) حالات الأكسدة المنخفضة. ويخضع نظير البلاتين لأكسدة مشابهة لنوع البلاتين (III) أحادي النواة النادر. وربما يتأكسد أيضاً نوع الفضة (I) $[Ag(1.7)_2]^+$ إلى مركب الفضة (II) $[Ag(1.7)_2]^{2+}$ برغم أن المركب في هذه الحالة غير مستقر كثيراً عند درجة حرارة أعلى من -٧٠°م.

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

(٧)



(1.7)

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

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

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

(٨)

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

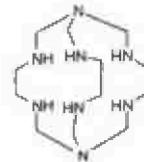
$$E^{\circ} [Ni(2.42)]^{3+/2+} = +1.3 \text{ V versus} \\ Ag^+/Ag \text{ in MeCN.}$$

بحيث يحدث اختلال تناسب disproportionates إلى الفضة (II)^(٩) وفلز الفضة في وجود مرتبطات رباعي أزا الحلقية الضخمة.

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

إن المرتبطات الأكثر صلابة ومرتبطات التكيسل ممتعة أيضاً؛ ويتم الحصول على متراكب الكوبالت (III) 2.25 مباشرةً من تفاعل $[Co(en)_3]^{3+}$ مع الفورمالدهيد والأمونيا. ومع المرتبطات "العادية" *normal*، تكون متراكبات الكوبالت (III) خاملة حركياً، لكن الكوبالت (II) يكون متغيراً (غير مستقر) *labile* وفي المحلول المائي، ويكون اختزال مركبات الكوبالت (III) متوقع ليؤدي إلى تشكيل $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. في حالة السبولكراتات، يُحصر أيون الكوبالت (II) داخل القفص ويكون ناتج الاختزال هو $[Co(2.25)]^{2+}$ ، الذي لن يخضع لتبادل أيون الفلز من الكوبالت (II) المتناسق مع $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. وعدداً من حالات الأكسدة غير العادية الأخرى، مثل الفضة (II)

(٩)



(2.25)

تكون مستقرة داخل السبولكرات والمرتبطات ذات العلاقة. ومقدرة الإثيرات الناجية والكريبتاندات على التفاعل مع الفلزات القلوية لإعطاء إلكترويدات $electrides$ أو صوديدات $sodides$ تم ملاحظاتها (التعليق عليها) في وقت سابق.

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

وعندما تستخدم المترابطات غير مشبعة فإن المناقشة تصبح أكثر تعقيداً بعض الشيء، ويكون من الضروري التفريق بين حالات الأكسدة الفعلية "actual" و"الرسمية formal". ويقدم المثال الجيد من قبل مترابكات بورفرين الزنك (II)، وتعرض هذه المركبات عمليتين أكسدة وعمليات اختزال وفقاً لحالات الأكسدة الرسمية +III، +IV، +I و0 على الترتيب. كالكيمياء المعروفة للزنك على وجه الحصر تقريباً حالة ثنائي التكافؤ، تبدو هذه التخصيصات (أو المهام) غير محتملة. وتكمن المشكلة في عدم التشبع داخل المرتبط. لمرتبط البورفرين (H_2L) نظام ترابط π غير متموضع مع كل مدارات π الممتلئة ومدارات π^* الفارغة المنخفضة الممتدة low-lying. وتقابل عمليات الأكسدة إزالة الإلكترونات من المدارات π لإعطاء كاتيونات المرتبط L^+ و L^{2+} بدلاً من مدارات الفلز. بنفس الطريقة تتضمن الاختزالات وضع الإلكترونات في مدارات π^* المرتبط لإعطاء الأنيونات الجذرية L^- و L^{2-} . تأتي الصعوبة عندما يستبدل أيون الزنك بأيون فلز مثل الحديد الذي يمكن أن يخضع لتفاعلات الأكسدة والاختزال أيضاً. وتأتي المشكلة في ربط جهود الاختزال المشاهدة إلى إعادة الترتيبات الإلكترونية الخاصة. على سبيل المثال، هل تقابل عملية الأكسدة الأولى لمترابك بورفرين الحديد

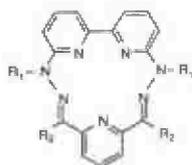
(II) تشكيل متركب الحديد (III) $[Fe^{III}(L)]^+$ أم كاتيون مرتبط بالحديد (II) $[Fe^{II}(L^+)]$ ؟
 يكون من الضروري إجراء دراسات طيفية موسبور Mössbauer أو ESR من أجل تحديد أي الإلكترونات الحرة تتمركز على المركز الفلزي أو المرتبط وفي العديد من الحالات تكون الأجوبة غير واضحة. وهي بالتأكيد حالة الحديد (I)،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

تفهم المشكلة بسهولة إذ تقول الحكمة التقليدية إنه لترسيخ (لثبيت) حالة الأكسدة المنخفضة لمترابكات الفلزات الانتقالية، فإنه يجب أن تستعمل مرتبطات مستقبلية - π بمدارات - $\pi^{(1)}$ منخفضة، ويسمح تداخل مدارات الفلز مع مدارات - $\pi^{(1)}$ للمرتبط بالمنح الخلفي للكثافة الإلكترونية إلى المرتبط، وهكذا تستقر حالة الأكسدة المنخفضة للمركز الفلزي. على أية حال، إذا كان المرتبط مستقبل - π جيد جداً، إذا سيكون من المحتمل أن تقع المستويات - $\pi^{(1)}$ تحت مدارات d الفلز. لو كانت هذه هي الحالة، إذا سيتضمن الاختزال إضافة الإلكترونات إلى مدارات - $\pi^{(1)}$ المرتبط بدلاً من مدارات d الفلز.

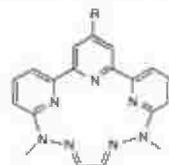
في العديد من الحالات ، فإن تصميم المتربطات الحلقية الضخمة ذات الفعالية المثلى يثبت (برسخ) حالات الأكسدة المنخفضة لمثل هذا المدى الذي يحتفظ بالغموض. تكشف دراسات مترابكات الفلز من المتربطات الحلقية الضخمة خماسية السن المستوية مثل 2.7 أو 6.20^(١٤) . أن التأثيرات غير ملحوظة إلى حد بعيد. في بعض الحالات تحتزل مترابكات النيكل (II) للنوع $[Ni^I(L)]$ ، وفي حالات أخرى إلى مترابكات النيكل (II) $[Ni^{II}(L)]$. قد يعدل تمركز (وضع) الإلكترون باستعمال المتربطات المحورية محرة الإلكترون أو مكتسبة الإلكترون بالإضافة إلى عمل تغييرات في بنية المتربط الحلقية الضخم نفسه.

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

(١٠، ١١، ١٢، ١٣، ١٤)



(6.20)

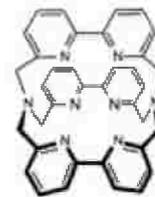


(2.7)

للكريبتاند الذي يحتوي على ست مانحات نروجين وهو مرتبط مستقبلاً - π جيد كما يحتوي على ثلاث وحدات -2.2 ثنائي البيريدين. يشكل هذا المرتبط كاتيون متراكب طبيعي $[Na(6.21)]^+$ مع بروميد الصوديوم الذي يكون فيه كاتيون الصوديوم داخل الكريبتاند. ويؤدي الاختزال الكيميائي الكهربائي إلى تشكيل متسلسل من $[Na(6.21)]$ ، $[Na(6.21)]^-$ و $[Na(6.21)]^{2-}$. والتجفيف في المرتبط ليس كبيراً بما فيه الكفاية لاحتواء ذرة الصوديوم المتعادلة أو أنيون الصوديوم وبدل التحليل البيكلي البلوري أن المركب لا يجب أن يصاغ كإلكتروليتات. في هذه المركبات، تتمركز (تستقر) الإلكترونات على مرتبطات -2.2 ثنائي البيريدين وال صياغة الأكثر ملائمة لـ $[Na(6.21)]^2$ سيكون $[Na^+(6.21^3)]$.

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

(١٥)



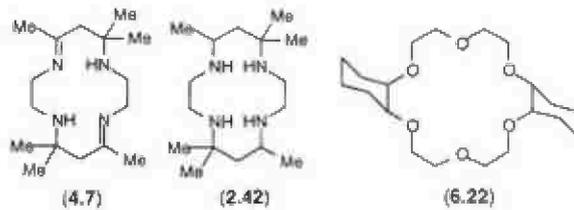
(6.21)

(٦.٥) عمليات أكسدة واختزال المرتبط المتركز

Ligand Centred Redox Processes

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

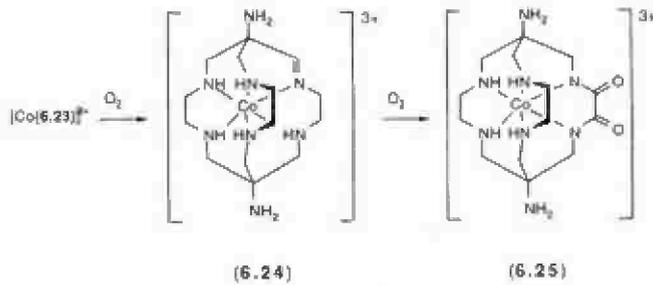
العديد من الأمثلة التي تخضع فيها المرتبطات الحلقية الضخمة لهذا النوع من عملية الأكسدة والاختزال معروفة. وإن تفاعلات الهدرجة المباشرة لكل من المرتبطات الحرة و مترابكات الفلز تكون ممكنة ، على الرغم من أن تفاعلات المرتبطات الحرة ربما تكون هي الأكثر شيوعاً. ويتم الحصول على المرتبط Me_6cyclam 2.42 بالهدرجة المحفزة لخلقة كرتيس Curtis الضخمة 4.7 ، بينما هدرجة ثنائي بنزو-١٨-تاج-٦ تعطي ثنائي سيكلو-١٨-تاج-٦ 6.22. أنها ، على أية حال ، محتملة لاختزال $[\text{Ni}(4.7)]^{2+}$ مباشرة إلى $[\text{Ni}(2.42)]^{2+}$ باستعمال ثنائي الهيدروجين وحفاز البلاتين. ويقدم اختزال الروابط الثنائية مراكز فراغية جديدة ، وفي العديد من الحالات يتم الحصول على مخاليط من الداياستريوميرات.



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

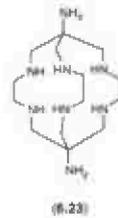
تم تصميم مرتبطات حلقيه ضخمة لتحضير مترابكات الحديد، الكوبالت والنيكل القادرة على ربط ثنائي الأوكسجين. وقد ذكرنا أن إحدى المشكلات لمثل هذه المترابكات النموذجية هي تشكيل مركبات أكسو- π ثنائية النوى. ومسار التفاعل الآخر الذي يمكن أن يسبب صعوبات هو انتقال ذرة الأوكسجين إلى المرتبط المتناسق.

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

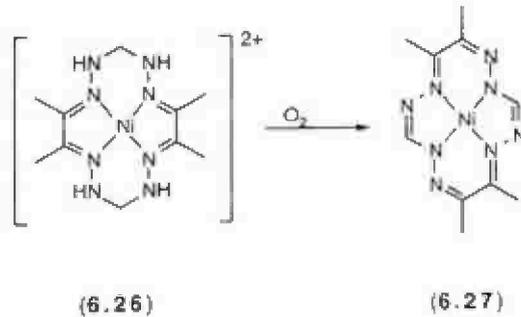


الشكل رقم (٦.٧). تؤدي أكسدة مترابك الكوبالت (III) من مرتبط تكسّل بشكل متسلسل إلى الإيمين والأميد.

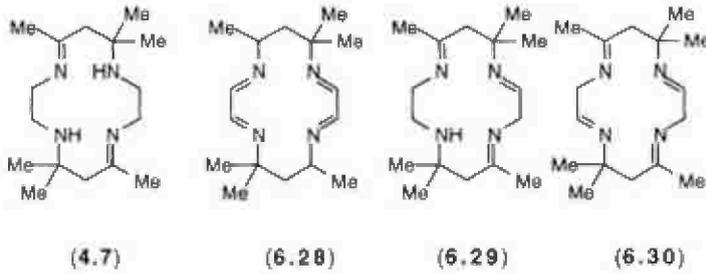
(١٦)



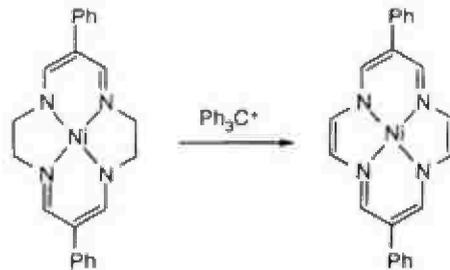
إن تشكيل الإيمينات هي النتيجة الشائعة من تفاعل الأكسجين والنواتج العديدة منزوعة الهيدروجين للمترابكات الحلقية الضخمة المحضرة بتعمد أو من خلال الصدفة. وقد تم الحصول على المترابك الحلقى الضخم 6.26 من تكثيف معياري ثنائي (هيدرازون) لثنائي الأسيتيل ، $\text{MeC(=NNH}_2\text{)C(Me)=NNH}_2$ ، مع الفورمالدهيد.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



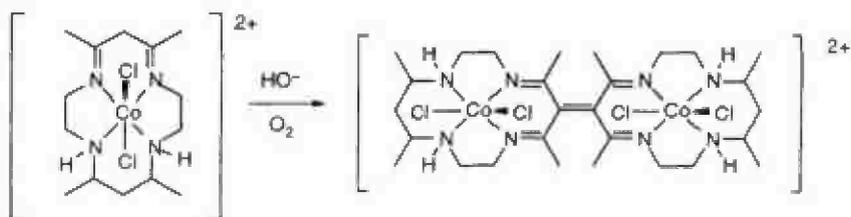
قد يستعمل المدى من عوامل الأكسدة الأخرى وعندما تتمعن في مجال هذه التفاعلات يرى بأن التبرير المنطقي من ناحية الترافق أعلاه ربما كان ساذجاً. فعلى سبيل المثال ، يتأكسد مترابك الحديد (II) $[\text{Fe(4.7)}]^{2+}$ إلى $[\text{Fe(6.28)}]^{2+}$ على الأكسدة الهوائية aerial oxidation. في هذه الحالة ، لم يحدث دوران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



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



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



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

النتيجة المحتملة النهائية لتفاعل الأكسدة هي بلمرة ثنائية الجزيئات لاثنين من الحلقات الضخمة لتعطي أنظمة ثنائية النوى جديدة ومعطى مثال عن هذا في الشكل رقم (٦,٩). يتفاعل متراكب الكوبالت (III) البادئ مع ثنائي الأكسجين في ظروف قلوية لتشكيل متراكب ثنائي الكوبالت (III) الجديد. إن الخطوة الأولى للتفاعل هي بلا شك نزع بروتون مجموعة الميثيلين النشطة مع بلمرة ثنائية الجزيء لاحقة إلى مركب ثنائي الهيدرو (الماء) الذي يتم نزع هيدروجينه ليعطي الناتج المشاهد على نحو رائع، تُستبقى المرتبطات المحورية في هذا التفاعل.