الباب الخامس

"المركبات العضوية الفلزية كمحفزات"

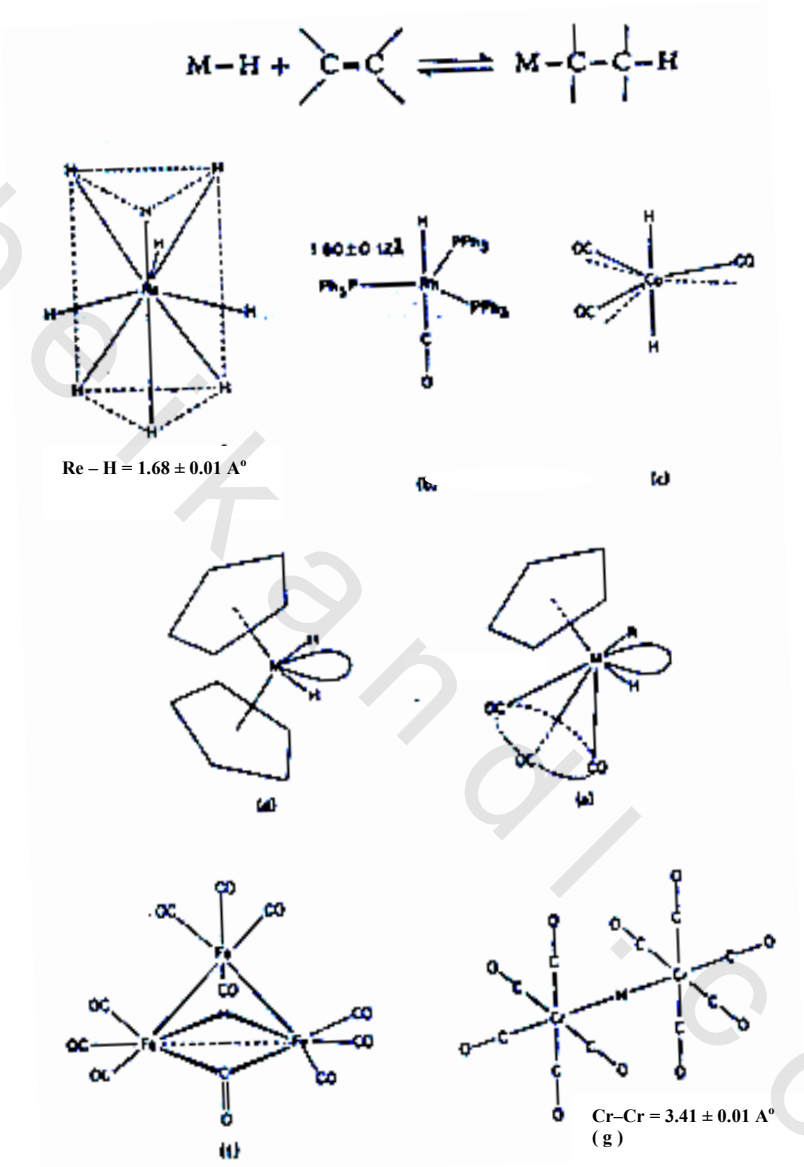
وهنا سوف نناقش عددًا كبيرًا من التفاعلات العضوية والتي تستخدم محفزات لمعقدات عضوية للفلزات الانتقالية المستقرة والقابلة للفصل، أو التي يعتقد بأنها تستخدم مواد وسطية عضوية فلزية غير مستقرة.

وهذه التفاعلات مثل بلمرة الأثيلين بواسطة محفزات زيجلر. كذلك فإن عددًا من تفاعلات التحفيز تستخدم انتقال للهيدروجين، وكذلك يعتقد بأن المواد الوسطية 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 حركيًّا التي تكون مناظرة لألكيلات – سيجما، تلك التي غالبًا ما تخضع لقاعدة الـ **18-** إلكترونًا، أو في حالة المركبات ذات الشكل المربع المستوي الحاوية على مدار $\mathbf{d^8}$.

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

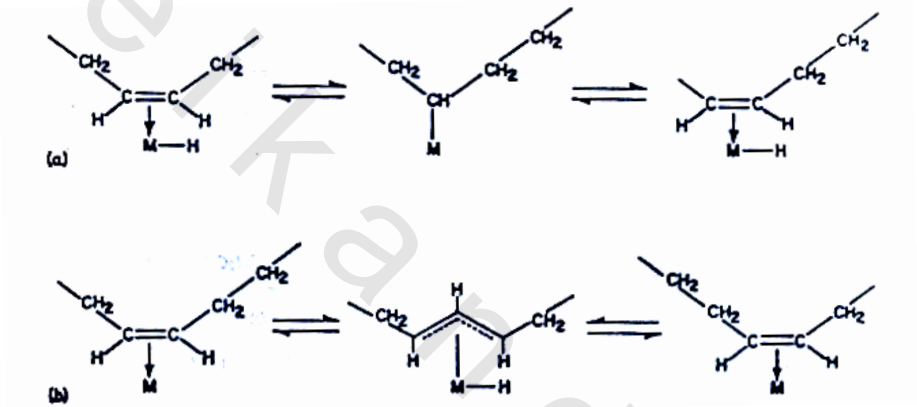


وكخاصية مهمة لمعقدات هيدريد الفلز الانتقالي فيما يتعلق بوظيفتها كمحفزات محتملة، هي قابليتها للإضافة إلى الأوليفينات، وغالبًا ما تكون عكسية. وهذه يمكن مقارنتها مع التفاعل المشابه ظاهريًّا لهيدريدات البورون والألومنيوم والكالسيوم.

الأيزومريـــــة في الأوليفينـــــات:

إن الأوليفينات غالبًا ما تخضع للأيزومريـــة بواســطة محاليــل معقــدات الفلزات الانتقالية، ويعتقد بأن الأوليفين في مثل هذه الأيزومريات يتفاعل عكسيًّا مع الفلز الانتقالي ليعطي مادة عضوية فلزية كناتج وسطي.

ومن حيث إن ذرة الهيدروجين المربوطة مــع ذرة كربــون هجينيــة sp^3 في الموقع – بيتا تصبح قلقة بسبب التداخل مع ذرة الفلز وإن ميكانيكيتين مــن 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 تناسقيًّا "غير مشبع".

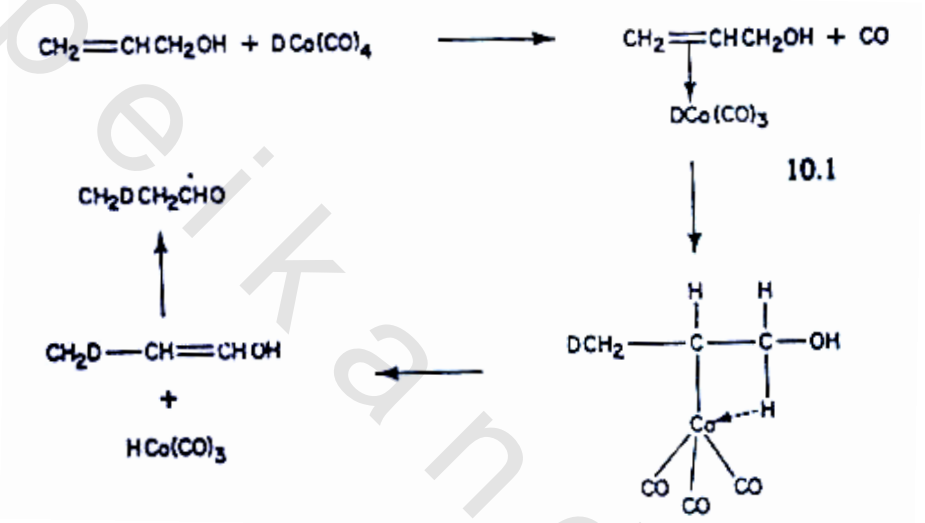
أي أن يمتلك الفلز في غلافه الخارجي عددًا من الإلكترونات أقل من العدد اللازم " لاستقراره " أي أقل من **18** إلكترونًا .

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

على أن الليكاندات H_2O , CO غالبًا ما تزاح بسهولة لتسمح للأوليفين بأن يكون معقدًا. وإن تداخل الفلز – أوليفين يجب أن يكون هو الآخر قلق حركيًّــا. على أنه ما لــم يكــن الأوليفــين المتناســق فــي المعقــد المتكــون ســهل

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

إن الأيزومرية السريعة للكحول الأليلي إلى البروبينالديهايد بواسطة $HCo(CO)_4$ تُعد مثالا نوعيًّا 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 أوكسيد 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 DH_2CCH_2CHO يتكوّن باستثناء $H_3CCHDCHO$ أو H_3CCH_2CDO.

إن المادة الوسطية الفعالة $HCo(CO)_3$ التي تحتوي على موقع تناسقي حرّ يمكنها بعدئذ أن تُضيف جزيئة أخرى من الكحول الأليلي لتعيد تكوين المعقد، وكثيرًا جدًّا ما تؤدي الأيزومرية إلى أيزومر أو مزيج أيزومرات والذي يتوافق مع الحالة الثيرموداينميكية الأكثر استقرارًا.

وعليه فإن الأوليفينات الطرفية، مثل 1 – دوديكين ، تتحول إلى أيزومرات داخلية بواسطة $Fe(CO)_5$. و هذه هي عكس اتجاه سير أيزومرية ألاوليفينات بواسطة هيدريدات البورون.

كما أن الدايينات غير – متبادلة الرابطة المزدوجة كثيرًا ما تنتج الأيزومرات متبادلة الرابطة المزدوجة، التي هي عادة ثيرمودانميكيًّا أكثر استقرارًا. 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 كثيرًا من معقدات الفلزات الانتقالية تحفز عملية هدرجة الهيدروكربونات غير المشبعة تحت ظروف متجانسة. وعلى سبيل المثال، فإن المعقد $(Ph_3P)_3RhCl$، تم تحضيره كبلورات بنفسجية غامقة بتسخين $RhCl_3.3H_2O$ 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:

$$Solvent + (Ph_3P)_3RhCl \rightleftharpoons (PH_3P)_2RhCl(Solvent)_x + Ph_3P$$

ويكون صنف معقد الروديوم في المحلول: إما بالشكل $(Ph_3P)_2RhCl$,، أو بالشكل المتذائب **(solvented)** أي: $(Ph_3P)_2RhCl\ (Solvent)_x$ الذي هو الأكثر رجوحًا، ويتفاعل هذا المعقد من الهيدروجين الجزيئي في الكلوروفورم عن طريق إزاحة ليكاندات المذيب ضعيفة الارتباط .

وقد أمكن فصل المعقد ثنائي الهيدروجين خماسي – التناسق $(Ph_3P)_2RhClH_2$، وكذلك فإن محاليل البنزين تمتص الهيدروجين بسرعة وتكون العملية عكسية، أما مع الإثيلين فإن المحاليل الحمراء – البنية للمعقد $(Ph_3P)_2RhCl\ (Solvent)$ تتغير بسرعة إلى صفراء.

ويمكن بعدئذ عزل المعقد $(Ph_3P)_2RhClC_2H_4$. وقد بينت دراسات لحالة الاتزان في البنزين أنه تحت ضغط جوي واحد من الإثيلين يكون أكثر من 90 ٪ من الروديوم على هيئة معقد إثيلين.

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

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

$$(PPh_3)_2RhCl(solvent)_x \underset{(1)}{\overset{H_2}{\rightleftharpoons}} (PPh_3)_2RhH_2Cl$$

Olefin | (2) — (1) — Olefin

$$(PPh_3)_2Rh(olefin)Cl \xrightarrow{H_2} (PPh_3)_2RhCl + paraffin$$

(2)

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

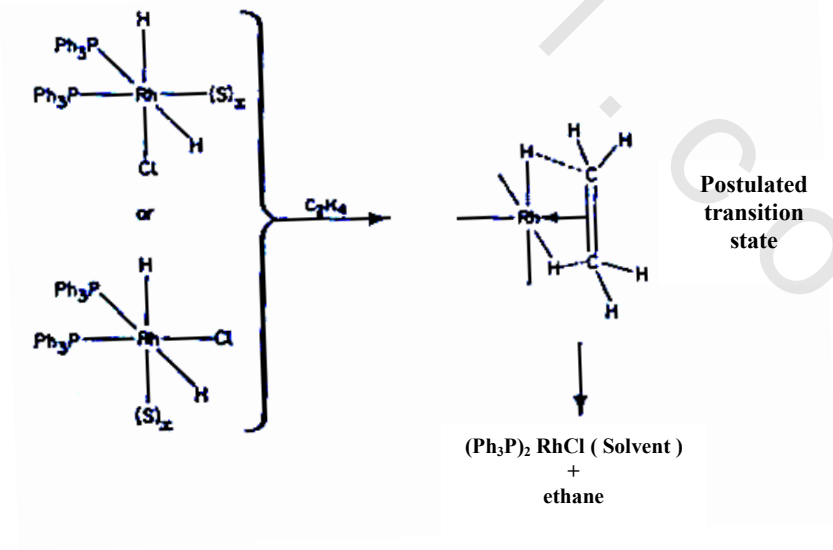
وعندما تعامل محاليل من معقد الروديوم مع مزيج من الهيدروجين والبروبين فإن معقد ثنائي الهيدريد سوف يكون معقدًا وأكثر استقرارًا، وكذلك يمنع التكوين البطيء جدًّا لمعقد ثنائي الهيدريد.

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 الديتيريوم وشبيهه عديم – الديتيريوم.

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 السيس.

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 الإثيلين إلى الأسيتالديهايد:

إن معاملة المحاليل المائية لكلوريد البلاديوم **(II)** مع الإثيلين تعطي معقد الإثيلين – بلاديوم الذي يتحلل مائيًّا بسهولة ليعطي الأسيتالديهايد وفلز البلاديوم. وقد تعاد أكسدة فلز البلاديوم، وذلك بفعل كلوريد النحاسيك في عملية مستمرة كما يلي:

$$C_2H_4 + PdCl_4^{2-}aq \longrightarrow [C_2H_4PdCl_3]^- \xrightleftharpoons{H_2O}$$

$$[C_2H_4PdCl_2(H_2O)] \underset{H_3O^+}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} [C_2H_4PdCl_2(OH)]^- \qquad \text{(complex decomposition inhibited by acid)}$$

$$[C_2H_4PdCl_2(OH)]^- \xrightarrow[\text{slow}]{H_2O} \left[HO-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-PdCl_2(OH_2) \right]$$

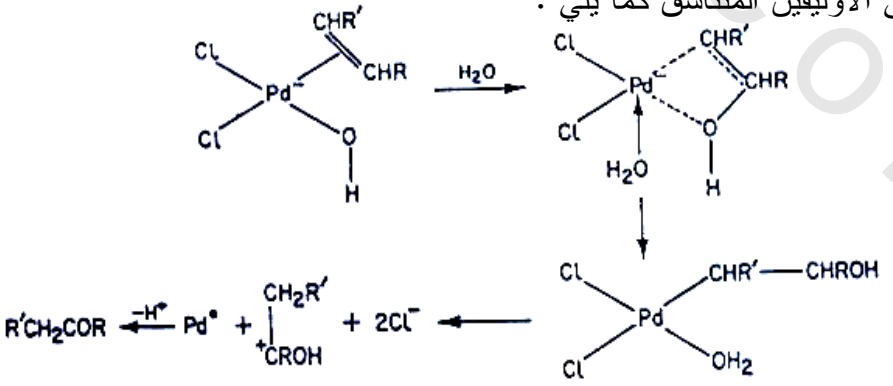
$$\downarrow \text{fast}$$

$$CH_3CHO \longleftarrow HO-CH=CH_2 + Pd + 2Cl^- + H_3O^+$$

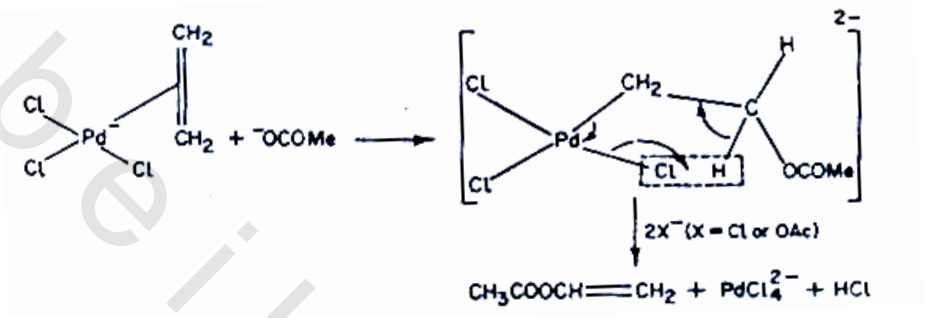
$$Pd + 2Cu^{2+} + 6Cl^- \longrightarrow [PdCl_4]^{2-} + 2\,CuCl$$

$$2\,CuCl + 2H^+ + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Cu^{2+} + 2Cl^- + H_2O.$$

ونستنتج من التفاعلات احتمال أن أكسدة الإثيلين تشرع عن طريق مهاجمة أيون الهيدروكسيد النيوكليوفيلية للإثيلين، وأن كلوريد البلاديوم **(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 البلاديوم في محلول حامض الخليك المحتوي على خلات الصوديوم تعطي خلات الفنيل. ويُعد هذا التفاعل هو الأساس في التحضير الصناعي لخلات الفنيل، وقد يشرع هذا التفاعل كما يأتي:

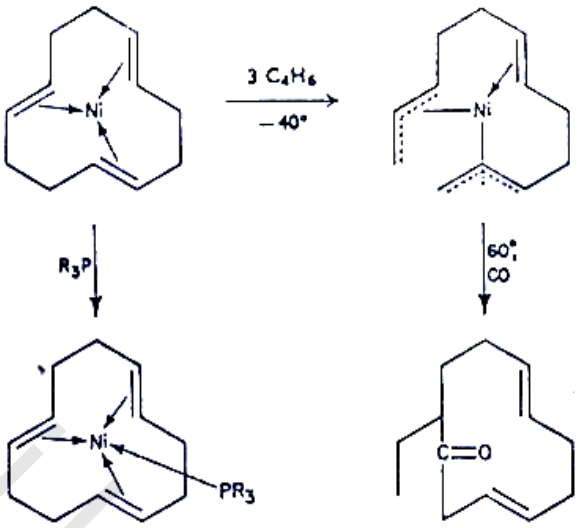


ترايمرة البيوتادايين والتفاعلات ذات العلاقة المحفزة بواسطة بعض معقدات الباي – أليل:

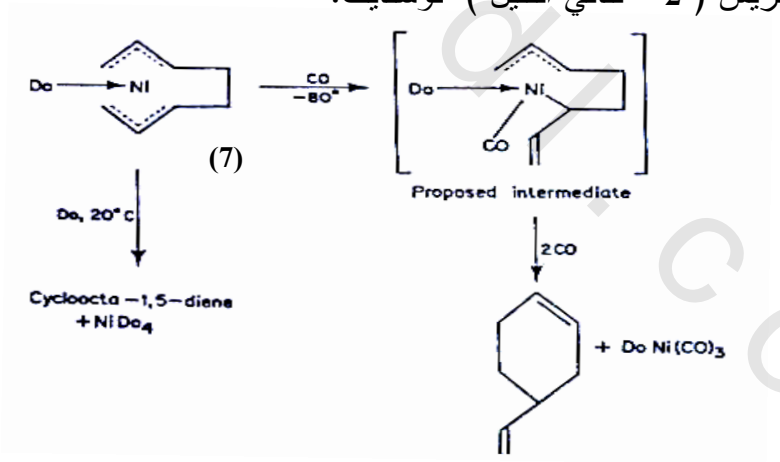
عند معاملة أستيل أسيتونات النيكل مع ألكيلات الألمنيوم بوجود السايكلودوديكاترايينات أو البيوتادايين، أو عند معاملة بس – باي – أليل بلوري أحمر – دموي **(5)** فإن معقد النيكل ذو الـ **16** – إلكترونًا يتفاعل تحفيزيًّا وبسرعة كبيرة مع البيوتادايين في درجة **20** ْم محررًا أيزومرات من السايكلودوديكاترايين. 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 – ايينيل **(6)** هو الذي يفصل من حيث إن الليكاند هي نفسها التي وجدت في المعقد المتكون من البيوتادايين وأملاح الروثينيوم.

كما أن الكربنلة (إدخال مجموعة **CO**) تقدم دليلا 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 للبيوتاداايين فإن الدايمرة هي التي تحدث، حيث لا يحدث ارتباط لجزيئة البيوتاداايين الثالثة. وهذا التفاعل يكون ممثلا كما يلي؛ حيث يتم عزل معقد المادة الوسطية **(7)** عندما **Do** = تريس (**2** – ثنائي الفنيل) فوسفايت.



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.

الهيدروفورملة وتفاعلات الكربنلة ذات العلاقة:

كما ذكرنا سابقًا، فإن خاصية مهمة لألكيلات – سيجما للفلزات الانتقالية هي قابليتها للخضوع لتفاعلات الإدخال خصوصًا مع أول أوكسيد الكربون، حيث تتكون معقدات الأسيل، وكثيرًا ما تكون مثل تفاعلات الكربنلة هذه عكسية.

ودلت الدراسات حول ضد الكربنلة (إزالة مجموعة كاربونيل) من استيل خماسي كاربونيل المعتبر الموسوم بـ ^{14}C في مجموعة **CO**– الأستيل على أن مجموعة الكاربونيل هذه تحتفظ بها في الجزيئة كليجاند أول أوكسيد الكربون كما يلي:

$$Me^{*}COMn(CO)_5 \xrightarrow{heat} MeMn(CO)_4{}^{*}CO + CO$$

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

$$MeMn(CO)_5 + {}^{*}CO \xrightarrow{pressure} MeCOMn(CO)_4{}^{*}CO$$

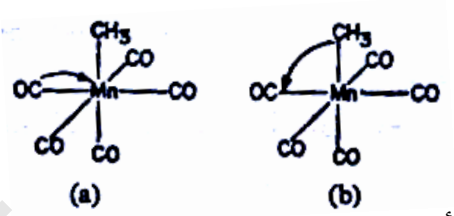
كما أن كربنلات مشابهة يمكن أن تنجز بمعاملة ألكيلات – سيجما للفلزات الانتقالية مع ليجاندات أخرى من أول أوكسيد الكربون، مثل: ثلاثي فنيل الفوسفين، الفوسفايتات، الأمينات الأولية أو أيون الأيوديد كما يلي:

$$MeMn(CO)_5 + Ph_3P \longrightarrow MeCOMn(CO)_4PPh_3$$

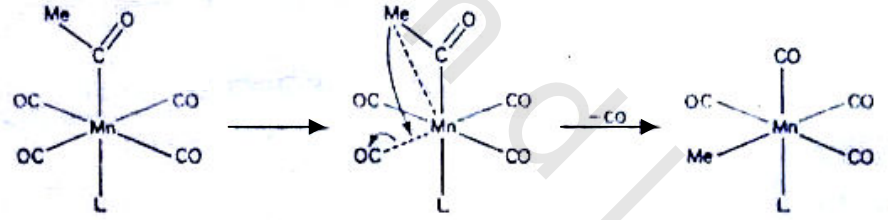
$$MeMn(CO)_5 + LiI \longrightarrow Li^{+}\,[MeCOMn(CO)_4I]^{-}$$

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

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



إن دراسات الأشعة تحت الحمراء باستعمال آثار من ^{13}CO هي في اتفاق مع ميكانيكية هجرة مجموعة المثيل **(b)** لكل من عمليتي الكربنلة وضد الكربنلة (إزالة الكاربونيل). وقد تم افتراض ميكانيكية مشابهة لعملية تحويل **$trans\text{-}MeCOMn(CO)_4PPh_3$** إلى **$cis\text{-}MeMn(CO)_4PPh_3$** .



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

وعليه، فإن المعقد **$F_3CCOCo(CO)_4$** يفقد مجموعة كاربونيل عند درجة **30°** م، في حين أن المعقد **$F_3CCOCo(CO)_3PPh_3$** لا يبدأ بفقدان أول أوكسيد الكربون قبل درجة **130°** م تقريبًا.

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

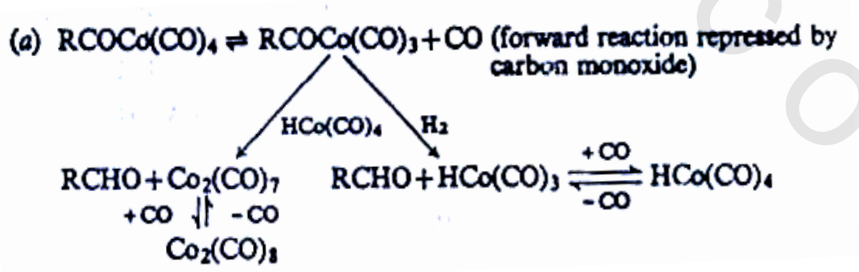
بالاعتبار. وأن هذه التفاعلات تستخدم كل من عمليتي الكربنلة وضد الكربنلة.

وقد لوحظ بأن المعقد $HCo(CO)_4$ يُعد محفزًا فعالا في هذه الأنظمة. ويتكون هذا الهيدريد تحت ضغط عالي (**100** جو ؛ بنسبة **1 : 1** من H_2:CO) ودرجة حرارة (**100 - 300**° م) وهذه هي الظروف المستعملة في تفاعلات الهيدروفورملة.

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

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

وفي كلتا الحالتين يكون الاختزال مثبطًا بقوة بفعل **CO**، مشيرًا بذلك إلى أن المعقد ليس أستيل رباعي كاربونيل 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 الإثيلين:

$$HCo(CO)_4 + H_2C = CH_2 \rightleftharpoons C_2H_5Co(CO)_4 \rightleftharpoons$$

$$C_2H_2COCo(CO)_3 \xrightarrow[\text{hydrogenolsis}]{H_2 \text{ or } HCo(CO)_4} C_2H_5CHO + Co_2(CO)_8$$

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

إن إضافته اللاحقة إلى الأوليفينات التي حصل لها أيزومرية سوف تعطي معقدًا أيزومريًّا إضافيًا من ألكيل رباعي كربونيلات الكوبلت. وبالتالي، فإن مزيجات من الألديهايدات والكيتونات كثيرًا ما يتم الحصول عليها تحت ظروف تفاعل الأوكسو **OXO** . ثم إن النواتج تختزل فيما بعد إلى الكحولات.

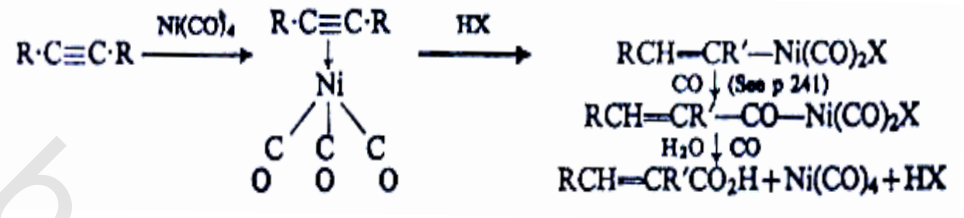
التحويل التحفيزي للأستيلينات على أحماض ألفا و بيتا – غير مشبعة بوجود كاربونيل النيكل:

وجد أن كاربونيل النيكل يتفاعل مع ثنائي فنيل الأستيلين في المذيبات العضوية الخاملة ليعطي رباعي فنيل سايكلوبينتاداييون وبس – رباعي فنيل سايكلوبينتاداييون 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 تحفيزيًّا.

كما أن ميكانيكية هذه العملية ليست واضحة، ولكن وجد أن للماء دورًا أساسيًّا. ومن المحتمل بأن عملية تكوين معقد سيجما – الكينيل النيكل كمادة

وسطية تكون مستخدمة، وهي توفر الحامض غير المشبع بعد عمليتي الكربنلة والتحلل المائي لمشتق الأسيل:

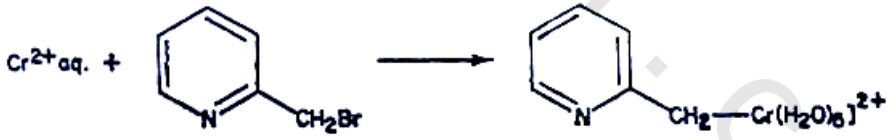


كيمياء فيتامين B_{12} والمواضيع ذات العلاقة:

إن المعقدات ثمانية السطوح المشتقة من أيونات الفلزات الانتقالية التي لها d^3 أو لها تراكيب إلكترونية d^6 ذات البرم – المنخفض تمتلك استقرارية حركية لتفاعلات تعويض أو استبدال الليجاند أعظم بشكل هام من تلك المعقدات المتكونة من أيونات ذات تراكيب إلكترونية – **d** أخرى .

وهناك العديد من المعقدات المستقرة ذات الصيغة العامة ML_5R معروفة [حيث إن **M** هي على سبيل المثال Cr^{III}, Co^{III}] .

إن معاملة أملاح الكروم (π) في المحاليل المائية مع **2-** بروموميثيل البيريدين تؤدي إلى تكوين محاليل مستقرة – تجاه الهواء للكاتيون **(8)**، حيث بالإمكان عزل أملاحه البلورية.



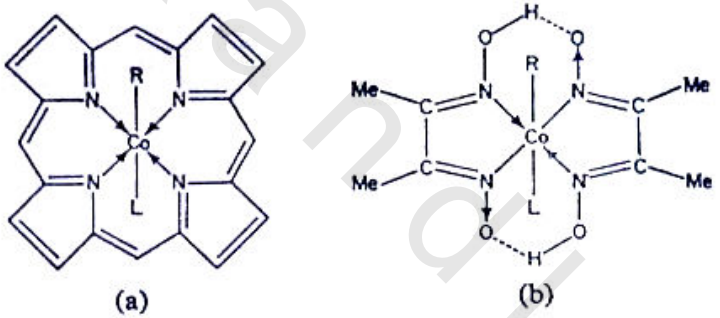
(8)

وبصورة مشابهة فإنه يمكن تحضير المعقدات مثل $[(CN)_5CoR]^{3-}$ من الأنيون $[(CN)_5Co]^{3-}$ والهاليدات العضوية، مثل ما يلي:

$$[(CN)_5Co]^{3-} - \begin{cases} \xrightarrow{PhCH_2Br} [(CN)_5Co - CH_2Ph]^{3-} \\ \xrightarrow{H_2C = CH.CH_2Cl} [(CN)_5Co - CH_2 - CH = CH_2]^{3-} \end{cases}$$

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 متبوعًا بالقاعدة. وتشير الدلائل بأن هذه التفاعلات تشرع عن طريق هجرة المجموعة **R** بين الجزئيات:

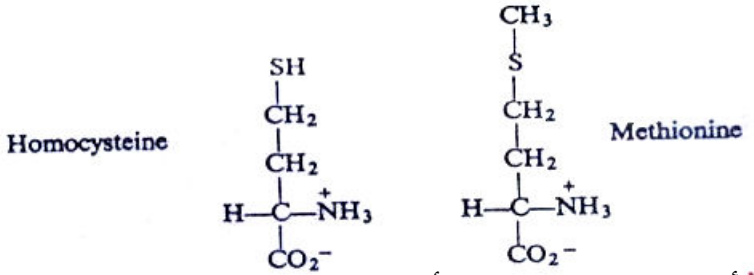
إن مجموعة مصاحبات – الأنزيمات (مجموعة فيتامين B_{12}) قد تم عزلها من عصارة كبد الجرذان، وهذه المواد التي تحتوي على ذرة **Co(III)** ثمانية السطوح في البيئة الملاحظة في الشكل التالي **(a)**، هي عبارة عن مصاحبات العوامل في تعزيز النمو في الحيوانات والموجودة في الأغذية الحاوية على بروتينات نباتية.



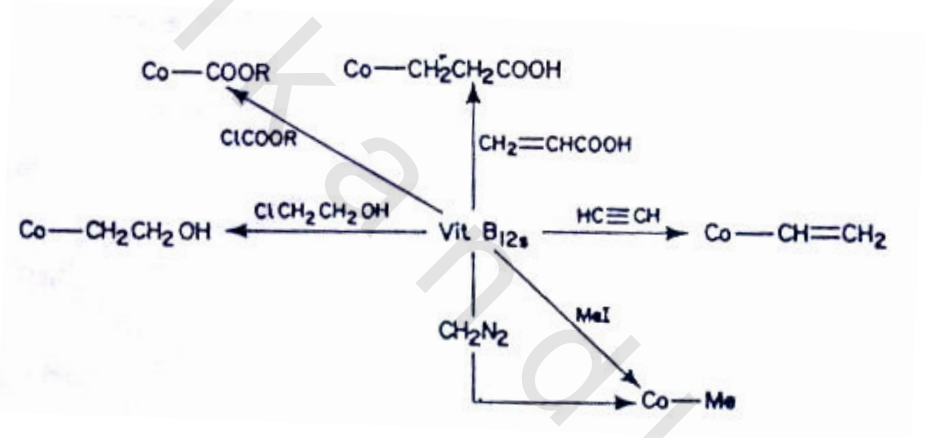
وهي كذلك تكون عوامل ضد فقر الدم الخبيث الذي يصيب الإنسان. إن التركيب البلوري المرافق لأنزيم فيتامين B_{12} ، حيث **L = 5 ، 6** – ثنائي مثيل بنزيميدازول.

وقد تبين أن **R** هي عبارة عن مجموعة أدنين نيوكليوساييد التي تكون مرتبطة مباشرة مع الكوبلت بواسطة ذرة كربون **5'** لبقية الديوكسي رايبوز.

إن مصاحب الأنزيم الآخر لهذه المجموعة – المثيل كوبالامين، يحتوي على رابطة كوبلت – مثيل. ويعتقد بأن هذه المادة تسلك كمرافق أنزيم في عملية تحويل الهوموسايستين إلى ميثيونين في أنظمة بابولوجية معينة.



ونجد أن اختزال السيانوكوبالأمين، (**CN = R**] بواسطة بورهيدريد الصوديوم يعطي ناتج دايامغناطيسي رمادي – مخضر (فيتامين B_{12a}) الذي يتفاعل بدوره مع هاليدات الأسيل أو الألكيل ومع الأوليفينات ليعطي مشتقات سيجما – عضوية للكوبالأمين.

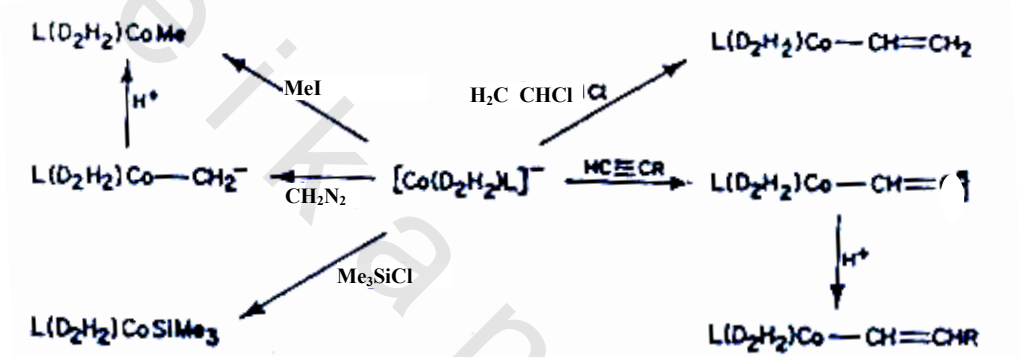


وهناك نقاش يدور حول فيتامين B_{12a} أهو أنيون للكوبلت **(I)** أم هو هيدريد الكوبالامين. ونجد أن بعض هذه التفاعلات الملاحظة في الشكل التالي تشير في الوجه الأول بأن رابطة **Co–H** تكون موجودة في حين أن الوجوه الأخرى تكون متميزة لمعقدات الكوبلت الأنيونية. على أية حال، فإن هذه التفاعلات يمكن أن تفهم بلغة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

كما أن عددًا " لنموذج " أنظمة فيتامين B_{12} تم تحضيرها ودراستها. ويبدي معقد ثنائي مثيل جلايوجزيم، الشكل السابق **(b)**، تشابه ملحوظ في تفاعلاته الكيميائية للسيانوكوبالامين؛ ولهذا السبب فإنه يدعى سيانوكوبالوجزيم [أو يمثل المعقد بـ $Co(D_2H_2)CN.L$] .

ويختـــزل الـــسيانوكوبالوجزيم بـــسهولة وقـــد يعتبـــر النـــاتج ممـــاثلا لفيتامين B_{12g} . إن تحـــضير مـــشتقات ســـيجما – العـــضوية للكوبـــالوجزيم من المعقد المختزل يكون ملاحظاً فـــي أدنـــاه وقـــد يقـــارن مـــع تفـــاعلات فيتامين B_{12g} .

ورغم أن طبيعة صنف الكوبالوجزيم المختزل في محلول قاعـــدي مـــائي تعتبر مجهولة إلا أنه تم الاقتراح أنه قد يكون هناك حالة اتزان بين كـــل مـــن الهيدريد والمعقد الأنيوني.



$$H^+ + [Co(D_2H_2)L]^- \rightleftharpoons Co(D_2H_2)LH$$

تثبيت النيتروجين:

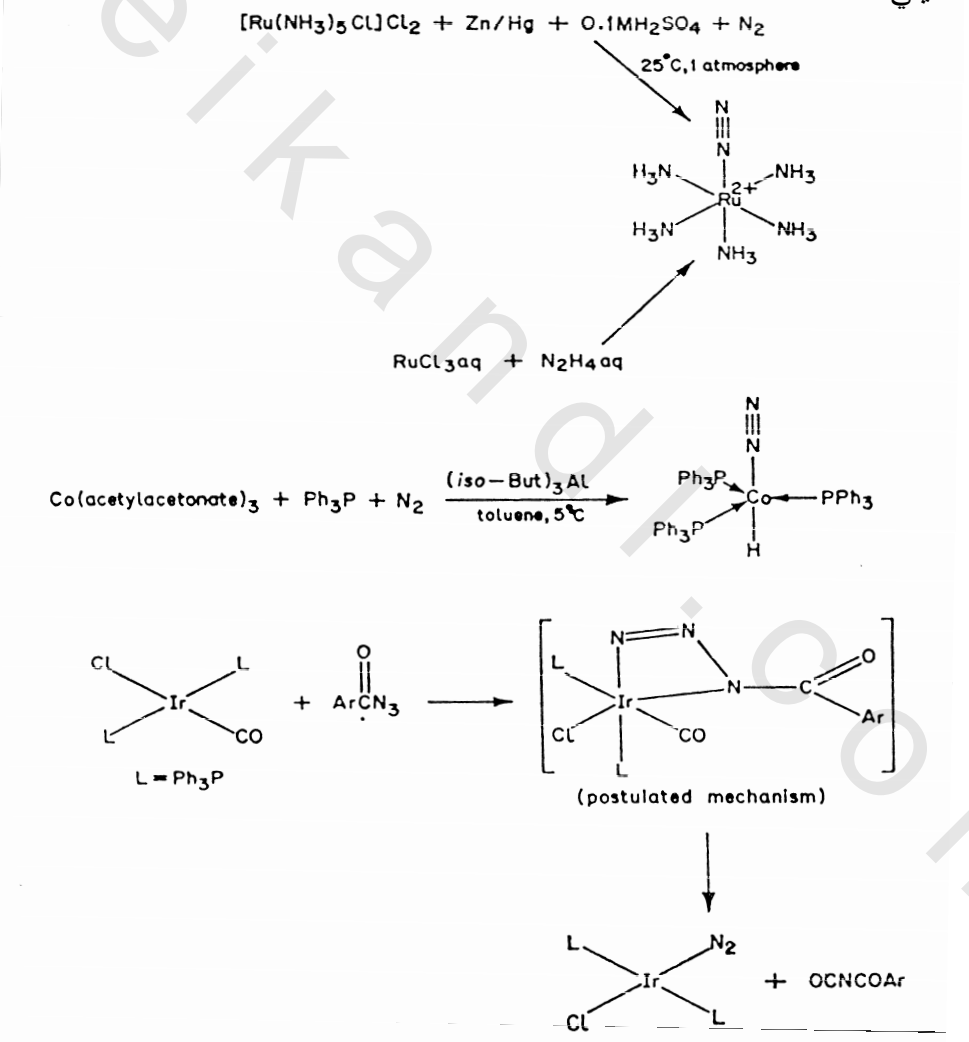
لقد عرف منذ وقت طويل بأن بكتريا معينة توجد في عقد نباتات الفـــصيلة البقلية أو القرنية تتفاعل مع النيتروجين الجزيئي مكونـــة نـــواتج نيتروجينيـــة، بضمنها الأمونيا، كما أن هناك عوامل بايولوجية أخرى تثبت الهيدروجين منها الخمائر.

ولقد كان الكيميائيون لعدة سنوات خلت في حيرة من أمـــر المقارنـــة بـــين تفاعلات الأنزيم في درجات حرارة المحيط هذه، والصعوبة البالغة فـــي جعـــل النيتروجين الجـــوي يخـــضع لتفـــاعلات كيميائيـــة تحـــت ظـــروف معتدلـــة في المعمل.

(أ) معقدات النيتروجين مع الفلزات الانتقالية:

إن النيتروجين هو الشبيه الإلكتروني لأول أوكسيد الكربون والأستيلين، وعليه فسوف يتوقع وعلى ضوء أساسيات التماثل بأن النيتروجين يمكن أن يعمل كليجاند مع الفلزات الانتقالية، متناسقاً إما بأسلوب خطي **M–N≡N** أو برابطة – باي.

وفي الحقيقة، فقد تم تحضير المعقدات الحاوية على الأنظمة **M–N≡N** الخطية بالابتداء؛ أما من النيتروجين الجزيئي، أو من مركبات نيتروجين، مثل ما يلي:



ويتضح من التراكيب البلورية للمعقدات، $(PPh_3)_3CoN_2H$ $[(NH_3)_5RuN_2]^{2+}$ 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^* اللارابطية الفارغة لذرة النيتروجين.

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

$$[(NH_3)_5RuN_2]^{2+} + [(NH_3)_5RuOH_2]^{2+} \rightleftharpoons [(NH_3)_5Ru–N\equiv N–Ru(NH_3)_5]^{4+} + H_2O$$

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.

$$H_3Co(PPH_3)_3 + N_2 \rightleftharpoons N_2HCo(PPh_3)_3 + H_2$$

(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:

$$(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2+EtMgBr+N_2 \xrightarrow[25°C]{\text{Ether}} NH_3(0{\cdot}7 \text{ mole per mole Ti})+ \text{other products.}$$

$$TiCl_4+K^+[t\text{-Butoxide}]^-+K_{metal}+N_2 \xrightarrow{\text{diglyme}} NH_3 \text{ (10–15\% yield based on titanium) and other products.}$$

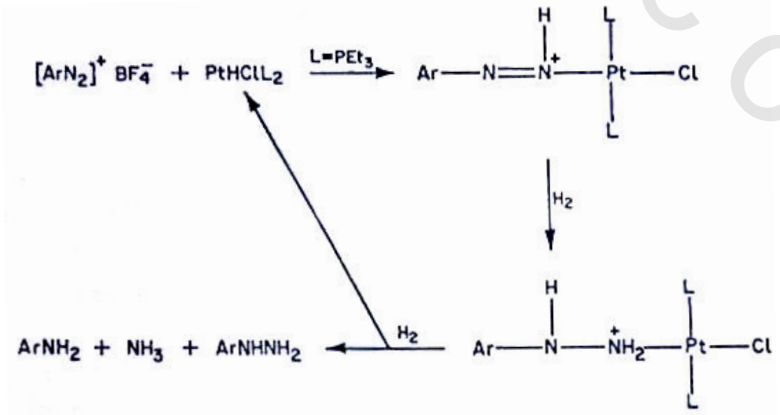
$$FeCl_3+EtMgBr+N_2 \longrightarrow NH_3 \text{ (trace quantities)}$$

إن نظام آخر لألكوكسيد تيتانيوم مستعملين نفثالينيد الصوديوم عاملاً مختزلا يؤدي إلى حصيلة **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 بابولوجية أو مختبرية، وهذه التفاعلات تقدم نماذج لميكانيكيات محتملة.

وكمثال على ذلك هو:



" الأسئلـــــة "

1- تكلم بإيجاز عن استخدام المركبات العضوية الفلزية كمحفزات.

2- وضح بالتفصيل الأيزوميرية في الأوليفينات بواسطة محاليل معقـدات الفلزات الانتقالية. مستعيناً بالمعادلات.

3- بين ما يحدث في تفاعل الأيزوميرية السريعة للمحلـول الأليلـي إلـى البرومينالدهايد بواسطة $HCO(CO)_4$.

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 البلاديوم **(II)**. مستعيناً بالمعادلات.

6- تكلم بالتفصيل عن ترايمرة البيوتادين والتفاعلات ذات العلاقة المحفـزة بواسطة بعض الباي – أليل.

7- اشرح تفاعلات الهيدروفورملة وتفاعلات الكربنلة ذات العلاقة. موضحًا الميكانيكيات المختلفة لشرح ذلك.

8- بين كيف يتم التحويل التحفيزي للأسيتلينات للأحماض الفاديبنـا غيـر المشبعة بوجود كاربونيل 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 التـي تحتـوي علـى ليجانـدات نيتروجين – عضوية.

* * *