

الباب السادس

ميكانيكية تفاعلات المركبات التناسقية

obeikandi.com

الباب السادس

ميكانيكية تفاعلات المركبات التناسقية

مما سبق يتبين لنا أنه على الرغم من بعض الغموض الذي يكتنف طبيعة الترابط الكيميائي في المركبات المعقدة والتوزيع الإلكتروني فيها، تعد تفاعلات التعويض التي أجريت على معقدات الفلزات الانتقالية من أكثر التفاعلات التي تمت دراستها من الناحيتين الحركية والميكانيكية . والمركبات التي تمت دراستها بصورة شاملة تقريباً هي المعقدات الثمانية السطوح .

إن الاستعاضة عن إحدى الليجاندا في مركب معقد معين بليجاندا أخرى قد تستغرق فترة زمنية تقدر بالفترة اللازمة لمزج المواد المتفاعلة . وتصنف المعقدات التي يحصل فيها التعويض بهذه السرعة بأنها معقدات فعالة.

ويتم بلوغ حالة الاتزان لهذه المعقدات بصورة سريعة وإن معدل سرعة هذه التفاعلات سريع جداً بحيث يصعب قياسه بوسائل القياس العادية . والمعقدات التي تحصل فيها تفاعلات التعويض بصورة بطيئة نسبياً تصنف بكونها خاملة.

ونظراً لكون تفاعلات المركبات الفعالة سريعة فإن حصولها لا يعتمد على التاريخ السابق للمذيب، لكن الأمر ليس كذلك بالنسبة لتفاعلات المركبات الخاملة . نشير هنا إلى ما ذكرنا سابقاً حول عدم الخلط أو المزج بين مصطلحي " مستقر و خامل " وكذلك بين مصطلحي " غير مستقر وفعال " ونشير أيضاً إن مصطلح

"خامل" يستعمل عموماً لأغراض مقارنة معدل سرعة التفاعلات الكيميائية .

معقدات المدار الداخلي الخاملة والفعالة

إستناداً إلى نظرية رابطة التكافؤ تستعمل المدارات الهجينة d^2sp^3 لتكوين المعقدات ذات المدار الداخلي . وبالنسبة لفلزات السلسلة الانتقالية الأولى فإن مدارات d المقصودة هي مدارات $3d$. والمداران المستغلان في تكوين المدارات الهجينة هما مداراً مجموعة $eg (dx^2-y^2, dz^2)$.

أما الكترولونات الفلز الانتقالي في هذه المعقدات فتشغل مجموعة مدارات t_2g وهي مدارات لا تشترك في تكوين روابط كيميائية . ولقد أشار تاوبه Taube إلى وجود علاقة مهمة بين التركيب الإلكتروني ومعدل سرعة التفاعلات الكيميائية لمعقدات المدار الداخلي .

ويعد المعقد فعالاً في حالة عدم إحتواء مدارات t_2g على الكترولونات أو إحتوائها على الكترولون واحد أو الكترولونين (t_2g^0, t_2g^1, t_2g^2) . وبعبارة أخرى إذا كانت مدارات t_2g جميعها شاغرة أو تحتوي على شاغر واحد أو شاغرين فإن معقد المدار الداخلي يعد فعالاً .

أما إذا كانت مدارات t_2g جميعها مشغولة بالكترولون واحد على الأقل فالمعقد يعد خاملاً . وبموجب هذا التصنيف تقع معقدات كاتأيونات الفلزات الانتقالية ذات التركيب الإلكتروني d^0, d^1, d^2 ضمن المعقدات الفعالة، أما المعقدات ذات التركيب الإلكتروني لمدارات $t_2g (d^3, d^4, d^5, d^6)$ فهي معقدات خاملة .

إستناداً إلى نظرية المدار الجزيئي التي تعطي لمعقد المدار الداخلي إسم معقد البرم المزدوج أو معقد البرم المنخفض، يعد المعقد فعالاً في حالتي

1 - كون مداراً g^e شاغرين .

2 - كون احد مدارات t_2g شاغراً، أي عندما لا تحتوي مدارات t_2g على الالكترونات أو تحتوي على الكترون واحد أو الكترونين .

ويعد المعقد خاملاً في حالتي :

(أ) كون مدارين eg شاغرين .

(ب) إحتواء جميع مدارات t_2g على الالكترونات إما بصورة جزئية أو بصورة مكتملة . وفي هذه الحالة تتخذ مدارات t_2g أحد الترتيبات الالكترونية $t_2g^3, t_2g^4, t_2g^5, t_2g^6$.

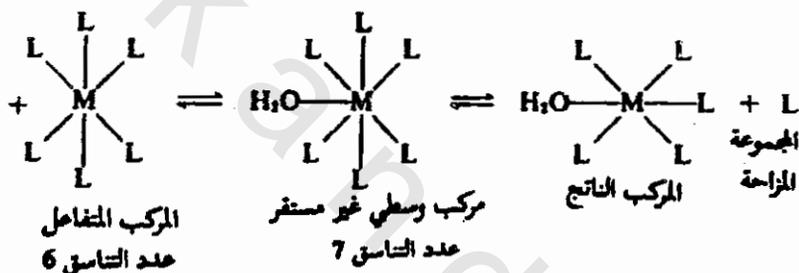
يلاحظ أن كلتا نظريتي رابطة التكافؤ والمدار الجزيئي تعطي نتائج متشابهة . تعد جميع معقدات المدار الخارجي أي المعقدات ذات الروابط الهجينة (Sp^3d^2) من المعقدات الفعالة .

وهكذا يعد المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ خاملاً (لأنه ذو مدار داخلي) والمعقد $[FeF_6]^{3-}$ فعالاً (لأنه ذو مدار خارجي) .

تتضح أهمية هذا التصنيف من التمييز الواضح بين معقد فعال وآخر حامل لنفس أيون الفلز في حالتي تأكسد مختلفتين . وسبق وذكرنا أن استقرارية المركب المعقد تزداد بازدياد حالة تأكسد ذرته المركزية. وباعتبار هذه الملاحظة يبدو من المستغرب وضع أيوني W^{3+} و Mo^{3+}

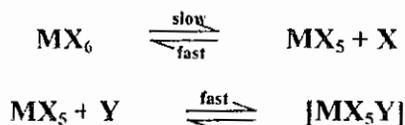
ضمن المعقدات الخاملة ووضع أيونات حالات التأكسد الأعلى
 W^{6+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} , W^{4+} , W^{5+} , ضمن المعقدات الفعالة .

ونجد أن هذا الغموض يزال إذا ما علمنا أن معدل سرعة تفاعل
 التعويض يعتمد على توفر مدار شاغر لاستقبال المجموعة المهاجمة ويتوفر
 هذا المدار في حالتي التأكسد الأعلى لهذين الايونين ، وتكوين حالة انتقال
 يزيد عدد التناسق فيها بمقدار 1.0 على عدد تناسق المركب المتفاعل
 (تفاعل S_N^2) ولا يعتمد على مغادرة المجموعة المتناسقة أولاً
 لكي يليها دخول المجموعة المهاجمة (تفاعل S_N^1) . توضح
 ميكانيكية S_N^2 بالتفاعل الآتي :



لاحظ توب Taube نقصاناً في معدل سرعة تفاعلات التحلل
 المائي وذلك بازدياد شحنة الايون المركزي على طول سلسلة ايونات
 AlF_6^{3-} و SiF_6^{2-} و PF_6^- و SF_6 . أدت هذه الملاحظة غلى
 اقتراح ميكانيكية S_N^1 لهذه التفاعلات .

وتتضمن هذه الميكانيكية عملية تحل أحادية الجزيئي (تمثل الخطوة
 المقررة لمعدل سرعة التفاعل) مؤدية إلى تكوين معقد وسطي أو حالة إنتقال
 ذات تناسق خماسي . يلي هذه الخطوة تفاعل سريع بين المعقد الوسيط
 والمجموعة المهاجمة . وهذه الميكانيكية موضحة في التفاعل الرمزي الآتي



يلاحظ في ميكانيكية S_N^2 أن الخطوة المقررة لمعدل سرعة التفاعل تتضمن تكوين مركب وسطي عدده التناسقي 7 . وعلى ضوء تصنيف توب لمعدقات المدار الداخلي وفق نظرية رابطة التكافؤ، يعد المدار الشاغر في t_{2g} ضرورياً لتكوين المركب الوسطي ذي عدد التناسق 7 .

وعلى ضوء نظرية المدار الجزيئي يعد المدار الشاغر في t_{2g} مداراً غير رابطي، وهو مستعد لتكوين الرابطة الإضافية في المركب الوسطي ذي عدد التناسق 7 . إن أي أيون فلز لا يتوفر فيه هذا المدار الشاغر لا يحبذ التفاعل وفق الميكانيكية S_N^2 .

إذا أريد له أن يتفاعل بهذه الميكانيكية وجب أن يوفر مداراً شاغراً في t_{2g} وذلك بترقية أحد الالكترونات إلى مدار نقيض للترابط، وحتى في هذه الحالة لا يحبذ، وفق اعتبارات الطاقة، تكوين المركب الوسطي ذي عدد التناسق 7، لأن هذه العملية تزيد عدد الالكترونات نقيضة للترابط وفي مثل هذه الحالات تفضل ميكانيكية S_N^1 لأنها تختزل عدد الالكترونات نقيضة للترابط .

طاقة استقرار المجال البلوري :-

Crystal field Stabilization energy :-

نعلم أن مدارات t_{2g} تشغلها الالكترونات قبل مداري e_g . ونعلم أن مدارات t_{2g} لا تواجه الليجاند مباشرة وإنما تتخذ اتجاهات تتحصر بين

الليجانندات . نتوقع للمجموعة النيوكليوفيلية المهاجمة أن تصل إلى أيون الفلز عبر إقترابها من بين مواقع الليجانندات .

وبهذا نتوقع للمجموعة المهاجمة أن تتأثر بالالكترونات الموجودة في t_{2g} . فإذا كانت مدارات t_{2g} ممثلة فإنها تتنافر مع الكترونات المجموعة المهاجمة مما يؤدي إلى ارتفاع طاقة التنشيط . وبهذا التأويل تعد مثل هذه المعقدات خاملة .

واكثر المعقدات خمولاً هي ذات التركيب الالكتروني d^6 ومن امثلتها ، $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ حيث أن جميع الالكترونات الستة مزدوجة في مدارات t_{2g} .

وإذا كان مدار واحد أو أكثر من مدارات t_{2g} مشغولاً بالكترون واحد، فعندها يكون ارتفاع طاقة التنشيط أقل مما عليه في الحالة الاولى لأن المجموعة المهاجمة تستطيع أن تقترب من أيون الفلز عبر مدار ذي كثافة الكترونية أقل .

وهكذا تعد المعقدات ذات التركيب الالكتروني d^0 ، d^1 ، d^2 فعالة وتحبذ ميكانيكية S_N^2 لأنها والحالة هذه تتطلب طاقة تنشيط منخفضة . ويمكن تقدير طاقة التنشيط لميكانيكية معينة وذلك من مقارنة إستقرار المجال البلوري (تكتب بالحروف الاولى CFSE) للمعقد المتفاعل وطاقة استقرار المجال البلوري للمركب الوسطي أو لحالة الانتقال، مفترضين تركيباً معيناً لها .

وهذا التركيب هو شكل الهرم المربعي للمركب الوسطي ذي عدد التناسق 5 (وفق ميكانيكية S_N^1 ، وشكل ثنائي الهرم الخمسي للمركب الوسطي ذي عدد التناسق 7 (وفق ميكانيكية S_N^2) .

إن إزالة إحدى الليجاندا من كرة تناسق مركب معقد ثماني السطوح لغرض تكوين مركب وسطي خماسي التناسق (هرم مربعي) لاشك سيؤثر على إنفصام مستويات طاقة مدارات d . فإذا صاحب هذا التحول خسارة كبيرة في إستقرارية المجال البلوري، فعندها نلزم طاقة تنشيط كبيرة لإنجازه ، وبذا يعد المعقد الثماني السطوح المتفاعل خاملاً $inert$.

أما إذا لم يصاحب هذا التحول أية خسارة أو خسارة قليلة في إستقرارية المجال البلوري، فالمركب المتفاعل يعد فعالاً $labile$.
تؤخذ نفس الاعتبارات في تقدير الفرق في طاقة إستقرارية المجال البلوري لتفاعل المركب الثماني السطوح من خلال تكوين مركب وسطي عدد التناسق فيه يساوي 7 .

ويرمز للخسارة بأشارة موجبة وللربح بأشارة سالبة . الخسارة في الطاقة تزيد من طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل، والربح في الطاقة يقلل من طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل .

إن حساب طاقة إستقرارية المجال البلوري لبنى مركبات أعداد التناسق المختلفة، يعتمد على معرفة مسبقة لكيفية إنفصام مستويات طاقة مدارات d . ونستطيع أن نحسب طاقة إستقرارية المجال البلوري لبنية ثماني السطوح .

ولقد وضحنا كيفية إنفصام مستويات طاقة مدارات d لأعداد التناسق المختلفة مبينين طاقاتها النسبية فقط . ولكي نستطيع حساب طاقة إستقرارية عدد التناسق 7,5 (وهما مهمان هنا) لا بد من معرفة طاقة كل مستوى من مستويات مدارات طاقة أولاً . وهذ الطاقات مبينة في الجدول التالي :

طاقة إستقرارية المجال البلوري لميكانيكية S_N^1

النظام	المجال القوي			المجال الضعيف		
	ثمانى السطوح	هرم مربعي	Ea	ثمانى السطوح	هرم مربعي	Ea
d^0	0 Dq	0 Dq	0 Dq	0 Dq	0 Dq	0 Dq
d^1	4	4.57	-0.57	4	4.57	-0.57
d^2	8	9.14	-1.14	8	9.14	-1.14
d^3	12	10.00	2.00	12	10.00	2.00
d^4	16	14.57	1.43	6	9.14	-3.14
d^5	20	19.14	0.86	0	0	0
d^6	24	20.00	4.00	4	4.57	-0.57
d^7	18	19.14	-1.14	8	9.14	-1.14
d^8	12	10.00	2.00	12	10.00	2.00
d^9	6	9.14	-3.14	6	9.14	-3.14
d^{10}	0	0	0	0	0	0

نستخلص مما سبق المعلومات الآتية :-

1 - إن معقدات d^3 ومعقدات البرم المنخفض d^6, d^8 هي الانظمة التي تتأثر كثيراً بتكوين حالة الانتقال لكلتا ميكانيكيتي S_N^1 و S_N^2 .
 وبتعبير آخر، إن هذه الانظمة تعاني خسارة كبيرة في طاقة إستقرارية المجال البلوري . وإذا ما نظرنا إلى عامل طاقة إستقرارية المجال البلوري فقط، فإن هذه الانظمة تتفاعل ببطء بكلتا ميكانيكيتي S_N^1, S_N^2 .

2 - المعقدات d^0 , d^1 , d^2 وكذلك معقدات d^5 ذات البرم العالي d^{10} لا تعاني خسارة في إستقرارية المجال البلوري بغض النظر عن نوع الميكانيكية المقترحة .

وبموجب هذا الاعتبار تعد هذه المعقدات فعالة **labile** . وهذا هو نفس الاستنتاج الذي نخرج به من تفسيرات نظرية رابطة التكافؤ . وإذا ما أردنا أن نفضل ميكانيكية معينة على الأخرى فإننا نختار ميكانيكية S_N^2 لأن مقدار الربح في طاقة إستقرارية المجال البلوري وفق ميكانيكية S_N^2 يعد أكبر مما عليه في ميكانيكية S_N^1 .

3 - تتفق نظرية المجال البلوري مع نظرية رابطة التكافؤ حول معدلات سرعة تفاعلات المعقدات ذات المدار الداخلي وهي d^3 , d^4 , d^5 , d^6 ومفاد هذا الاتفاق هو أن هذه المعقدات خاملة **inert** سواء بميكانيكية S_N^1 أم S_N^2 . وبالنسبة لنظرية المجال البلوري تقع فعالية هذه المعقدات للتفاعل بأي من الميكانيكيتين وفق التسلسل $d^6 > d^3 > d^4 > d^5$.

4 - بالنسبة للمعقدات ذات المدار الخارجي (أي ذات المجال البلوري الضعيف) للأنظمة d^3 الي d^{10} نتوقع لنظامي d^3 ، d^8 فقط أن يتفاعلا ببطئٍ بكلتا الميكانيكيتين . أما بقية الأنظمة وهي d^4 ، d^5 ، d^6 ، d^7 ، d^9 ، فإنها تتفاعل بسرعة .

5 - لا تتفق النظريتان حول فعالية معقدات d^8 ذات البرم العالي في تفاعلاتها بأي من الميكانيكيتين . فنظرية رابطة التكافؤ تضع هذه المعقدات في مستوى فعالية المعقدات ذات البرم العالي المذكورة في الملاحظة الرابعة أعلاه .

في حين إن نظرية المجال البلوري، تصنف هذه المعقدات بمستوى خمول inertness معقدات d^3 ، لأن كلا نظامي d^8 , d^3 يعاني نفس الخسارة في أستقرارية المجال البلوري وبكلتا الميكانيكيتين .

ويلاحظ أيضاً إن معقدات d^8 ذات البرم العالي من ناحية تتفاعل بمعدلات سرعة تفوق معدلات سرعة تفاعلات d^3 , d^6 ، ومن الناحية الأخرى تعد معدلات سرعة تفاعلاتها بطيئة إذا ما قورنت بمعدلات سرعة تفاعلات الأنظمة d^7 , d^9 , d^{10} . لم تستطع نظرية رابطة التكافؤ ان تجري مثل هذه المقارنات بين هذه الأنظمة .

وحيث تتفق النظريتان في تخميناتهما تأتي النتائج التجريبية منسجمة مع هذه التخمينات . والاتفاق بينهما جيد حول تخمين التفاعلات السريعة للمعقدات المحتوية على مدار شاغر واحد على الأقل من مدارات d الداخلية . غير أن هذا الاتفاق يبنى على أسباب مختلفة .

فنظرية رابطة التكافؤ تحبذ والحالة هذه ميكانيكية S_N^2 من خلال توفر المدار الشاغر الذي يسهل تكوين رابطة تساهمية جديدة، أو بعبارة أخرى، يسهل تكوين المركب الوسطي ذي التناسق السباعي . أما نظرية المجال البلوري فيعرف عنها أنها لا تعترف بالترابط التساهمي أو بتوفر مدار شاغر .

وهذه النظرية تبني جميع توقعاتها حول إمكانية تكوين مركب وسطي خماسي التناسق (ميكانيكية S_N^1) أو سباعي التناسق (ميكانيكية S_N^2) دون خسارة أو نقصان في طاقة إستقرارية المجال البلوري .

وبتعبير آخر، إن نظرية المجال البلوري لا تهتم بنوع الميكانيكية قدر إهتمامها بالحفاظ على زيادة إستقرارية المجال البلوري في المركب الوسطي الناتج . وشرط توفر المدار الشاغر ليس ملزماً على الدوام لحصول التفاعل وفق ميكانيكية S_N^2 .

نستنتج مما تقدم، أن نظرية المجال البلوري لا تعيد نفسها في تخمين معدل سرعة التفاعل بميكانيكية معينة . وثمة ميزة أخرى تفضلها على نظرية رابطة التكافؤ كونها قادرة، من خلال تصنيف معين، على إجراء مقارنات حول معدلات سرعة التفاعلات ليس باستطاعة نظرية رابطة التكافؤ إجراؤها .

وترى أن طاقة المجال البلوري لا تشكل إلا جزءاً صغيراً فقط من طاقة الأنظمة التي ذكرت أعلاه . وان طاقة المجال البلوري تسهم بجزء صغير فقط من طاقة التنشيط . وهناك عوامل أخرى كثيرة تسهم بطاقة التنشيط ومنها

- (أ) تجاذب فلز - ليجاند (قوة الرابطة فلز - ليجاند)
- (ب) تنافر ليجاند - ليجاند
- (ج) شحنة الايون المركزي
- (د) حجم الايون المركزي
- (هـ) شحنة طبيعية الليجاند المراد إزاحتها
- (و) شحنة وطبيعة الليجاند المهاجمة (المجموعة النيوكليوفيلية)

ولابد أن نقول أيضاً أن تخمينات نظرية المجال البلوري ونظرية رابطة التكافؤ تشمل معدلات السرعة النسبية (وليس المطلقة)

لتفاعل المعقدات ذات الأعداد المختلفة من الكترونات d . إن معدل السرعة المطلق يقدر بمجمل التغيرات التي تحصل في العوامل المذكورة أعلاه .

تأثير العوامل الكهروستاتيكية على معدل سرعة التفاعلات :-

ولكي نبعث تأثيرات عامل المجال البلوري نختار نظاماً تكون مدارات d فيه شاغرة كلياً أو ممتلئة كلياً . والعوامل الكهروستاتيكية ذات الأهمية هي شحنة وحجم الايون المركزي وشحنة وحجم الليجاند المهاجمة والليجاند المغادرة . نورد بشأن هذه العوامل الملاحظات الآتية :

1- تزداد فرصة حصول تفاعل التعويض بنوع من ميكانيكية S_N^1 إما بانخفاض شحنة وازدياد حجم

الايون المركزي أو المجموعة المغادرة (المراد استبدالها بالمجموعة المهاجمة) .

فعلى سبيل المثال، يحصل استبدال إحدى جزيئات الماء من المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ أسرع من استبدال جزيئة الماء من المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ، ويحصل استبدال أيون الهاليد من المعقد $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ أسرع من استبداله من المعقد $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$.

2- تزداد فرصة حصول تفاعل التعويض بنوع من ميكانيكية S_N^2 وذلك بنقصان حجم وازدياد شحنة المجموعة المهاجمة . إن مجموعة مهاجمة بهذه المواصفات تستطيع بسهولة أن تصل إلى الايون المركزي وتكون معه رابطة تساهمية أو مركباً وسطياً سباعي التناسق .

وإذا ما أردنا أن نقارن كفاءة أيونات الهاليد بمثابة ليجاندات نيوكليو فيلية مهاجمة لتفاعل يحصل بميكانيكية S_N^2 ، لا بد أن نكتب التسلسل الآتي $I^- > F^- > Cl^- > Br^-$.

3- لأزدياد شحنة الايون المركزي تأثيرات متضاربة على ميكانيكية S_N^2 . إن إزدياد هذه الشحنة يجعل كسر رابطة فلز - ليجاند مغادرة صعباً، لكنه يجعل تكوين رابطة فلز - ليجاند مهاجمة أسهل.

محصلة تأثير هذه العاملين المتضاربين تعتمد على الاسهام النسبي لكلا العاملين. إن عامل إزدياد شحنة الايون المركزي يخمن أفضلية ميكانيكية S_N^2 على ميكانيكية S_N^1 .

4- تزداد فرصة حصول تفاعل التعويض بميكانيكية S_N^2 بازدياد شحنة وحجم الايون المركزي.

5- تميل تفاعلات التعويض بكلتا ميكانيكيتي S_N^1 , S_N^2 للحصول بصورة سريعة وذلك بانخفاض شحنة المجموعة المغادرة وازدياد حجمها. تتضاعل فرصة S_N^1 حين تكون شحنة المجموعة المغادرة عالية وحجمها صغيراً جداً.

وبهذا التأثير تزداد فرصة ميكانيكية S_N^2 . وكذلك تتضاعل فرصة ميكانيكية S_N^2 حين تكون المجموعة المغادرة كبيرة الحجم (تحول دون تسهيل مهمة إتصال المجموعة المهاجمة بسبب الاعاقة الفراغية). وبهذا التأثير تزداد فرصة ميكانيكية S_N^1 .

6- تلعب الليجاندات الأخرى المتصلة بالايون المركزي دوراً مهماً في تفضيل ميكانيكية معينة على ميكانيكية أخرى. فعندما تكون هذه

الليكاندات كبيرة الحجم جداً، يلعب عامل الإعاقة الفراغية المسبب عنها دوراً في توجيه التفاعل .

إن الشحنة السالبة لهذه الليجاندا ت تلعب أيضاً دوراً مهماً في توجيه التفاعل . وهكذا فبأزيد الشحنة السالبة لهذه الليجاندا ت تفضل ميكانيكية S_N^1 . أما ميكانيكية S_N^2 فيتضاءل احتمال حصولها بسبب تنافر شحنة هذه الليجاندا ت مع الشحنة السالبة للمجموعة المهاجمة .

إن الملاحظات التي ذكرت إلى هذا الحد تمثل تخمينات مفرطة في البساطة لموضوع هو في الواقع شائك وصعب جداً . لم تأخذ هذه التخمينات بنظر الاعتبار تأثير الترابط π . يمكن لليجاندا ت غير مشبعة (تحتوي على الترابط π) أن تكون أكثر فاعلية في إزاحة المجموعة المغادرة لأنها تزيد من قوة الترابط في المركب الوسطي .

وإذا كانت الليجاندا ت غير المشبعة هي الليجاندا ت المراد إزاحتها يصبح من الصعب لليجاندا ت أخرى أن تحل محلها . وثمة تنويه أخير هو أن التخمينات التي أجريت أعلاه مبنية أساساً على تصورات كهروستاتيكية لا يسرى مفعولها حين يتصف المركب المتفاعل بدرجة أو بأخرى من الترابط التساهمي .

ميكانيكية تفاعلات التعويض :

Mechanisms of Substitution Reactions :

إن أكثر المعقدات التي درست هي المعقدات الثمانية السطوح لأيوني Cr^{3+} , Co^{3+} . وسبب ذلك بالدرجة الأولى هو أن معقدات هذين الأيونين على درجة من الخمول **Inertness** تسمح بإجراء قياسات تؤدي إلى معرفة

معدل سرعة التفاعل كما تؤدي أيضاً إلى اقتراح ميكانيكية معينة وتفضيلها على ميكانيكية أخرى .

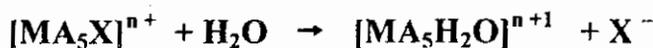
أما المعقدات الفعالة **labile** فلا تمكننا بالسهولة المطلوبة في اتخاذ قرار حول الميكانيكية المفضلة، ذلك لأن تفاعلاتها سريعة جداً ويصعب دراستها بوسائل القياسات الاعتيادية .

ومن الأسباب الأخرى التي دعت إلى دراسة معقدات هذين الايونين هو أن مركباتهما كثيرة جداً ومتنوعة ويسهل تحضيرها . ولقد درست أيضاً مركبات الفلزات الأخرى الموجودة في طائفتي هذين الفلزين .

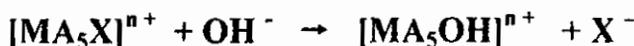
وتصنف تفاعلات التعويض لسهولة الدراسة إلى عدد من الأنواع، ويتضمن هذا الباب دراسة بعض هذه التفاعلات للمركبات الثمانية السطوح وكذلك دراسة تفاعل تأكسد إختزال وتفاعلات التعويض للمركبات ذات الشكل المربعي المستوي .

التحلل المائي في الوسط الحامضي :-

تتضمن هذه التفاعلات إستبدال إحدى الليجانندات المتناسقة بواسطة جزيئة ماء ولهذا السبب يطلق على هذه التفاعلات إسم " التميؤ aquation " .



ويستعمل مصطلح " التحلل المائي " أيضاً لتفاعل من نوع



ولغرض التمييز بين التفاعلين يطلق على الأول اسم " التحلل المائي في الوسط الحامضي " ويطلق على الثاني اسم " التحلل المائي في الوسط القاعدي " .

تخضع تفاعلات التحلل المائي في الوسط الحامضي لحركية من الدرجة الأولى، لأن معدل سرعة التفاعل يعتمد على تركيز المركب المتفاعل وأن تركيز المذيب لا يطرأ عليه تغير محسوس . وهذه الملاحظات لا تعني بالضرورة حصول التفاعل بميكانيكية S_N^1 ، إذ يمكن للتفاعل أن يخضع لحركية من الدرجة الأولى حتى وإن كان ثنائي الجزيئي **bimolecular** ينضم شمول جزيئة الماء .

ومع ذلك، يمكن التوصل إلى الميكانيكية المناسبة من خلال معرفة التغيرات التي تطرأ على ثابت معدل سرعة التفاعل نتيجة تغيير بعض خصائص المركب المتفاعل . ولقد لوحظ أن معدل سرعة تفاعل المعقدين **trans-[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺, Cis-[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺** .

ويمكن تعليل هذا الفرق على أساس محصلة الشحنة على المركب المتفاعل . ان المركب **[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺** يعاني إستبدال أيوني الكلوريد بخطوتين، وعلى اساس محصلة الشحنة على المركب يعد معدل سرعة الخطوة الثانية أبطأ من الخطوة الأولى .

ونجد أنه كلما كانت محصلة الشحنة الموجبة كبيرة تزداد صعوبة إزاحة أيون الكلوريد ذي الشحنة السالبة . وعلى اساس ميكانيكية S_N^1 يحصل إستبدال أيوني الكلوريد من المعقد **[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺** بخطوتين .

كما إن انخفاض معدل سرعة إستبدال أيون Cl^- الثاني بسبب إزداد محصلة الشحنة الموجبة على المعقد، يؤيد أن الخطوة المهمة في الميكانيكية

هي كسر رابطة فلز - ليجاند مغادرة . وهذا الاستنتاج يؤيد ميكانيكية S_N^1 المقترحة .

ولو كانت الميكانيكية المقترحة هي ميكانيكية S_N^2 لكان معدل سرعة إستبدال أيون Cl^- الثاني سريعاً مقارنة بمعدل سرعة أيون Cl^- الاول، لأن أزيد الشحنة الموجبة على المعقد يحدب إقتراب المجموعة النيوكليوفيلية من أيون الفلز .

كما إن إستبدال جزيئات الامونيا في معقدات الكوبلت الامينية بواسطة ليجاندات كيليتية مثل **dien, trine, en** وغيرها، يؤدي إلى انخفاض معدل سرعة التفاعلات، ولكن ليس بنفس درجة انخفاض معدلات السرعة التي تحدثها محصلة الشحنة الموجبة على المعقدات . لاحظ على سبيل المثال، معدلات السرعة كما بالجدول التالي :

المعقد المتفاعل مع H_2O	ثابت معدل السرعة
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	$6.7 \times 10^{-6} Sec^{-1}$
$Cis-[Co(en)_2NH_3Cl]^{2+}$	$1.4 \times 10^{-6} Sec^{-1}$
$Cis-[Co(trien)NH_3Cl]^{2+}$	$0.67 \times 10^{-6} Sec^{-1}$
$[Co(en)(dien)Cl]^{2+}$	$0.52 \times 10^{-6} Sec^{-1}$
$[Co(tetraen)Cl]^{2+}$	$0.25 \times 10^{-6} Sec^{-1}$

إن تأويلات التأثير الكيليتي ليست سهلة، وهي تؤدي إلى استنتاجات مختلفة . يتوقع أن التأثير الكيليتي يقصر طول رابطة Co-N ويضع مزيداً من الكثافة الالكترونية على الكوبلت مقارنة بالكثافة الالكترونية التي تضعها جزيئات الامونيا .

وهذا التأثير بمفرده يجب أن يزيد من معدل سرعة التفاعل خلافاً لما أظهرته التجربة . إذن لا بد من وجود عامل آخر يلعب دوراً أهم . يفترض أن حالة الانتقال أو المركب الوسيطى يكتسب درجة معينة من الاستقرارية بواسطة التمزوب **Solvation** .

لكن ذوبانية المركب الوسيطى المحتوي على حلقات كيليتية تكون ذات كفاءة منخفضة بسبب كبر حجم الحلقات الكيليتية . ومع ذلك، أن فروق معدلات السرعة هي أكبر كثيراً مما يتوقع على أساس اختلاف التمزوب، ما لم تكن اختلافات التمزوب ذات صفة إنتقائية كبيرة .

وهكذا فإن مجموعات الالكيل تستطيع أن تعيق الترابط الهيدروجيني بين ذرات النيتروجين والمذيب . ولذلك فاختلاف معدلات السرعة ربما يكون كبيراً بما يكفي لاقتراح قيام المذيب بالمساعدة على إزاحة أيون CF_3 وذلك بواسطة الاتحاد المباشر مع أيون الكوبلست وان التمزوب يتضاءل بوجود مجموعات الالكيل .

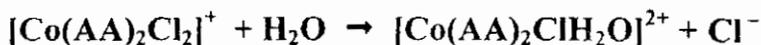
وهذه الميكانيكية التي تتضمن جزيئات المذيب تقع في مكان ما بين ميكانيكيتي S_N^1 و S_N^2 . غير أننا يمكن أن نطلق عليها اسم ميكانيكية S_N^1 إذا ما كان كسر الرابطة فلز - ليجاند مغادرة أكثر أهمية من تكوين رابطة فلز - جزيئة مذيب . وفيما يلي جدول به معدلات السرعة لبعض المعقدات كما يلي :

المعقد المتفاعل مع H ₂ O	ثابت معدل السرعة
Cis-[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺	سريع جداً
Cis-[Co(en) ₂ Cl ₂] ⁺	2.5 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹
Cis-[Co(trine Cl ₂) ⁺	1.5 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹
trans-[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺	18 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹
trans-[Co(en)(NH ₃) ₂ Cl ₂] ⁺	2.3 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹
trans-[Co(en) ₂ Cl ₂] ⁺	0.32 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹

يؤدي تعويض مجموعة مثل على ذرة نيتروجين مجموعة en إلى خفض معدل سرعة تفاعل المركب $Co(AA)_2Cl_2^+$ قليلاً . وسبب ذلك هو قلة كفاءة مذوبة المركب الوسطي . أما التعويض على ذرات كربون مجموعة en وغيرها من الليجانادات الكيليتية أو تعويض مجموعات ضخمة على ذرة النيتروجين فيؤدي إلى زيادة معدل سرعة التفاعل .

وهذه الملاحظة الأخيرة تدعم بشدة ميكانيكية S_N^1 ، وذلك لأن هذا التعويض يزيد من شدة الإعاقة الفراغية تكسر فلز - ليجاند مغادرة . ويتكون المركب الوسطي الخماسي التناسق، وبذلك يزداد معدل سرعة التفاعل .

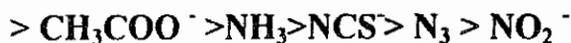
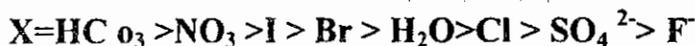
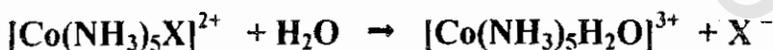
وتحت هذه الظروف تستبعد ميكانيكية S_N^2 لأن المركب الوسطي السباعي التناسق يزيد من شدة الإعاقة الفراغية . كمثال على هذه الاستنتاجات نصور عملية الاستعاضة عن احد أيوني الكلوريد في المركب $[Co(AA)_2Cl_2]^+$ بميكانيكية S_N^1 .



حيث AA تمثل ليجانداً ثنائية السن . لوحظت معدلات السرعة الآتية التي رافقت التغيرات التي تحصل في طبيعة الليجاند AA .

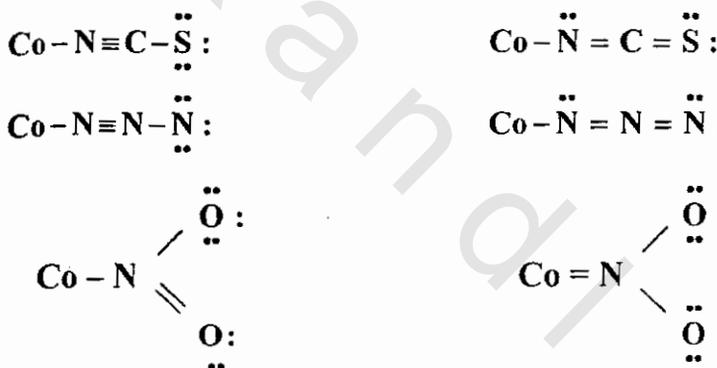
اللجاند الثنائية السن	رمز اللجاند	ثابت معدل السرعة
1-NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	en	3.2 × 10 ⁻⁵ Sec ⁻¹
2-NH ₂ -CH ₂ -CH-NH ₂ CH ₃	pn	6.2 × 10 ⁻⁵ Sec ⁻¹
3-NH ₂ -CH-CH-NH ₂ CH ₃ CH ₃	bn	15 × 10 ⁻⁵ Sec ⁻¹
4-NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH CH ₃	meen	1.7 × 10 ⁻⁵ Sec ⁻¹
5-NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH C ₂ H ₅	en	6.0 × 10 ⁻⁵ Sec ⁻¹

ولاشك أن معدل سرعة التفاعل يعتمد على طبيعة المجموعة المغادرة . ولوحظ في سلسلة المركبات [Co(NH₃)₅X]²⁺ ، بتغيير المجموعة X المغادرة، التسلسل الآتي لنقصان معدل سرعة التفاعل



وهذا التسلسل يتماشى مع تسلسل ازدياد ثابت الاستقرارية للمركبات المتفاعلة المحتوية على هذه الليجانندات . جاءت النتائج التجريبية منسجمة إلى حد كبير مع ميكانيكية S_N^1 . ويمكن القول أيضاً أن تسلسل فعالية الليجانندات المغادرة المذكورة أعلاه يتماشى بصورة تقريبية مع تسلسل قاعدية هذه الليجانندات .

ومع ذلك، أن بعض الليجانندات المغادرة مثل NO_2^- , N_3^- , NCS^- تعطي معدلات سرعة منخفضة لا يمكن تخمينها على أساس قاعديتها . إن هذه الليجانندات تضيف على المركب المتفاعل إستقرارية إضافية بسبب تراكيب الرنين الآتية التي تزيد من قوة الرابطة $Co-N$.

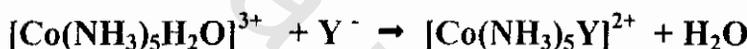


التحلل المائي في الوسط القاعدي : Base hydrolysis :-

تسمى إزاحة إحدى الليجانندات من كرة التناسق لمركب معقد بواسطة أيون الهيدروكسيل بعملية التحلل المائي القاعدي . وبالنسبة لمعقدات الكوبلت ذات الصبغة $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ أو $[Co(en)_2X_2]^+$ يعد التحلل المائي القاعدي أسرع كثيراً من التحلل الحامضي، وأن النفاعل يخضع لحركية من الدرجة الثانية .

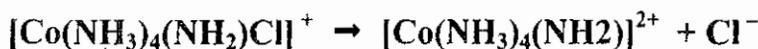
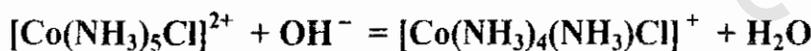
ونجد أن هذا التفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة للمركب المتفاعل، ومن الدرجة الأولى بالنسبة لأيون OH^- . وحقيقة كون التفاعل من الدرجة الثانية تفترض أنه ثنائي الجزيئي **bimolecular** ومع ذلك، لم يتسن إثبات ذلك وبينت دراسة المتغيرات، كذلك التي درست لتفاعلات التحلل المائي الحامضي .

غير أن النتائج تلقي شكاً على ميكانيكية S_N^2 . إن جميع الليجانندات المهاجمة، باستثناء OH^- ، لا تستطيع أن تتحد مباشرة مع الأيون المركزي في المحلول المائي ما لم يسبق ذلك الهجوم أو الاتحاد تكون معقد مائي أولاً :



ويبدو أن لأيون OH^- خواص فريدة تفوق قابلية بقية الليجانندات المهاجمة الأخرى، وتتمثل هذه القابلية في تفاعله السريع في المحلول المائي .

وتتضمن الميكانيكية المقترحة لتفاعل التحلل المائي القاعدي الخطوات الآتية :



حيث تتضمن الخطوة الأولى إزاحة أحد البروتونات (من NH_3) بواسطة OH^- في تفاعل سريع هو تفاعل حامض - قاعدة . تؤدي

الخطوة الأولى إلى تكون معقد ذي شحنة أقل . تتضمن الخطوة الثانية فقدت أيون Cl^- .

وتعد هذه الخطوة هي المحددة لمعدل سرعة التفاعل، رغم أن أيون الكلوريد يفقد فيها أسرع من فقدانه من قبل المركب الأصلي المتفاعل وذلك بسبب تفاعل OH^- السريع جداً مع المركب الأصلي . أو يمكن القول بأن المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{NH}_2\text{Cl}]^+$ هو أكثر فعالية *labile* من المركب الأصلي .

والخطوة الثالثة والأخيرة هي خطوة سريعة نسبياً تتضمن قيام جزيئة H_2O يوهب أحد بروتوناتها إلى مجموعة NH_2 . وحصيلة هذه الخطوة دخول أيون OH^- إلى كرة التناسق . يلاحظ أن المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]^+$ يمثل القاعدة المرادفة للحامض $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

يطلق على هذه الميكانيكية اسم ميكانيكية $\text{S}_\text{N}^1\text{CB}$ والحرفان CB يشيران إلى القاعدة المرادفة *Conjugate base* . ولكي يكون التفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة لأيون OH^- يجب على الخطوة الأولى أن تحصل ولو إلى مدى قليل، أي يجب أن تمثل حالة توازن . قانون معدل السرعة هو :

$$\text{Rate} = K [\text{معقد}] \quad (\text{معدل السرعة})$$

يمكننا أن نبين وبسهولة أن هذا القانون ينسجم مع ميكانيكية $\text{S}_\text{N}^1\text{CB}$ شرط أن تمثل الخطوة الأولى حالة توازن . لدينا من الخطوة الأولى .

$$K_h = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}^+]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2^+][\text{OH}^-]}$$

حيث K_h هو ثابت التحلل المائي ويساوي K_a/K_w حيث K_a هو ثابت التحلل الحامضي لمجموعة NH_3 .



$$Rate = K[Co(NH_3)_4 NH_2 Cl^+]$$

$$Rate = K' K_a/K_w [Co(NH_3)_5 Cl^{2+}][OH^-]$$

وبدمج جميع الكميات الثابتة في كمية واحدة وهي ثابت معدل سرعة التفاعل k نحصل على قانون المعدل الآتي

$$Rate = K [Co(NH_3)_5 Cl^{2+}][OH^-]$$

أو بصورة عامة :

ولكي يسهل تخمين حصول ميكانيكية S_N^1CB يجب على المركب

المتفاعل أن يحتوي على بروتون ذي درجة معتدلة من الحامضية لكي يستطيع أن يهب هذا البروتون إلى أيون OH^- في الخطوة الأولى، ويسهل بذلك تكوين القاعدة المرادفة .

وفي حالة عدم احتواء المركب الأصلي المتفاعل على بروتون حامضي يصبح تفاعل OH^- معه بطيئاً وعندها لا يعتمد معدل السرعة على تركيز OH^- . وهذا ما وجد فعلاً في عملية التحلل المائي القاعدي للمركبين $trans-[Co(Py)_4Cl_2]^+$, $[Co(CN)_5Br]^{3-}$

وعلى نسق ما جرى في تفاعلات التحلل المائي الحامضي، يمكننا إجراء بعض المقارنات حول معدلات سرعة تفاعل بعض المعقدات . يلاحظ أن ثابت معدل سرعة التحلل المائي القاعدي الملاحظ تجريبياً هو $K K_a/K_w$ ، حيث k هو ثابت معدل سرعة تحلل القاعدة المرادفة .

و K_a هو ثابت التحلل الحامضي لأطلاق البروتون من قبل الامونيا أو المجموعات القادرة على وهب البروتون المتصلة بأيون سرعة التحلل المائي القاعدي دالة لمتغيرين وهما k ، K_a ، بحيث أن أي تبدل في أحد هذين المتغيريين أو كليهما يؤثر في معدل سرعة التحلل المائي القاعدي . لاحظ على سبيل المثال، ثابت معدل السرعة

ثابت معدل السرعة

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$0.85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$	$85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$

إن محصلة الشحنة على المعقدين تؤيد أن المركب الثاني يتحلل مائياً في الوسط القاعدي أسرع من المركب الأول . كما أن ازدياد الكيليتية يؤدي إلى إزدياد قيمة K_a وهذا بدوره يؤدي إلى ازدياد معدل سرعة التحلل المائي القاعدي . وثمة مثال آخر على أهمية التأثير الكيليتي في ازدياد معدل سرعة التحلل المائي لاحظ بيانات المعدل المعطاة أدناه .

	ثابت معدل السرعة
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$0.85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$\text{Cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$	$0.85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$\text{Cis-}[\text{Co}(\text{trine})\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$	$0.85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$\text{Cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$	$0.85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$\text{Cis-}[\text{Co}(\text{trine})\text{Cl}_2]^+$	$0.85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$

لاحظ أيضاً معدلات السرعة الآتية :

ثابت معدل السرعة	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$	$1.2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$0.85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	$7.5 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$	$23 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$

يفسر ازدياد معدل السرعة بازدياد قاعدية المجموعة المغادرة، فأيون الايوديد كمجموعة مغادرة أسرع تحللاً من جسم المعقد من ايونات الهاليد الاخرى .

وإذا افترضنا في المعقدات السابقة حصول ميكانيكية $\text{S}_\text{N}^1\text{CB}$ وذلك بسبب إحتواء المعقدات المتفاعلة على بروتون حامضي يسهل تكوين القاعدة المرادفة كما $\text{S}_\text{N}^1\text{CB}$ لعدم إحتواء هذا المعقد على بروتون حامضي . ولقد وجد فعلاً أن هذا المعقد يخضع لميكانيكية S_N^2 وتفاعله ثنائي الجزيئي يتضمن جزيئة المعقد نفسه وأيون OH^- .

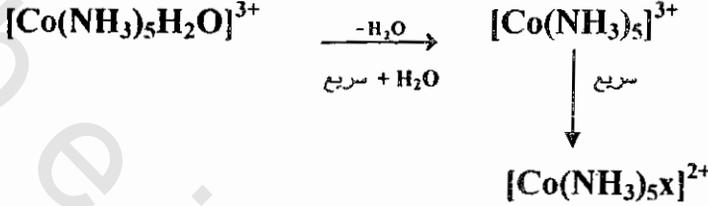
تفاعلات التعويض عن جزيئة الماء المتناسقة :-

لاحظنا في تفاعلات التحلل المائي الحامضي دخول جزيئة ماء إلى كرة التناسق عن طريق إزاحة إحدى الليجانندات المتناسقة . والتفاعلات التي ندرسها في هذا الجزء تتضمن إزاحة جزيئة ماء متناسقة بواسطة ليجاند أخرى .

وهذه التفاعلات هي بعكس تفاعلات التحلل المائي الحامضي . دلت الدراسات الحركية أن هذه التفاعلات من الدرجة الثانية، حيث أن معدل سرعة التفاعل يعتمد على تركيز المجموعة المهاجمة كما يلي :



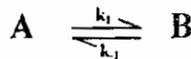
إلا أننا لا نستطيع من هذه الملاحظات فقط أن نجزم بأن التفاعل ثنائي الجزيئي . إذ يمكن أن يكون احادي الجزيئي ويخضع لحركية من الدرجة الثانية



وفي الميكانيكية الأخيرة يحصل نوع من التوازن بين المعقد المائي والمعقد الوسطي الخماسي التناسق . إن المجموعة المهاجمة X في هذه الميكانيكية تتسابق مع جزيئة الماء كمذيب للإتصال بالمعقد الوسطي .

وفي هذه الحالة يعتمد معدل التفاعل على X^- في حالة وجود X^- بتركيز كبير . وعند هذا لتركيز الكبير يكون معدل تكوين المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ مساوياً لمعدل تكوين المركب الوسطي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ وكذلك يساوي معدل تبادل الماء بين المعقد الابتدائي والمذيب .

وإذا رمزنا للمعقد الابتدائي بالرمز A وللمعقد الوسطي بالرمز B وللمجموعة بالرمز C وللمركب الناتج من التفاعل بالرمز D، يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل المذكورة أعلاه كما يأتي



يعطي معدل تكون B بواسطة المعادلة

$$D[B]/dt = K_1 [A] - K_2 [B] - K_3 [C][B]$$

نفترض تقريب الحالة المستمرة وبموجب هذا الافتراض يعد
الفصيل B هو المركب الوسطي النشط وأن تركيزه خلال التفاعل صغير
ويبقى ثابتاً، بحيث يمكن إفتراض $d[B]/dt = 0$. وبهذا التقريب نتخذ
المعادلة الاخيرة الصيغة :

$$[B] = K_1[A]/K_2 + K_3 [C]$$

معدل سرعة تكون الناتج النهائي D يعطي بواسطة المعادلة :

$$Dd[D]/dt = K_3 [B][C]$$

وبالتعويض عن (B) في المعادلة الاخيرة نحصل على :

$$d[D]/dt = K_1 K_3 [A][C]/K_2 + K_3[C]$$

نحصل من هذه المعادلة على حالتين حديتين . الحالة الحدية
الأولى عندما $K_2 > K_3[C]$ ، وهنا تؤول المعادلة إلى

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{K_1 K_3}{K_2} [A] [C]$$

ويتحقق عند هذا الشرط حركية من الدرجة الثانية، تبين إعتقاد معدل
السرعة على كل من المركب المتفاعل الابتدائي والمجموعة المهاجمة .
الحالة الحدية الثانية عندما $K_3[C] > K_2$ ، وهنا تؤول المعادلة إلى :

$$d[D]/dt = K_1 [A]$$

وعند هذا الشرط تتحقق حركية من الدرجة الأولى ممثلة بميكانيكية
 S_N1 ، لا يعتمد معدل السرعة فيها على تركيز المجموعة المهاجمة . وعند

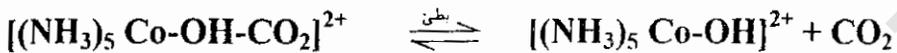
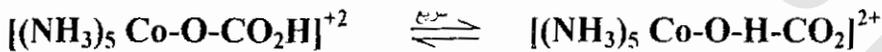
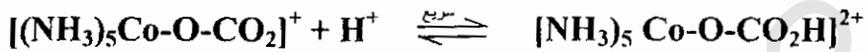
هذا الشرط أيضاً يصبح K_1 مساوياً إلى ثابت معدل سرعة التحلل المائي للمعقد .

على الرغم من أن الحالة الحديدية الثانية تحبذ ميكانيكية S^{NI} ، إلا أن محاولات إخضاع هذه التفاعلات على الدوام لهذه الميكانيكية لم تنجح وذلك بسبب التعقيدات الناجمة عن كون كل من المركب المتفاعل والمجموعة المهاجمة مشحون وكلاهما حساس للبيئة التي يوجد فيها .

وبتعبير آخر ، إذا أريد للتفاعل أن يكون من الدرجة الأولى وجب استعمال تركيز عال للمجموعة المهاجمة X^- أو استعمال تركيز إجمالي عال . إن هذه التغييرات تسبب تغيرات في معاملات الفعالية خلال سير التفاعل تسهل السيطرة وتؤثر بدورها في ميكانيكية التفاعل .

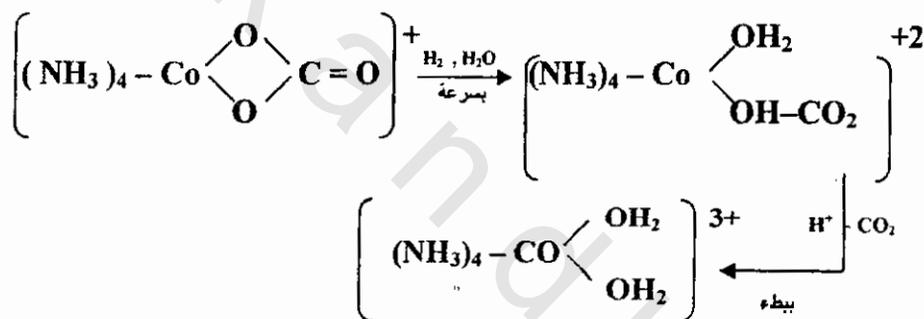
تفاعلات التعويض بدون كسر رابطة فلز – ليجاند :

يمكن في المحلول الحامضي تحويل معقد الكربونات $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ إلى المعقد المائي $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ أو تحويل المعقد $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ إلى $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ دون أن تكسر رابطة $Co-O$. يتضمن التفاعل افتراضاً إتحاد ذرة الأوكسجين المتصلة بالكوبلت بالبروتون ، يليها إزالة جزيئة CO_2 .



وأمكن التأكد من أن جزيئة H_2O المتصلة بالكوبلت لم تأت من المذيب وذلك باستعمال الماء المحتوي على ^{18}O وكان ناتج التفاعل خلواً من هذا الأوكسجين . وهذه الملاحظة أيضاً تؤيد عدم كسر رابطة $C-O$.

كما تجري عملية تحويل $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ إلى $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ بطريقة مماثلة، غير إن إحدى جزيئات H_2O في المركب الناتج يكون مصدرها المذيب . وفي هذا المركب توجد مجموعة الكربونات بمثابة ليجاند ثنائية السن . تتضمن الخطوة الأولى كسر أحد موقعي إتصال مجموعة الكربونات بواسطة جزيئة H_2O . وتتضمن الخطوة الثانية إزالة CO_2 دون كسر رابطة $C-O$ المتبقية .



تفاعلات تأكسد - اختزال : Oxidation - Reduction Reactions :

يقترن تفاعل تأكسد - اختزال عادة بانتقال الألكترونات مباشرة من العامل المختزل إلى العامل المؤكسد . ليس من الضروري أن يكون الأمر كذلك على الدوام . إذ أن بعض تفاعلات تأكسد - اختزال يتضمن إنتقال نرة أو مجموعة من الذرات . ولكل من هذه التفاعلات ظروفه الخاصة .

فتفاعلات الإنتقال الألكتروني المباشر ، كما سنرى ، قد تكون سريعة في بعض الحالات وبطيئة في حالات أخرى . وفي هذه التفاعلات تحصل عملية تأكسد - اختزال من خارج كرتي تناسق المادتين المتفاعلتين . أما

التفاعلات التي تتضمن إنتقال ذرة أو مجموعة من الذرات فتحصل من خلال تكوين مركبات وسطية .

كما إن أبسط أنواع تفاعلات تأكسد - إختزال يتضمن فقط إنتقال الألكترونات بين $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ مثلاً و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ أو بين MnO_4^- و MnO_4^{2-} أو بين $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

ويدرس معدل سرعة هذه التفاعلات بواسطة الإفتقاء النظائري ، كما في تفاعل MuO_4^- مع MuO_4^{2-} . أو بواسطة قياس قدار الخسارة في النشاط الضوئي ، كما في تفاعل $[\text{Os}(\text{dipy})_3]^{2+}$ مع $[\text{Os}(\text{dipy})_3]^{3+}$.

تفاعلات خارج كرة التناسق : Outer-Sphere Reactions :

تكون تفاعلات التبادل الألكتروني سريعة بين مركبين مثل $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. والمركبات التي تؤدي هذه التفاعلات السريعة تتصف بكونها ذات بني هندسية متشابهة وأطوال الرابطة فيها متساوية تقريباً وفي هذا المثال طول الرابطة Fe-C في المركب الأول 1.95\AA وفي المركب الثاني 1.92\AA ، وإنها ذات برم منخفض وخامل نحو تفاعلات التعويض .

يختلف المركبان المتفاعلان حيث يكون أحدهما وهو العامل المختزل يحتوي على الكترون واحد في مدارات t_{2g} زيادة عما يحتويه العامل المؤكسد. يحصل الإنتقال الألكتروني عبر نفق أو ما يسمى ميكانيكية خارج كرة التناسق .

وتتطلب هذه التفاعلات كمية من طاقة التنشيط لغرض التغلب على التنافر الكهروستاتيكي الناشئ بين الشحنات المتشابهة ولغرض جعل أطوال

الروابط متساوية في حالة الانتقال ولغرض التغلب على عائق التحذوب المحيط بكل مركب متفاعل .

وتكون تفاعلات التبادل الإلكتروني بطيئة نسبياً بين مركبين مثل $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. يكون أحد المركبين المتفاعلين ذا برم ضعيف وهو العامل المؤكسد والآخر ذا برم عال وهو العامل المختزل . وبعبارة أخرى ، يكون أحد المركبين المتفاعلين خاملاً نحو التعويض والآخر فعالاً .

كما أن أطوال الرابطة تختلف كثيراً بين المركبين المتفاعلين وفي هذا المثال طول رابطة Co-N في العامل المختزل $2.11A^\circ$ وفي العامل المؤكسد $1.96A^\circ$. تتطلب هذه التفاعلات طاقة تنشيط عالية نسبياً للأغراض التي ذكرناها سابقاً وكذلك لإعادة الترتيب الإلكتروني .

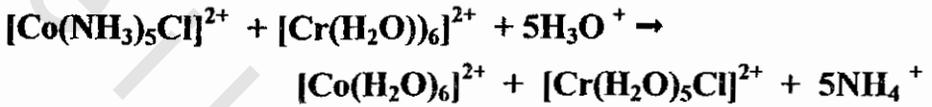
ويمكن لتفاعلات خارج كرة التناسق أن تحصل بين مركبين لفلزين مختلفين . أو بين مركبين مختلفين لنفس الفلز . وهذه التفاعلات سريعة جداً وتتطلب طاقة تنشيط منخفضة نسبياً . ومن أمثلة المركبات التي تعطي هذه التفاعلات المركبان $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(Phen)_3]^{3+}$ والمركبان $[IrCl_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

تفاعلات داخل كرة التناسق : Inner-Sphere Reactions :-

ويتضمن بعض تفاعلات تأكسد - إختزال ذرة أو مجموعة من الذرات مشتركة بين العامل المؤكسد والعامل المختزل يحصل من خلالها إنتقال الإلكترونات . تقوم هذه الذرة أو مجموعة الذرات بتكوين جسر بين العامل المختزل والعامل المؤكسد يسهل انتقال الإلكترونات .

ونتيجة للتفاعل الحاصل ينتقل هذا الجسر من أيون فلز إلى أيون فلز آخر . تسمى ميكانيكية هذه التفاعلات بميكانيكية داخل كرة التماسق . وينبغي أن يكون العامل المختزل فعالاً **labile** والعامل المؤكسد خاملاً **inert** .

ويتفاعل المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ وهو مركب خامل ذو برم منخفض t_{2g}^6 كعامل مؤكسد مع المركب $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ وهو مركب فعال ذو برم عال t_{2g}^3 وهو كعامل مختزل في المحيط الحامضي وفقاً للمعادلة التالية :

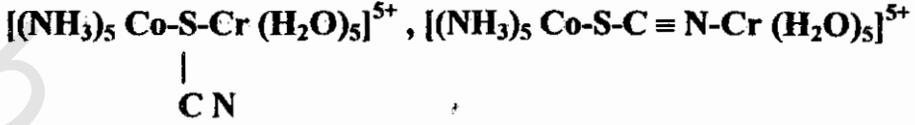


كما إن مركب الكوبلت الناتج ذو برم عال وهو فعال . أما مركب الكروم الناتج فهو مركب خامل . ولقد دلت تجارب الاقتفاء النظائري أن أيون الكلوريد الذي يتصل بالكروم كان في الأصل متصلاً بالكوبلت وقد إنتقل إلى الكروم من خلال حالة الانتقال التي يشكل أيون الكلوريد فيها جسراً بين أيوني الفلزين $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{Cl}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$.

وأثناء عملية الانتقال يقوم الجسر بأكسدة الكروم من حالة التأكسد $3+$ إلى حالة التأكسد $2+$. يلاحظ أن التبادل الإلكتروني بين المركبين $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ و $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بطيء جداً .

غير أن التبادل الإلكتروني بين المركبين $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ و $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ سريع جداً . وسبب ذلك هو أن Cl يستطيع أن يكون معقداً جسرياً حيث لا تتوفر هذه الصفة في جزيئة H_2O أو أن المعقد الجسري الذي تكونه ضعيف ، ويهيئ مسطاً ذا طاقة منخفضة لانتقال الإلكترون من العامل المختزل إلى العامل المؤكسد .

ويقابل ذلك انتقال المجموعة الجسرية من العامل المؤكسد إلى العامل المختزل . في التفاعل بين المركبين $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ و $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$ تنتقل المجموعة الجسرية SCN من خلال المركب الجسري الذي يتخذ إحدى الصيغتين



التفاعلات التكميلية والتفاعلات غير التكميلية :

Complementary and Non-(Complementary Reactions :-

إن تفاعلات تأكسد - إختزال التي درسناها لحد الآن تتضمن جزئ واحد من العامل المختزل مع جزئ واحد من العامل المؤكسد، أو تتضمن تبدل حالة التأكسد لكل من العامل المختزل والعامل المؤكسد بمقدار متساوي. وتسمى هذه التفاعلات بالتفاعلات التكميلية **Complementary** .

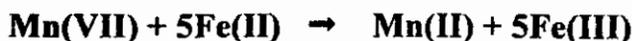
وعندما تتغير حالتنا تأكسد العامل المختزل والعامل المؤكسد بعدد غير متساوي من الوحدات، وجب أن يشترك العامل المختزل والعامل المؤكسد بعدد غير متساوي من الجزيئات في معادلة التفاعل . وتسمى هذه التفاعلات بالتفاعلات غير التكميلية **noncomplementary** . ومن أمثلة هذه التفاعلات :



وهذا تفاعل يتضمن عاملاً مؤكسداً يتغير بمقدار وزن مكافئ واحداً، وعاملاً مختزلاً يتغير بمقدار وزنين مكافئين .



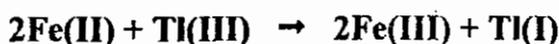
وهذا تفاعل آخر يتضمن عاملاً مؤكسداً يتغير بمقدار وزنين مكافئين، و عاملاً مختزلاً بتغير مقدار وزن مكافئ واحد ..



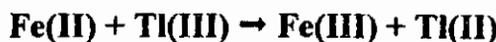
وهذا تفاعل يتضمن عاملاً مؤكسداً يتغير بمقدار خمسة أوزان مكافئة، و عاملاً مختزلاً يتغير بمقدار وزن مكافئ واحد .

وبما أن التفاعلات الثلاثية الجزيئي أو التي تزيد عن ذلك غير محتملة أو معقدة الحصول، فإن التفاعلات غير التكميلية تحدث بمراحل قد تتضمن أحياناً حالات تأكسد وسطية غير مألوفة وغير مستقرة . فعلى سبيل المثال، عندما يقوم Sn(II) باختزال Mn(VII) أو Cr(VI) يحتمل تكون حالة التأكسد الوسطية Sn(III) غير المستقرة وهذه بدورها تؤدي عملية الاختزال .

ويضاف أحياناً أيون فلزي آخر يسلك كعامل مؤكسد يؤدي مهمة التأكسد أو الاختزال . فمثلاً لا يستطيع محلول ثنائي كرومات Cr(VI) الحامضي أن يؤكسد Mn(II) ، غير أن وجود Mn(II) يؤدي إلى تكون MnO_2 . وهذه دلالة على تكون حالات تأكسد وسطية للكروم مثل Cr(V) أو Cr(IV) . وكذلك، يضاف Fe(II) كعامل مساعد في عملية أكسدة أيون اليوديد بواسطة Cr(VI) في المحلول الحامضي . وذلك في التفاعل التالي :



ولوحظ أنه يخضع لحركية من الدرجة الثانية، أي أن المعدل من الدرجة الأولى بالنسبة لكل من الأيونين المتفاعلين . حالة التأكسد الوسطية هي إما Ti(II) أو Fe(IV) .



ولقد لوحظ أن إضافة مزيد من Fe(III) وليس Tl(I) تؤدي إلى خفض معدل سرعة التفاعل . ومن هذه الملاحظة نستنتج أن حالة التأكسد الوسيطة لهذا التفاعل يجب أن تكون Tl(II) .

تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي :-

يصعب في بعض الأحيان تحديد مدى مساهمة المذيب في تفاعلات التعويض التي تحصل في المعقدات الثمانية السطوح . والأمر كذلك في معقدات المربع المستوي، حيث تزداد الترابط بين المذيب والأيون المركزي وذلك بسبب كون ذرة الفلز المركزي غير محجوبة لدرجة كافية من الموقعين الكائنين فوق وتحت مستوى جزيئة المعقد .

وفي العادة تتم دراسة تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي بواسطة ما يسمى تأثير ترانز trans-effect . كما أن المعقدات التي تتفاعل بهذه الطريقة تحتوي عادة على ذرة مركزية ذات مجال عال ويسهل تشويه الكثافة الالكترونية فيها . وتحتوي أيضاً على مجموعة متناسقة تدفع الالكترونات نحو الذرة المركزية .

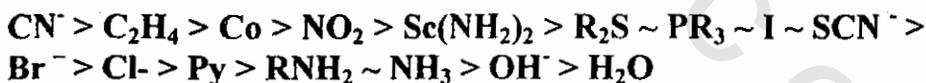
وهذه المجموعة في عملها تعد أكثر فعالية من الجزيئات المتعادلة ذات الاستقطابية المنخفضة مثل جزيئة H_2O . حيث تتمثل هذه المجموعة ببعض الأيونات السالبة والمجموعات

التي يسهل أستقطابها . كما إن شرط الذرة المركزية أعلاه يتوفر في أيوني , Pt(II)Pd(II) وأيونات فلزية قليلة أخرى . ولهذا السبب نالت مركبات البلاتين والبلاديوم دراسة واسعة بطريفة تأثير ترانز .

ويشير مفهوم تأثير ترانز إلى أيون فعالية ليجاند معينة A في مركب معقد نعتمد إلى حد كبير على طبيعة المجموعة المتناسقة في الموقع ترانز بالنسبة للليجاند A . والمقصود بالفعالية هنا هو سهولة إستبدال الليجاند A بليجاند واهية اخرى .

وبصورة عامة، تمتلك جذور الأحماض أي أيونات سالبة والليجاندا المتعادلة التي يسهل إستقطابها تأثير ترانز أقوى بكثير من هذا التأثير الذي يعزى لجزيئة الماء أو لجزيئة الامونيا .

وهكذا فإن ليجاندا تقع في الموقع ترانز بالنسبة لأيون Cl^- أو Br^- تعد أكثر فعالية أي أسهل إستبدالاً من ليجاند تقع في الموقع ترانز بالنسبة لجزيئة متعادلة مثل جزيئة H_2O . يمكن ترتيب الليجاندا حسب قابلياتها لتوجيه الليجاندا المهاجمة إلى الموقع ترانز، وهذا الترتيب بصورة تقريبية هو :



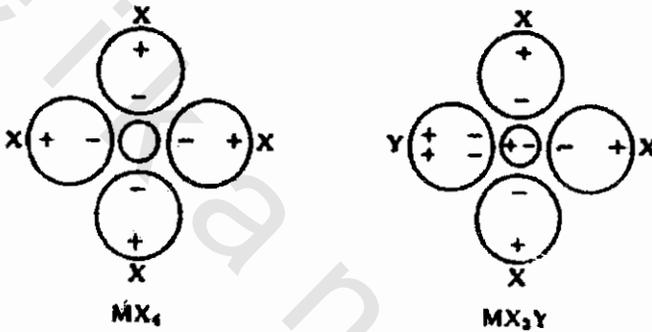
وينسجم هذا التسلسل إلى حد كبير مع تسلسل قابلية إستقطاب الليجاندا المذكورة في هذه السلسلة .

ويتم إقترح عدد من النظريات لتفسير تأثير ترانز . وهنا نشرح نظريتين تقدم إحداها معالجة تختلف عن النظرية الاخرى . وتبنى النظرية

الأولى وهى نظرية الاستقطاب على معالجة ثرموديناميكية، وتبنى النظرية الثانية وهى نظرية الترابط II على معالجة حركية .

نظرية الاستقطاب : Polarization Theory :-

في المعقد MX_3Y ، إذا كان لليكاند Y قابلية إستقطاب أعلى من قابلية إستقطاب X نتوقع أن نقوم ليجاند Y بحرف عزم ثنائي القطب المجهت كما مبين في الشكل التالي :



وبعبارة أخرى، يحصل إستقطاب متبادل بين ليجاند Y وأيون الفلز المركزي . يؤدي هذا الاستقطاب المتبادل إلى إختزال شحنة الفلز الموجبة في الموقع المقابل مباشرة موقع ليجاند Y . ونتيجة هذا التأثير هو إضعاف للرابطة M-X المقابلة للرابطة M-Y، وهذا التأثير يزيد من فعالية X ويجعلها سريعة الاستبدال بواسطة ليجاند مهاجمة أخرى .

يلاحظ في الشكل السابق أن جزيئة MX_4 متناظرة، أي أن النرة المركزية محاطة بمجال متناظر وأن جميع عزوم ثنائي القطب المحيطة في الأيون المركزي يلغي بعضها بعضاً .

إن تسلسل إزدیاد تأثير ترانز لأیونات الهالید هو نفس تسلسل إزدیاد

قابلية إستقطاب هذه الأیونات $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

نظرية الترابط π :

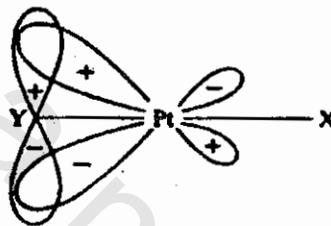
إن تأثير ترانز القوي للیجانادات مثل C_2H_4 , Co , CN^- یلقي ضوءاً

على أهمية الروابط π في توجيه الیجانادات المهاجمة . إن لیجانادات

كالمذكورة أعلاه تمتلك مداراً شاغراً من نوع $d\pi$ $P\pi$ قابلاً

لاستيعاب الكترونات تأتيه من أحد مداري الفلز d_{yz} أو d_{xz} الممتلئين

كما بالشكل التالي :



تكوين رابطة $d\pi$ $P\pi$ بين pt واللیجاناد Y في المعقد PtA_2XY

كما إن تكون رابطة π یزید الكثافة الالكترونية باتجاه Y ویقلل

الكثافة الالكترونية في الاتجاه المقابل أي في رابطة $M-X$. وطبیعی أن

المجموعة النيوكلیوفيلية المهاجمة تقترّب من خلال الموقع ذي الكثافة

الالكترونية المنخفضة .

وهذا مما یعمل على سهولة استبدال مجموعة X المقابلة

مجموعة Y . وليس بالضرورة أن یقوم الترابط π بأضعاف

الرابطة $M-X$ ، غیر أنه یخفف من طاقة التنشيط اللازمة

لتكوين حالة انتقال خماسية التماسق لاحظ أن الترابط π يحدد
ميكانيكية S_N^2 .

استعمالات تأثير ترانز :-

أثبت تأثير ترانز أهمية في مجال تخليق عدد كبير من مركبات
الكوبلت والكروم والروديوم والاييريديوم . المثال التقليدي لتطبيقات تأثير
ترانز، يتضمن تحضير أيسومري المركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. عند معاملة
 $PtCl_4^{2-}$ مع NH_3 يستبدل أحد أيونات Cl^- معطياً المركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
وعند معاملة المركب الاخير مع جزيئة NH_3 أخرى يتكون الايسومر $Cis-$
 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

وعند معاملة $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ مع أيون Cl^- تراح إحدى جزيئات
 NH_3 (المركب الناتج هو $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$. وعند معاملة المركب الاخير
مع أيون Cl^- آخر، تراح جزيئة الامونيا الموجودة في الموقع ترانز بالنسبة
لأيون Cl^- الأول .

" الأسئلة "

- 1 - استنتج نواتج تفاعلات مول واحد من كل من المواد الآتية :
 - $[\text{Pt}(\text{Co})\text{Cl}_3]^- + \text{NH}_3$
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}_3]^- + \text{NH}_3$
 - $[\text{C}_2\text{H}_4]\text{PtCl}_3]^- + \text{NH}_3$
- 2 - لماذا يعطي تفاعل مولين من PR_3 مع K_2PtCl_4 أيسومراً مختلفاً عما يعطيه تفاعل مولين من NR_3 مع نفس المركب ؟
- 3 - ما هي ميكانيكية التحلل المائي الحامضي للمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{COOCH}_3]^{2+}$ ؟
- 4 - ما هي ميكانيكية التحلل المائي القاعدي للمركب $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NO}_2\text{Cl}]^+$ ؟
- 5 - اقترح ميكانيكية لتفاعل التحلل المائي الحامضي للمعقد $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.
- 6 - فسر معتمداً على تأثير ترانز، لماذا تؤدي معاملة $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ مع HCl إلى تكون $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ، في حين تؤدي معاملة PtCl_4^{2-} مع NH_3 إلى تكون $\text{Cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.
- 7 - عند معاملة أيسومري المركب $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ مع الثابويوريا يكون أحد الأيسومرين المركب $[\text{Pt}(\text{tu})_4]^{2+}$ ، في حين الأيسومر الآخر المركب $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{tu})_2]^{2+}$.