

رقم المحاضرة	الرابعة عشر
المرحلة	الثالثة
اسم المادة	اللاعضوية
اسم المحاضرة باللغة العربية	ميكانيكية تفاعل المعقدات
اسم المحاضرة باللغة الانكليزية	Mechanism for complexes

ميكانيكية تفاعلات المركبات المعقدة :-

Mechanisms of reactions of complex compounds:

الميكانيكية (مسار التفاعل) وهو الطريق الذي تسلكه الذرات و الايونات في تفاعلها مع بعضها البعض بنظام معين للحصول على الجزيء في صورته الأخيرة .

إن تفاعلات التعويض (الإحلال) التي أجريت على معقدات الفلزات الانتقالية هي من أكثر التفاعلات التي تمت دراستها من الناحيتين الحركية و الميكانيكية ، و المركبات التي تمت دراستها بصورة شاملة هي المعقدات ثمانية السطوح.

تصنف المعقدات التي يتم تفاعل الإحلال فيها بسرعة بأنها معقدات فعالة labile أي إن معدل سرعة هذه التفاعلات سريع جداً (عمر النصف له يكون اقل من دقيقة $t_{1/2}$) ، أما المعقدات التي تحصل فيها تفاعلات التعويض بصورة بطيئة جداً فتصنف بكونها خاملة inert (عمر النصف له يكون اكبر من دقيقة) ، يجب عدم المزج بين استعمال مصطلح مستقر و مصطلح خامل (stable, inert) و مصطلح غير مستقر و مصطلح فعال (instable , labile) فوفقاً للمفهوم الثرمودانيمكي يفضل استعمال مصطلحي (مستقر و غير مستقر) ، ووفقاً للمفهوم الحركي يفضل استعمال مصطلحي (خامل و فعال) .

لقد أشار توب Taube إلى وجود علاقة مهمة بين التركيب الالكتروني و معدل سرعة التفاعلات الكيميائية لمعقدات الاوربييتال الداخلي وتصنف المعقدات سداسية التناسق استناداً إلى عدد الكترونات d الموجودة في الذرة المركزية للمعقد و كما يلي :

المعقدات الفعالة (Labile Complexes):

- ❖ جميع المعقدات التي تكون فيها ذرة الفلز المركزي تحوي على الكترونات d في اوربييتالات eg (وهي dz^2, dx^2-y^2) والأمثلة مبينة في جدول التركيب الالكتروني .
- ❖ و أيضاً تكون المعقدات فعالة إذا احتوت اوربييتالات t_{2g} على اقل من ثلاثة الكترونات في اوربييتالات d .

المعقدات الخاملة (Inert Complexes) :

- ❖ وتشمل معقدات d^3 الثمانية السطوح يضاف لها المعقدات d^4, d^5, d^6 ذات البرم الواطئ بمعنى آخر احتواء اوربييتالات t_{2g} على الكترونات أما بصورة جزئية أو مكتملة .

جدول التركيب الالكتروني لمعدتات الاوربيتال الداخلي الحاملة و الفعالة

التركيب الالكتروني	الايون الفلزني المركزي (المعدتات الفعالة)
$t_2g^0 eg^0$	Sc(III) , Ti(IV) ,Zr(IV) ,Hf(IV) ,Ce(IV) ,Th(IV) ,Nb(V) , Mo(IV), Ca(II)
$t_2g^1 eg^0$	Ti(III) , V(IV) , Mo(V) , W(V) , Re(VI)
$t_2g^2 eg^0$	Ti(II) , V(III) , Nb(III) , Ta(III) , W(IV) , Re(V) , Ru(VI)
التركيب الالكتروني	الايون الفلزني المركزي (المعدتات الحاملة)
$t_2g^3 eg^0$	V(II) , Cr(III) , Mo(III) , W(III) , Mn(IV) ,Re(IV)
$t_2g^4 eg^0$	Cr(CN) ₆ ⁴⁻ , Mn(CN) ₆ ³⁻ , Re(III) , Ru(IV) , Os(IV)
$t_2g^5 eg^0$	Mn(CN) ₆ ⁴⁻ ,Re(II) , Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(Phen) ₃ ³⁺ , Ru(III)
$t_2g^6 eg^0$	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(phen) ₃ ²⁺ , Ru(II) , Co(III)(except CoF ₆ ³⁻), Rh(III)

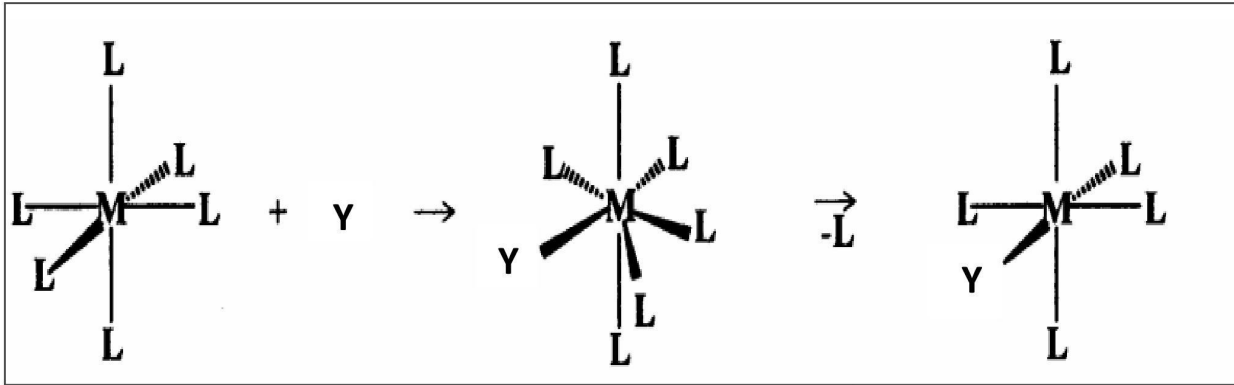
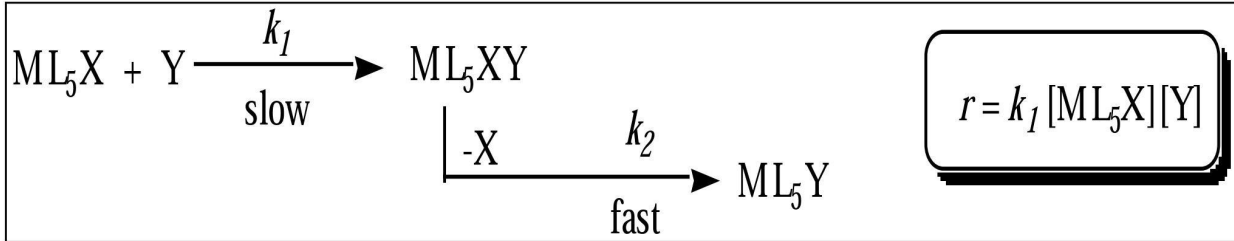
و يتضح أهمية هذا التصنيف من التمييز الواضح بين معدد فعال و آخر حامل لنفس ايون الفلز في حالتي تأكسد مختلفتين ونحن نعرف أن الاستقرارية تزداد بزيادة حالة التأكسد للفلز ، ولكن نجد ان ايوني Mo^{+3} و W^{+3} ضمن المعدتات الحاملة و ايونات حالات التأكسد الأعلى ، Mo^{+4} , Mo^{+5} , Mo^{+6} , W^{+4} , W^{+5} , W^{+6} ضمن المعدتات الفعالة ، و يمكن تفسير إذا علمنا أن معدل سرعة تفاعل التعويض يعتمد على توفير اوربيتال شاغر لاستقبال المجموعة المهاجمة كما سيوضح في ميكانيكية تفاعلات الإحلال أدناه .

ميكانيكية تفاعلات الإحلال (Mechanisms of Substitution Reactions) :

بالنسبة لتفاعلات الإحلال يوجد نوعان أساسيان من الميكانيكية : طرق التفكك و طرق الإحلال ، وبشكل عام نستطيع أن نبين هذين النوعين من الميكانيكية في تفاعل الإحلال لثمانى السطوح .

❖ ميكانيكية التفكك (SN^1) و تعني أحلال نيكليوفيلي أحادي الجزيء ، ويسمى التفاعل نيكليوفيلي لأن الليكاند القادم يبحث عن مركز موجب الشحنة و هو ايون الفلز وتتضمن هذه الميكانيكية عملية تحلل أحادية الجزيئة (تمثل الخطوة المقررة لمعدل سرعة التفاعل) مؤدية الى تكوين معدد وسطي أو حالة انتقال ذات تناسق خماسي و يلي هذه الخطوة تفاعل سريع بين المعدد الواسطي و المجموعة المهاجمة . ويتم فيها الاستبدال حسب المعادلات التالية :

الايون الفلزي الذي لا يتوفر فيه هذا الاوربيتال الشاغر لاستقبال المجموعة المهاجمة لا يحبذ التفاعل وفق ميكانيكية SN2 التي تتمثل بتكوين أصرة إضافية في الخطوة البطيئة المحددة للسرعة و يليها مرحلة التفكك السريعة كما في التمثيل التالي :

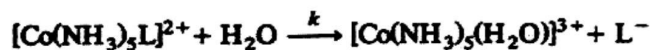


تكوين مركب وسطي سباعي التناسق

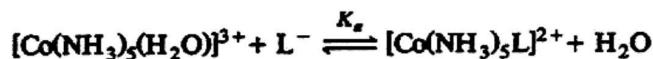
مثال : ناقش الجدول الاتي الذي يمثل ثوابت السرعة لمعقدات penta ammine ligand cobalt(III) وثوابت K_a لمعقد penta ammine aqua cobalt(III) .

	L	k, s^{-1}	K_a, M^{-1}	
Slowest rate of reaction Fastest rate of reaction	NCS ⁻	5.0×10^{-10}	470	Strongest M-L bonds Weakest M-L bonds
	F ⁻	8.6×10^{-8}	20	
	H ₂ PO ₄ ⁻	2.6×10^{-7}	7.4	
	Cl ⁻	1.7×10^{-6}	1.25	
	Br ⁻	6.3×10^{-6}	0.37	
	I ⁻	8.3×10^{-6}	0.16	
	NO ₃ ⁻	2.7×10^{-5}	0.077	

The rate constants k refer to the following aquation reactions:



The equilibrium constants K_a refer to the following anation reactions:



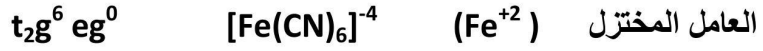
The slowest rates of aquation correspond to the largest equilibrium constants for anation.

ميكانيكية تفاعلات تأكسد و الاختزال:

تفاعلات التأكسد و الاختزال هي إحدى تفاعلات المركبات التناسقية و التي تتضمن انتقال الالكترونات مباشرة من العامل المختزل الى العامل المؤكسد ، أو يتضمن انتقال ذرة أو مجموعة من الذرات و لكل تفاعل ظروفه الخاصة ، و ايسط أنواع تفاعلات تأكسد - اختزال يتضمن فقط انتقال الالكترونات بين $[Fe(CN)_6]^{4-}$ مثلاً و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ أو بين MnO_4^- و MnO_4^{2-} ، و يجب معرفة الكيفية التي تم فيها انتقال الالكترونات من خلال الميكانيكية التي تظهر مسلكين اساسيين محتملين :

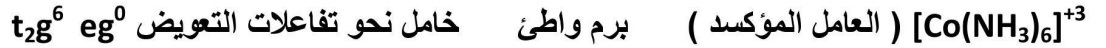
▪ تفاعلات خارج كرة التناسق (Outer-Sphere reaction)

▪ تكون تفاعلات التبادل الالكتروني سريعة بين المركبين $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ وتتصف هذه المركبات بكونها ذات بنى هندسية متشابهة و أطوال الأصرة فيها متساوية تقريباً و ذات برم واطى و خاملة نحو تفاعلات التعويض



العامل المؤكسد $(Fe^{+3}) \quad [Fe(CN)_6]^{3-} \quad t_2g^5 eg^0$ وتتطلب هذه التفاعلات كمية من طاقة التنشيط لغرض التغلب على التنافر الكهروستاتيكي الناشئ من الشحنات المتشابهة .

وتكون تفاعلات التبادل الالكتروني بطيئة نسبياً بين المركبين $[Co(NH_3)_6]^{+2}$ و $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ، فأحد المركبين المتفاعلين ذا برم واطى (العامل المؤكسد) و الآخر ذو برم واطى (العامل المختزل) و أطوال الأواصر مختلفة .

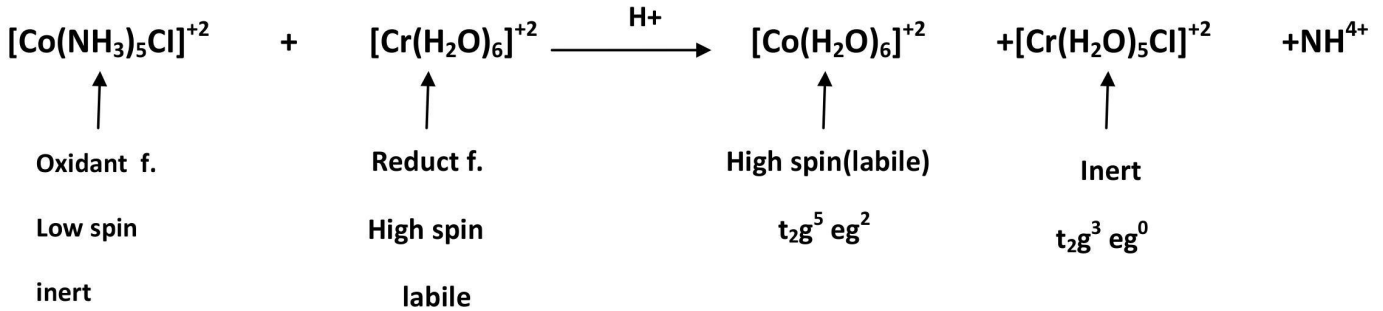


وتتطلب طاقة تنشيط عالية بالإضافة إلى التنافر الكهروستاتيكي و لجعل الأواصر متساوية و كذلك لإعادة الترتيب الالكتروني . ويمكن إن تحصل هذه التفاعلات بين مركبين لفلزين مختلفين أو بين مركبين مختلفين لنفس الفلز ، وهذه التفاعلات سريعة جداً و تتطلب طاقة تنشيط واطنة نسبياً ، كما في $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[IrCl_6]^{2-}$.



▪ تفاعلات داخل كرة التناسق : (Inner Sphere Reaction)

يتضمن بعض تفاعلات التأكسد و الاختزال ذرة أو مجموعة من الذرات مشتركة بين العامل المؤكسد و العامل المختزل يحصل من خلالها انتقال الالكترونات و تقوم هذه الذرات بتكوين جسر بين العامل المختزل و العامل المؤكسد يسهل انتقال الالكترونات ، وينبغي أن يكون العامل المختزل فعالاً labile و العامل المؤكسد خاملاً inert كما في التفاعل التالي:



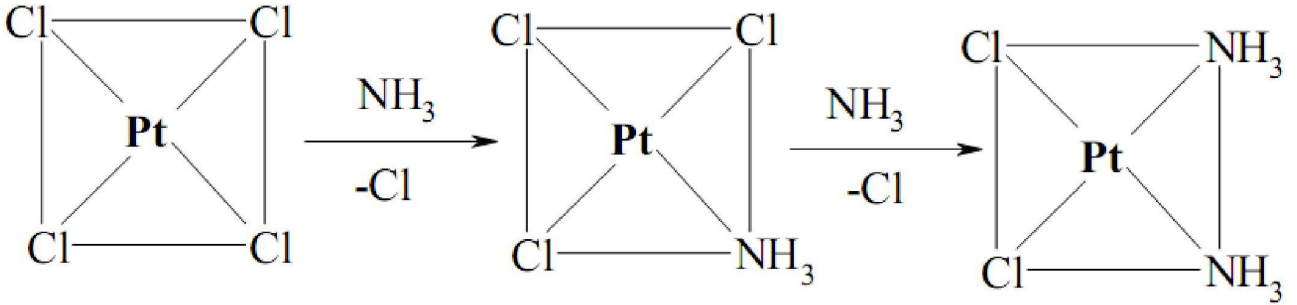
أن ايون الكلوريد الذي يتصل بالكروم كان متصلاً بالكوبلت و قد انتقل إلى الكروم من خلال حالة الانتقال التي يشكل ايون الكلوريد فيها جسراً بين ايوني الفلزين $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{Cl}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+4}$ و إنشاء عملية الانتقال يقوم الجسر بأكسدة الكروم من $\text{Cr}^{+3} \leftarrow \text{Cr}^{+2}$ و اختزال $\text{Co}^{+3} \leftarrow \text{Co}^{+2}$.

تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي :-

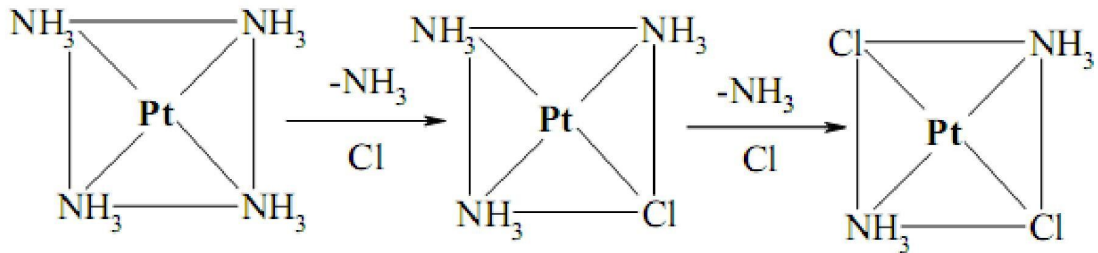
تزداد فرص التآصر بين المذيب و الايون المركزي ذلك بسبب كون ذرة الفلز المركزي قابلة للتفاعل في موقع من مواقع مستوي جزيئة المعقد . ولكي نخمن نوع الميكانيكية اللازمة لحدوث هذا النوع من تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي يمكن القول انها ليست ميكانيكية SN1 لانها تتطلب مركباً وسطياً ثلاثي التناسق.

وعادة ما يتم دراسة هذه التفاعلات بواسطة (تأثير ترانس (trans effect) ويشير هذا المفهوم الى ان ليكاندات معينة تجعل من السهل ازاحة المجاميع (الليكاندات) المقابلة لها في موقع ترانس في معقد المربع المستوي . و المعقدات التي تتفاعل بهذه الطريقة تحتوي عادة على ذرة مركزية ذات مجال عالي ، و تحتوي على مجموعة متناسقة تدفع الالكترونات نحو الذرة المركزية وهذه المجموعة تعد اكثر فعالية (اسهل استبدالاً) من الجزيئات المتعادلة مثل جزيئة H2O وتتمثل هذه المجموعة (ببعض الايونات السالبة) و افضل مثال على هذا النوع من ايونات الذرة المركزية هو اينيوني Pd(II),Pt(II).

في تفاعلات تحضير ايزومرات المعقد ثنائي كلورو ثنائي امين بلاتين (II) نلاحظ مايلي :

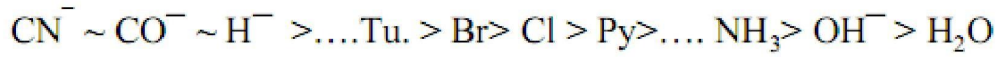


حيث ان ايون الكلوريد اكثر قدرة على التأثير الترانسي من NH₃ (اكثر فعالية ، أكثر استبدالاً باتجاه الموقع ترانس) فجزيئة NH₃ في الخطوة الثانية لا يمكن ان تكون في الموقع trans لجزيئة NH₃ الاخرى و بالتالي يتكون الايزومر cis ، اما الايزومر trans فإنه يحضر عن طريق تفاعل المعقد [Pt(NH₃)₄]²⁺ مع ايون الكلوريد و كتالي :



يحدث استبدال في الخطوة الثانية بجزيئة NH₃ في الموقع ترانس لايون الكلوريد الاعلى قدرة على التوجيه الترانسي بايون كلوريد اخر و بالتالي يتكون الايزومر trans.

ويمكن ترتيب الليكاندات حسب قابليتها لتوجيه الليكاندات المهاجمة الى الموقع ترانس (قدرتها على تسهيل استبدال الليكاند المقابل لها في الموقع بليكاند اخر (-Y):



وتسمى سلسلة ليكاند التوجيه المضاد (ligand directing series).

وبنفس الطريقة و باستخدام خاصية التأثير الترانسي تحضر الايزومرات الثلاث للمعقد [pt(py)NH3NO2Cl] ويعتمد نجاح هذه الطريقة على اختلاف قوة التأثير الترانسي لليكاندات

