

ميكانيكية تفاعلات التعويض :-

ان اكثر المعقدات التي تم دراستها هي المعقدات ثمانية السطوح لأيوني الكوبلت والكروم (III) وسبب ذلك بالدرجة الاولى هو ان معقدات هذين الايونين على درجة من الخمول تسمح بأجراء قياسات تؤدي الى معرفة معدل سرعة التفاعل كما تؤدي الى اقتراح ميكانيكية معينة وتفضيلها على ميكانيكية اخرى كذلك ان معقدات هذين الايونين كثيرة جدا ومتنوعة ويسهل تحضيرها.

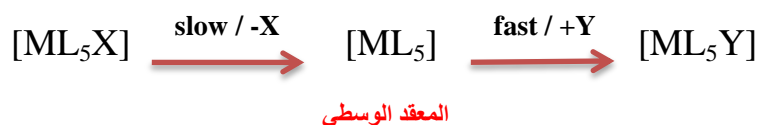
اما المعقدات الفعالة فلا يمكننا بسهولة اتخاذ قرار حول الميكانيكية المفضلة وذلك لان تفاعلاتها سريعة جدا ويصعب دراستها بوسائل القياس الاعتيادية.

بشكل عام نستطيع ان نبين نوعين من ميكانيكية تفاعلات التعويض لمعقدات ثمانية السطوح:

1- ميكانيكية SN1 : وتعني استبدال نيوكليوفيلي أحادي الجزيئة :-**mono molecular nucleophilic substitution**

وتدعى احيانا ميكانيكية التفكك Dissociation mechanisim .

في هذه الميكانيكية يتفكك المعقد سداسي التناسق بخطوة بطيئة slow step (وهي الخطوة التي تحدد سرعة التفاعل) مولدا معقدا وسطيا يتحد مع الليكاند الجديد بخطوة سريعة لتكوين المعقد الجديد.



وجد ان سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع تركيز المعقد المتفاعل فقط $[ML_5X]$ ولا تعتمد على تركيز الليكاند المهاجم Y.

$$\text{Rate} = k [ML_5X]$$

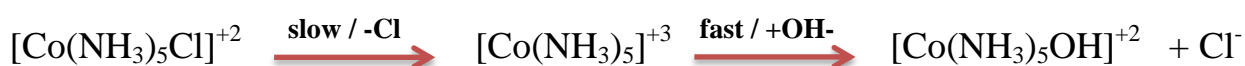
ويدعى التفاعل نيوكليوفيلي لأن الليكاند المهاجم Y يبحث عن مركز موجب الشحنة M^+ .

ونلاحظ من التفاعل ان العدد التناسقي للمركب الوسطي يقل بمقدار 1 عن العدد التناسقي لكل من المعقد المتفاعل والنتاج.

مثال :



الميكانيكية :



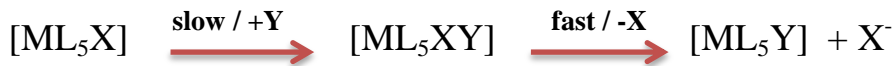
وقد لاحظ العالم تاوبه نقصان في معدل سرعة تفاعلات التحلل المائي وذلك بازدياد شحنة الايون المركزي على طول سلسلة أيونات AlF_6^{-3} , SiF_6^{-2} , PF_6^- , SF_6 ؛ في هذه المعقدات تكون شحنة الايون المركزي (3+ ، 4+ ، 5+ ، 6+) على التوالي.

إذا نستنتج انه كلما زادت حالة تأكسد الفلز المركزي كلما قلت سرعة تفاعل الاستبدال حسب ميكانيكية SN1 بسبب ازدياد التجاذب بين الليكاند والايون المركزي وبالتالي ازدياد قوة الاصرة فلز - ليكاند مغادر مما يعني صعوبة كسرها ونقصان سرعة تفاعل التعويض.

2- ميكانيكية SN2 :- وتعني استبدال نيوكليوفيلي ثنائي الجزيئة .

Bimolecular Nucleophilic substitution

يتفاعل المعقد سداسي التناسق بخطوة بطيئة (تحدد سرعة التفاعل) مع الليكاند الجديد Y مولدا معقدا وسطيا سباعي التناسق ثم يفقد هذا المعقد الوسطي الليكاند X بخطوة سريعة مكونا المعقد الجديد الناتج.



وجد ان سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع كل من تركيز المعقد المتفاعل $[ML_5X]$ وتركيز الليكاند المهاجم.

$$\text{Rate} = k [ML_5X] [Y]$$

نلاحظ من التفاعل ان العدد التناسقي للمعقد الوسطي يزيد بمقدار 1 عن كل من المعقد المتفاعل والناتج.

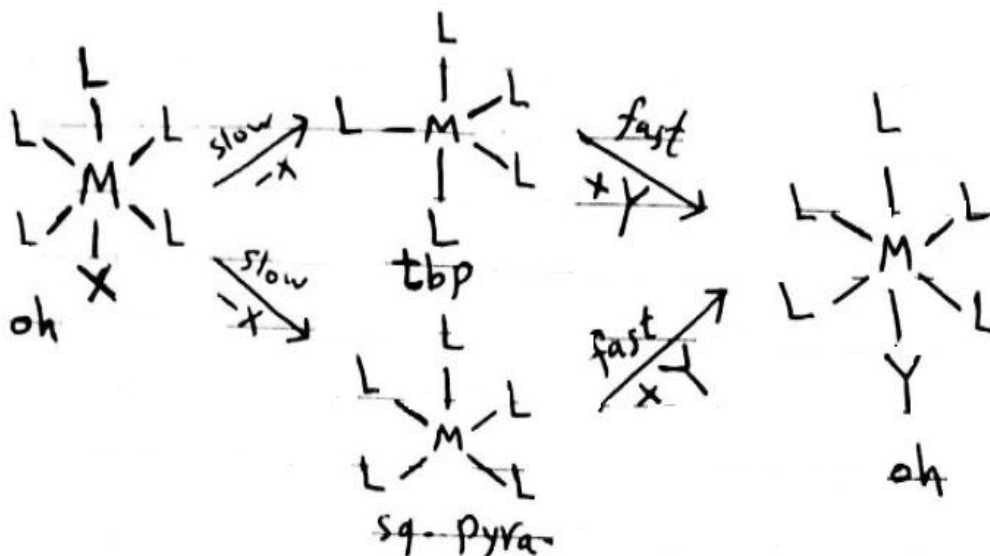


ملاحظة :

1- اهم خطوة في ميكانيكية SN1 هي خطوة كسر الاصرة فلز- ليكاند مغادر يعني اذا تمت عملية كسر الاصرة فلز - ليكاند مغادر بسهولة فأن التفاعل سريع جدا وبالعكس .

2- اما في ميكانيكية SN2 فأن أهم خطوة هي خطوة تكوين الاصرة فلز - ليكاند مهاجم .

ميكانيكية SN1 بالصيغ التركيبية :-



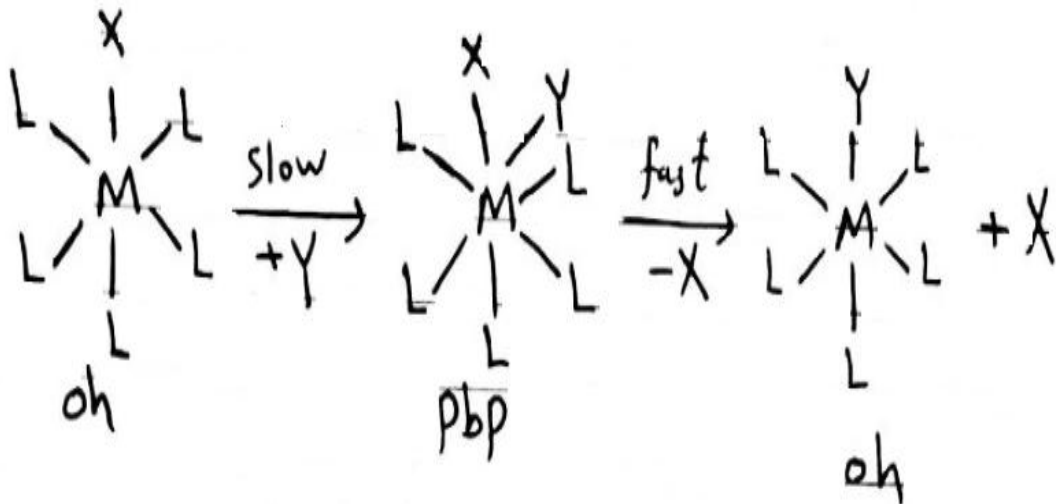
حيث X تشير الى الليكاند المغادر و Y تشير الى الليكاند المهاجم.

trigonal bipyramidal تشير الى الشكل ثنائي الهرم المثلثي

Sqaure pyra تشير الى الشكل الهرم المربعي

octahedral تشير الى الشكل ثماني السطوح

ميكانيكية SN² بالصيغ التركيبية :



pbp تشير الى الشكل ثنائي الهرم الخمسي

سؤال : ما سبب اتباع اغلب معقدات ثمانية السطوح ميكانيكية SN1 وتفضيلها على ميكانيكية SN2 ؟

سؤال : لماذا تكون معقدات ثمانية السطوح لعناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة أقل فاعلية نحو تفاعلات التعويض (تفاعلات التعويض فيها تكون بطيئة) مقارنة بعناصر السلسلة الانتقالية الاولى ؟

تأثير العوامل الكهروستاتيكية على معدل سرعة التفاعلات :

العوامل الكهروستاتيكية ذات الاهمية هي شحنة وحجم الايون المركزي وشحنة وحجم الليكاند المهاجم والليكاند المغادر.

1- تزداد فرصة حصول تفاعل التعويض بنوع ميكانيكية SN1 اما بانخفاض شحنة وازدياد حجم الايون المركزي او المجموعة المغادرة (المراد استبدالها بالمجموعة المهاجمة) مثال :

يحدث استبدال احدى جزيئات الماء من المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ اسرع من استبدال جزيئة ماء من المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ ويحصل استبدال ايون الهاليد من المعقد $[Co(NH_3)_5Br]^{+2}$ اسرع من استبداله من المعقد $[Co(NH_3)_5Cl]^{+2}$.

2- تزداد فرصة حصول التفاعل بميكانيكية SN2 وذلك بنقصان حجم وازدياد شحنة المجموعة المهاجمة ؛ ان مجموعة مهاجمة بهذه المواصفات تستطيع بسهولة ان تصل الى الايون المركزي وتكون معه اصرة تناسقية او مركبا وسطيا سباعي التناسق واذا اردنا ترتيب كفاءة ايونات الهاليد بمثابة ليكاندات نيوكليوفيلية مهاجمة لتفاعل يتبع ميكانيكية SN2 يكون الترتيب بالشكل التالي $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

3- ازدياد شحنة ونقصان حجم الايون المركزي تزداد فرصة حصول تفاعل التعويض بميكانيكية SN2.

4- تتضاءل فرصة حصول ميكانيكية SN1 حين تكون شحنة المجموعة المغادرة عالية وحجمها صغير جدا وبهذا التأثير تزداد فرصة ميكانيكية SN2 . وعندما تكون المجموعة المغادرة كبيرة الحجم (تحول دون تسهيل اتصال المجموعة المهاجمة بسبب الاعاقة الفراغية) سوف تتضاءل فرصة SN2 وتزداد فرصة SN1.

5- تلعب الليكاندات الاخرى المتصلة بالأيون المركزي دورا مهما في تفضيل ميكانيكية معينة على ميكانيكية اخرى فعندما تكون هذه الليكاندات كبيرة الحجم يلعب عامل الاعاقة الفراغية الناتج عنها دورا في توجيه التفاعل ؛ كذلك فإن الشحنة السالبة لهذه الليكاندات تلعب ايضا دورا مهما في توجيه التفاعل . وهكذا بازدياد الشحنة السالبة لهذه الليكاندات تفضل ميكانيكية SN1 ، اما ميكانيكية SN2 فيقل احتمال حصولها بسبب تنافر شحنة هذه الليكاندات مع الشحنة السالبة للمجموعة المهاجمة.

مثال : بالنسبة للمعقدات $[Co(NH_2R)_5Cl]^{+2}$ سرعة تفاعل تعويض جزيئة ماء بأحد الليكاندات المتناسقة مع الفلز تتأثر تأثرا كبيرا بتغيير R من H الى مجموعة بيتويل مثلا أو أي مجموعة الكيل اخرى ؛ حسب ميكانيكية SN1 سوف تزداد سرعة التفاعل بمقدار كبير (اذا حلت مجموعة الالكيل محل احدى ذرات الهيدروجين في جزيئة الامونيا) بسبب ازدياد الاعاقة الفراغية.