

ميكانيكية التفاعلات المعقدة :

تعد تفاعلات التعويض التي اجريت على معقدات الفلزات الانتقالية من اكثر التفاعلات التي تمت دراستها من الناحية الحركية والميكانيكية . والمركبات التي تمت دراستها بصورة شاملة تقريبا هي معقدات ثمانية السطوح. ان استبدال احد الليكاندات في معقد معين بليكاند اخر قد يستغرق فترة زمنية تقدر بالفترة اللازمة لمزج المواد المتفاعلة وتصنف المعقدات التي تحصل فيها تفاعلات التعويض بهذه السرعة بأنها معقدات فعالة **labile complexes** حيث ان بلوغ حالة التوازن لهذه المعقدات يكون بصورة سريعة جدا وإن معدل سرعة هذه التفاعلات يكون سريعا جدا بحيث يصعب قياسه بوسائل القياس الاعتيادية.

اما المعقدات التي تحصل فيها تفاعلات التعويض بصورة بطيئة نسبيا (عمر النصف للتفاعل اكبر من دقيقة واحدة) تصنف بكونها معقدات خاملة **inert complexes**.

ملاحظة :- يجب الانتباه الى الفرق بين مصطلح مستقر وغير مستقر ومصطلح خامل وفعال ؛ مصطلح خامل وفعال يستعمل عموما لأغراض مقارنة معدل سرعة التفاعلات الكيميائية.

معقدات الاوربييتال الداخلي الخاملة والفعالة :-

استنادا الى نظرية أصرة التكافؤ VBT تستعمل الاوربييتالات d^2sp^3 لتكوين معقدات ثمانية السطوح ذات الاوربييتال الداخلي وبالنسبة لفلزات السلسلة الانتقالية الاولى ان اوربييتالات d المقصودة هي اوربييتالات المدار 3d وهما اوربييتالا مجموعة (eg, dz^2, dx^2-y^2) اما الكترونات الفلز الانتقالي في هذه المعقدات فتشغل مجموعة اوربييتالات t_2g .

ولقد اشار العالم تاوبه Taube الى وجود علاقة مهمة بين التركيب الالكتروني ومعدل سرعة التفاعلات الكيميائية لمعقدات الاوربييتال الداخلي.

1- يعد المعقد فعالا **labile** اذا كان التركيب الالكتروني للايون الفلزي d^2, d^1, d^0 ، أو بصورة أدق t_2g^2, t_2g^1, t_2g^0 .

2- يعد المعقد خاملا **inert** اذا كان التركيب الالكتروني للايون الفلزي d^6, d^5, d^4, d^3 ، أو بصورة أدق $t_2g^6, t_2g^5, t_2g^4, t_2g^3$.

ملاحظة :- هذه النظرية تخص معقدات الاوربييتال الداخلي اي ان أوربييتالات eg خالية فيكون التركيب الالكتروني لأوربييتالات t_2g هو الذي يحدد خمول او فعالية المعقد.

سؤال : لماذا عندما تحتوي أوربيبتالات t_2g على 3 الكترونات فما فوق يكون المعقد خاملا؟

سؤال : لماذا يكون المعقد فعالا عندما يكون التركيب الالكتروني t_2g^2, t_2g^1, t_2g^0 ؟

الجواب : في حالة كون أوربيبتالات t_2g خالية او احتوائها على الكترون واحد او الكترونين فإن القوة الدافعة بين الكترونات الليكاند المهاجم والكترونات الايون الفلزي سوف تكون قليلة اي ان التنافر يكون ضعيفا وعندها سوف تكون طاقة تنشيط التفاعل صغيرة وبالتالي يكون تفاعل الاستبدال سريعا جدا ؛ أما اذا احتوت أوربيبتالات t_2g على 3 الكترونات أو اكثر سيكون التنافر قويا جدا بين الليكاند المهاجم والكترونات الايون الفلزي وسوف تكون طاقة تنشيط تفاعل الاستبدال كبيرة جدا وبالتالي يكون التفاعل بطيئا جدا.

خمول او فعالية معقدات الاوربيبتال الخارجي :-

تعد جميع معقدات الأوربيبتال الخارجي وهي المعقدات ذات التهجين sp^3d^2 **معقدات فعالة** .

سؤال : يعتبر المعقد $[Fe(CN)_6]^{-3}$ خاملا بينما يكون المعقد $[FeF_6]^{-3}$ فعالا؟ فسر ذلك.

سؤال : لماذا تكون معقدات الاوربيبتال الخارجي جميعها فعالة ؟

تتضح أهمية هذا التصنيف من التمييز الواضح بين معقد فعال وآخر حامل لنفس الأيون الفلزي في حالتي تأكسد مختلفتين . كما هو معروف إن استقرارية المعقد تزداد بازدياد حالة تأكسد الأيون المركزي وعلى هذا الأساس نستغرب اعتبار معقدات الأيونين Mo^{+3}, W^{+3} من المعقدات الخاملة ووضع معقدات الحالات التأكسدية الأعلى $Mo^{+4}, Mo^{+5}, Mo^{+6}, W^{+4}, W^{+5}, W^{+6}$ ضمن المعقدات الفعالة ؛ يزول هذا الغموض اذا ما علمنا ان معدل سرعة تفاعل التعويض يعتمد على توفر أوربيبتال خالي لاستقبال الكترونات المجموعة المهاجمة وهذا الأوربيبتال يتوفر في حالات التأكسد الأعلى لأيوني عنصرني التنكستن والمولبيديوم Mo, W .

طاقة استقرار المجال البلوري Crystal Field Energy :-

كما نعلم ان اوربيبتالات t_2g تملئ بالالكترونات قبل أوربيبتالي eg كذلك نحن نعلم ان أوربيبتالات t_2g لا تواجه الليكاندات مباشرة وانما تتخذ اتجاهات بين الليكاندات وفي تفاعل التعويض نتوقع ان المجموعة المهاجمة تحاول ان

تصل الى أيون الفلز عن طريق الاقتراب من بين مواقع الليكاندات المتناسقة اصلا وبالتالي سوف تتأثر المجموعة المهاجمة بصورة مباشرة بالالكترونات الموجودة في t_{2g} .

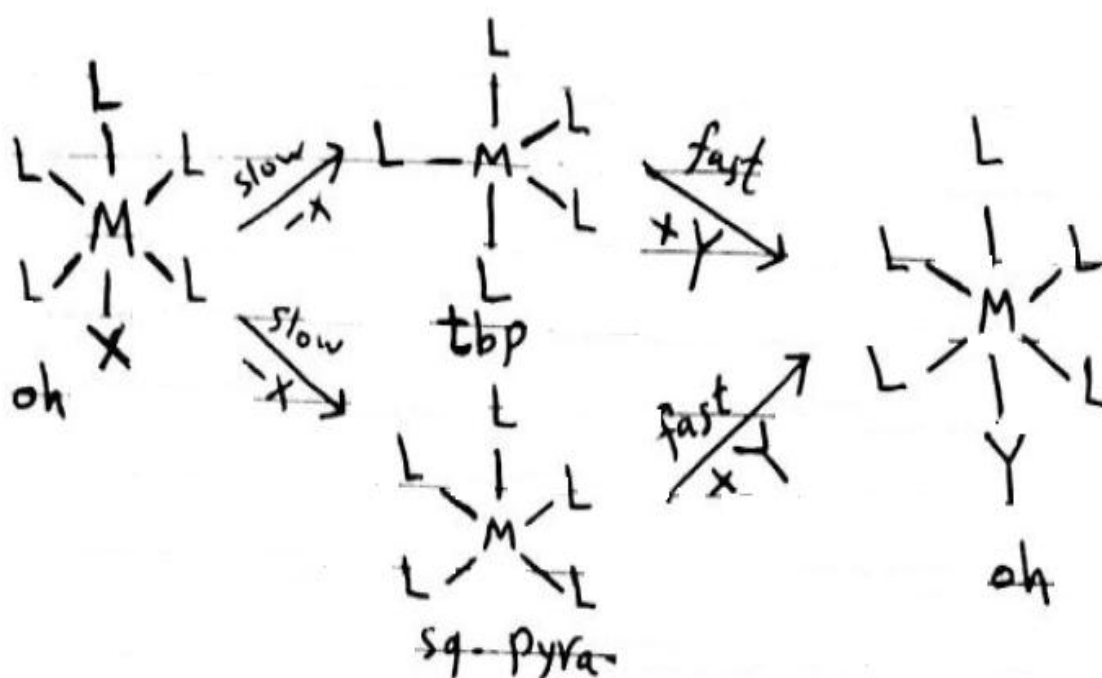
فإذا كانت t_{2g} ممتلئة فأنها تتنافر بشدة مع الكترونات المجموعة المهاجمة مما يؤدي الى ارتفاع طاقة التنشيط وعلى هذا الاساس تعتبر هذه المعقدات خاملة.

أكثر المعقدات خمولا هي ذات التركيب الالكتروني d^6 ومن أمثلتها $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ و $[Pt(NH_3)_6]^{+4}$ حيث ان جميع الالكترونات الستة مزدوجة في t_{2g} .

وإذا كان اوربييتال واحد أو أكثر من اوربييتالات t_{2g} مشغولا بالكترون واحد فعندها تكون طاقة التنشيط أقل من الحالة الاولى لأن المجموعة المهاجمة تستطيع ان تقترب من أيون الفلز عبر اوربييتال ذو كثافة الكترونية أقل وهكذا تعد المعقدات ذات التركيب الالكتروني d^0, d^1, d^2 فعالة وتحبذ ميكانيكية SN^2 لأنها في هذه الحالة تتطلب طاقة تنشيط واطئة.

يمكن تقدير طاقة التنشيط لميكانيكية معينة وذلك من مقارنة CFSE للمعقد المتفاعل و CFSE للمركب الوسطي او لحالة الانتقال مفترضين تركيبا معيناً وهذا التركيب هو شكل الهرم المربعي Square pyramid للمركب الوسطي ذو عدد التناسق 5 حسب ميكانيكية $SN1$ وشكل ثنائي الهرم الخمسي للمركب الوسطي ذو عدد تناسق 7 حسب ميكانيكية SN^2 .

ميكانيكية $SN1$ بالصيغ التركيبية :



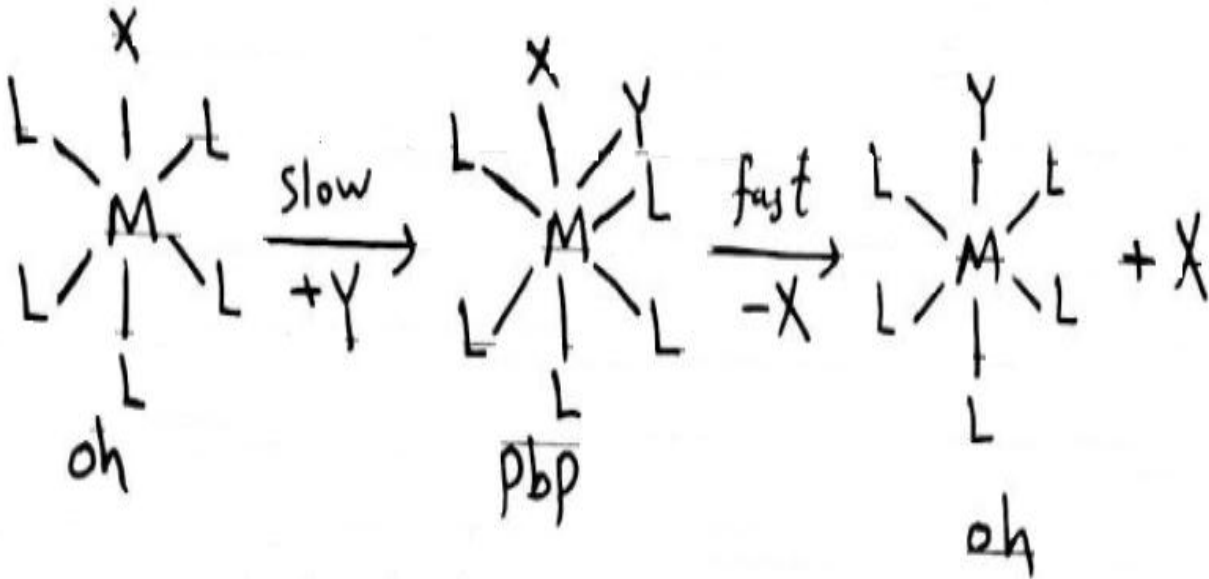
حيث X تشير الى الليكاند المغادر و Y تشير الى الليكاند المهاجم.

trigonal bipyramidal تشير الى الشكل ثنائي الهرم المثلاثي

Sqaure pyra تشير الى الشكل الهرم المربعي

octahedral تشير الى الشكل ثماني السطوح

ميكانيقية SN^2 بالصيغ التركيبية :



pbp تشير الى الشكل ثنائي الهرم الخماسي pentagonal bipyramidal

ان ازالة احد الليكاندات من كرة تناسق معقد ثماني السطوح لغرض تكوين مركب وسطي خماسي التناسق حسب ميكانيقية SN^1 (هرم مربعي) لاشك سيؤثر على انقسام مستويات طاقة اوربيتالات d . فاذا صاحب هذا التحول خسارة كبيرة في استقرارية المجال البلوري فعندها التفاعل يتطلب طاقة تنشيط كبيرة لإنجازه وبالتالي يعد المعقد المتفاعل خاملا.

اما اذا لم يصاحب هذا التحول اية خسارة او كانت الخسارة قليلة في استقرارية المجال البلوري فالمركب المتفاعل يعد فعالا . وهكذا الحال بالنسبة لتفاعل معقد ثماني السطوح من خلال تكوين مركب وسطي سباعي التناسق (ميكانيقية SN^2) .