

## التحلل المائي في الوسط القاعدي :- Base hydrolysis

تدعى ازالة احد الليكاندات من كرة التناسق لمركب معقد بواسطة ايون الهيدروكسيل بعملية التحلل المائي القاعدي.

في معقدات الكوبلت الامينية ذات الصيغة  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{+2}$  او  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{+1}$  يكون التحلل المائي القاعدي اسرع كثيرا من التحلل الحامضي. والتفاعل يخضع لحركية من الدرجة الثانية بمعنى ان سرعة التفاعل تتناسب مع كل من تركيز المعقد المتفاعل وتركيز ايون الهيدروكسيد حسب المعادلة:

$$R = K[\text{complex}][\text{base}]$$

على الرغم من ان التفاعل من الدرجة الثانية لكن لا يمكن القول بأن التفاعل يتبع ميكانيكية  $\text{SN}^2$  لأنه في بعض الحالات سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز ايون الهيدروكسيد.

لأيون الهيدروكسيد خواص فريدة تفوق قابلية بقية الليكاندات المهاجمة الاخرى تتمثل في تفاعله السريع في المحلول المائي السبب في تفوقه على بقية الليكاندات ان جميع الليكاندات المهاجمة لا تستطيع ان تتحد مباشرة مع الايون الفلزي في المحلول المائي مالم يسبق ذلك الاتحاد تكوين معقد مائي او لا ماعدا ايون الهيدروكسيد الذي يتحد مباشرة دون الحاجة الى تكون معقد مائي .



المعادلة أعلاه توضح سلوك جميع الليكاندات المهاجمة الاخرى ماعدا ايون الهيدروكسيد فهو يتحد مباشرة مع المعقد.

تتضمن الميكانيكية المقترحة لتحلل المائي القاعدي الخطوات التالية :-



نلاحظ في هذه الخطوة تم فقدان احد البروتونات من احدى جزيئات الامونيا الخمسة بواسطة ايون الهيدروكسيد في تفاعل سريع وهو تفاعل حامض قاعدة (المعقد يعتبر الحامض) وسوف نحصل على معقد ذو شحنة واطنة .

السبب في نقصان شحنة المعقد الناتج هو ان جزيئة الامونيا عندما تفقد بروتون تتحول الى ايون  $\text{NH}_2^{-1}$  السالب وبما انه لدينا في المعقد ايون كلوريد ايضا اذا مجموع الشحنة السالبة في المعقد يصبح -2- والايون الفلزي +3 اذا المجموع يصبح +1 وهي شحنة المعقد الناتج.



في الخطوة الثانية يتم فقدان الكلوريد وهذه الخطوة هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل على الرغم من ان الكلوريد يفقد فيها اسرع من فقدانه من قبل المعقد الاصلي (معروف ان الخطوة المحددة للسرعة دائما تكون خطوة بطيئة لكن هنا يختلف الامر هذه الخطوة هي خطوة سريعة ولكن مع ذلك فهي الخطوة المحددة للسرعة) وان السبب في كون هذه الخطوة سريعة يعود الى ان المعقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]^{+1}$  هو اكثر فاعلية (فعال اكثر) Labile من المعقد الاصلي.

ملاحظة:- في الخطوة الاولى لا يتم فقدان ايون الكلوريد بسبب تفاعل الهيدروكسيد السريع جدا مع المعقد الاصلي ( المعقد الاصلي تفاعله مع الهيدروكسيد اسرع من تفاعل فقدان ايون الكلوريد ).



في الخطوة الثالثة و الاخيرة وهي خطوة سريعة نسبيا تقوم جزيئة الماء بمنح احد بروتوناتها الى  $(\text{NH}_2)^-$  فتتحول الى جزيئة امونيا وبذلك نحصل على خمس جزيئات امونيا في المعقد الناتج والمتبقي من جزيئة الماء وهو  $\text{OH}^-$  سوف يدخل الى كرة التناسق .

المعقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]^{+1}$  يمثل القاعدة المرادفة (القرينة) للحامض  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$

لذلك تسمى هذه الميكانيكية  $\text{SN}^1\text{CB}$  ( الحرفان CB يشيران الى القاعدة القرينة conjugate base)

$$R = K[\text{complex}][\text{base}] \quad \text{قانون معدل السرعة :}$$

نستخرج ثابت التفاعل للخطوة الاولى وهو  $k_h$  من خلال تقسيم تركيز النواتج على تركيز المتفاعلات (تركيز الماء يهمل لان التغيير الحاصل في تركيزه صغير جدا غير محسوس لذلك لا يدخل في القانون)

$$k_h = [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]^{+1} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2} [\text{OH}]^- \quad \text{----- (i)}$$

$$k_h = k_a / k_w$$

حيث ان  $k_h$  هو ثابت التحلل المائي و  $k_a$  هو ثابت التحلل الحامضي لجزيئة الامونيا و  $k_w$  هو ثابت الحاصل الايوني للماء.

من خلال العلاقة (i) نستخرج تركيز المعقد ( القاعدة القرينة) كما يلي :

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]^{+1} = k_a/k_w [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2} [\text{OH}]^- \quad \text{----- (ii)}$$

بما ان الخطوة الثانية في الميكانيكية هي الخطوة المحددة للسرعة لذلك سوف نشق معادلة السرعة حسب هذه الخطوة فنحصل على العلاقة:

$$R = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]^{+1} \quad \text{----- (iii)}$$

وبالتعويض عن تركيز القاعدة القرينة بما يساويها من العلاقة (ii) نحصل على العلاقة التالية:

$$R = k k_a/k_w [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2} [\text{OH}]^-$$

وبدمج جميع الثوابت في مقدار ثابت واحد وهو ثابت معدل سرعة التفاعل K نحصل على قانون معدل سرعة التفاعل كما يلي :

$$R = K[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2} [\text{OH}]^-$$

$$R = K[\text{complex}][\text{base}]$$

أو بصورة عامة

لكي تحدث ميكانيكية  $SN^1CB$  يجب ان يحتوي المعقد المتفاعل على بروتون ذي درجة معتدلة من الحامضية لكي يستطيع ان يمنح هذا البروتون الى ايون الهيدروكسيل في الخطوة الاولى وتتكون القاعدة القرينة .

✓ في حالة عدم احتواء المعقد المتفاعل على بروتون حامضي يصبح تفاعل ايون الهيدروكسيل معه بطيئا جدا عندها فإن معدل السرعة لا يعتمد على تركيز ايون OH وهذا ما يحدث في عملية التحلل المائي القاعدي للمعقدين :



لذلك لا يخضع التحلل القاعدي لميكانيكية  $\text{SN}^2$  على الرغم من ان التفاعل من الدرجة الثانية.

لاحظنا من خلال قانون معدل السرعة ان ثابت السرعة K هو عبارة عن  $k k_a / k_w$  حيث ان k هو ثابت معدل سرعة تحلل القاعدة القرينة و  $k_a$  هو ثابت التحلل الحامضي لجزيئة الامونيا او المجاميع القادرة على وهب بروتون حامضي و  $k_w$  هو ثابت الحاصل الايوني للماء وهو مقدار ثابت.

لذلك نستنتج ان معدل سرعة التحلل المائي القاعدي دالة لمتغيرين هما k و  $k_a$  بحيث ان التغير الحاصل في مقدار احدهما او كلاهما يؤثر في معدل سرعة التحلل القاعدي.

مثال :

المعقد	ثابت معدل السرعة
$[\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$	$0.85 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$
$[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]^+$	$85 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$

ان محصلة الشحنة على المعقدين تؤيد ان المركب الثاني يتحلل مائيا في الوسط القاعدي اسرع من الاول.

كما انه بازدياد الصفة الكيليتية تزداد سرعة التحلل القاعدي بسبب ان زيادة الكيليتية تؤدي الى ازدياد قيمة  $k_a$  وهذا بدوره يزيد سرعة التحلل القاعدي.

مثال اخر:

المعقد	ثابت معدل السرعة
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$	$0.85 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{+2}$	$54 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$
$\text{Cis-} [\text{Co}(\text{trien})\text{NH}_3\text{Cl}]^{+2}$	$160 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$
$\text{Cis-} [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$	$1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}$
$\text{Cis-} [\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]^+$	$200000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}$

هنا ايضا نلاحظ انه نقصان محصلة الشحنة الموجبة وزيادة الصفة الكيليتية أدت الى زيادة سرعة التحلل القاعدي.

مثال :

المعقد	ثابت معدل السرعة
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{+2}$	$1.2 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$	$0.85 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{+2}$	$7.5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{+2}$	$23 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}$

هذا المثال يوضح تأثير المجموعة المغادرة على سرعة التحلل القاعدي ( في هذا المثال تمت المقارنة بين الهاليدات كمجموعة مغادرة ولو حظ ان اعلى سرعة تحلل كانت للمعقد الحاوي أيون اليوديد كمجموعة مغادرة بسبب كون اليوديد اكثر قاعدية من بقية الهاليدات فيكون اسرع تحللا من بنية المعقد اكثر من بقية الهاليدات). حيث انه بزيادة قاعدية المجموعة المغادرة تزداد سرعة التحلل القاعدي .