تفاعلات داخل كرة التناسق : -

تتضمن بعض تفاعلات تأكسد اختزال وجود ذرة او مجموعة من الذرات مشتركة بين العامل المؤكسد والعامل المختزل يحصل من خلالها انتقال الالكترونات . تقوم هذه الذرة او مجموعة الذرات بتكوين جسر بين العامل المختزل والعامل المؤكسد يسهل عملية انتقال الالكترونات. ويكون ناتج التفاعل اضافة الى حدوث الانتقال الالكتروني كذلك ينتقل هذا الجسر من ايون الفلز الى ايون الفلز الاخر . تسمى ميكانيكية هذه التفاعلات بميكانيكية داخل كرة التناسق.

اهم شرط لحدوث هذه الميكانيكية هو ان يكون العامل المختزل معقدا فعالا والعامل المؤكسد معقدا خاملا.

مثال :- التفاعل بين المعقدين $[Co(NH_3)_5Cl]^{+2}$ و $[Cr(H_2O)_6]^{+2}$ في المحيط الحامضي

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} + [Cr(H_2O)_6]^{+2} + H_3O^+ \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{+2} + [Cr(H_2O)_5Cl]^{+2} + 5NH4^+$$

لكي نوضح خطوات ميكانيكية التفاعل يجب اولا ان نتأكد من انطباق شرط ميكانيكية داخل كرة التناسق عليه ؛ لذا يجب ان نحدد العامل المختزل والمؤكسد ونحدد ايهما خامل وايهما فعال .

$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} \longleftarrow Co^{+3}$ (شحنة اعلى فيكون عامل مؤكسد)

$[Cr(H_2O)_6]^{+2} \longleftarrow Cr^{+2}$ (شحنة اقل فيكون عامل مختزل)

لذا سوف يكون $[Cr(H_2O)_6]^{+2}$ العامل المختزل و $[Co(NH_3)_5Cl]^{+2}$ العامل المؤكسد كذلك فأن الترتيب الالكتروني للفلزين في المعقدين يكون كالتالي:

$Co^{+3} = t_2g^6$ تكون الالكترونات جميعها مزدوجة وبالتالي حسب نظرية تاوبه فأن المعقد خامل .

$Cr^{+2} = t_2g^3\, eg^1$ برم عالي لان الليكاند ضعيف وبسبب وجود الكترون في اوربيتال eg فالمعقد يكون ذو اوربيتال خارجي وهوفعال.

العامل المؤكسد خامل والعامل المختزل فعال ينطبق عليهما شرط ميكانيكية داخل كرة التناسق.

فيما يلي توضيح خطوات الميكانيكية :

في هذا التفاعل قبل حدوث عملية الانتقال الالكتروني يتكون معقد ثنائي النواة (معقد يحتوي على ايونين فلزيين) وبعد حدوث الانتقال الالكتروني يتفكك هذا المعقد.

i) $[Cr^{II}(H_2O)_6]^{+2} + [(NH_3)_5Co^{III}\text{-}Cl]^{+2} \longrightarrow [(H_2O)_5Cr^{II}\text{-}Cl\text{-}Co^{III}(NH_3)_5]^{+4}$

ii) $[(H_2O)_5Cr^{II}\text{-}Cl\text{-}Co^{III}(NH_3)_5]^{+4} \longrightarrow [(H_2O)_5Cr^{III}\text{-}Cl\text{-}Co^{II}(NH_3)_5]^{+4}$

iii) $[(H_2O)_5Cr^{III}\text{-}Cl\text{-}Co^{II}(NH_3)_5]^{+4} \longrightarrow [Cr(H_2O)_5Cl]^{+2} + [(H_2O)_6Co]^{+2} + 5NH_4^+$

- ✓ في الخطوة الاولى تكون المعقد ثنائي النواة بدون حدوث تغير في حالة تأكسد الفلزين.
- ✓ في الخطوة الثانية تم حدوث الانتقال الالكتروني عن طريق الليكاند الجسري ايون الكلوريد فتتغير حالة تأكسد الفلزين بعد حدوث الانتقال الالكتروني.
- ✓ في الخطوة الثالثة يتفكك المعقد ثنائي النواة ليعطي النواتج النهائية للتفاعل مع ملاحظة انتقال الليكاند الجسري Cl^- من العامل المؤكسد الى العامل المختزل.

ان مركب الكوبلت الناتج $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ ذو برم عالي وهو فعال اما مركب الكروم الناتج $[Cr(H_2O)_5Cl]^{+2}$ فهو معقد خامل وذو برم عالي.

دلت تجارب الاقفاء النظائري ان ايون الكلوريد في معقد الكروم الناتج كان في الاصل متصلا بالكوبلت وقد انتقل الى معقد الكروم من خلال حالة الانتقال التي يشكل ايون الكلوريد فيها جسرا بين ايوني الفلزين حيث تم اجراء نفس هذا التفاعل ولكن باستخدام الكلوريد الموسوم Cl^{36} (نظير الكلور) في العامل المؤكسد $[Co(NH_3)_5Cl^{36}]^{+2}$ واجراء التفاعل في محلول يحوي ايون Cr^{+2} و Cl^- حيث لوحظ بعد حدوث التفاعل ان ايون الكلوريد الموجود في معقد الكروم الناتج هو نظير الكلوريد Cl^{36} وهذا الامر يثبت انتقال الليكاند الجسري من العامل المؤكسد الى العامل المختزل بعد حدوث عملية الانتقال الالكتروني.

✓ لوحظ ان تفاعل الانتقال الالكتروني بين المعقدين $[Cr(H_2O)_6]^{+2}$ و $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ بطئ جدا بينما يكون التفاعل بين المعقدين $[Cr(H_2O)_6]^{+2}$ و $[Cr(H_2O)_5Cl]^{+2}$ سريع جدا ؟؟

السبب يعود الى وجود ايون الكلوريد الذي يعمل عمل ليكاند جسري يسهل عملية انتقال الالكترونات.

✓ في التفاعل بين المعقدين $[Co(NH_3)_5SCN]^{+2}$ و $[Cr(H_2O)_6]^{+2}$ تنتقل المجموعة الجسرية SCN^- من خلال المعقد الجسري المتكون اثناء التفاعل والذي يتخذ احدى الصيغتين :

$[(NH_3)_5Co\text{-}S\text{-}C\equiv N\text{-}Cr(H_2O)_5]^{+4}$ او $[(NH_3)_5Co\text{-}S\text{-}Cr(H_2O)_5]^{+4}$ (CN)

✓ شحنة المعقد الجسري 4+ هي نتيجة محصلة شحنات الايونات الفلزية والليكاند الجسري : شحنة ايون الكوبلت 3+ وشحنة ايون الكروم 2+ وشحنة الليكاند 1- فتكون المحصلة 4+ .

✓ في الصيغة الاولى ليكاند ثايوسيانات SCN يعمل عمل ليكاند ثنائي السن حيث ارتبط بأيون الكوبلت من خلال ذرة الكبريت وارتبط بأيون الكروم من خلال ذرة النتروجين ؛ اما في الصيغة الثانية فأن ليكاند ثايوسيانات يكون ليكاند احادي السن حيث ارتبط بكل من أيوني الكوبلت والكروم من خلال ذرة الكبريت فقط.

ملاحظات مهمة جدا عن ميكانيكية داخل كرة التناسق :-

1- في أغلب تفاعلات داخل كرة التناسق يحدث انتقال الليكاند الجسري من العامل المؤكسد الى العامل المختزل ولكن هذا لا يعني انه دائم الحدوث بعبارة اخرى في حالة حدوث انتقال ليكاند من العامل المؤكسد الى العامل المختزل هذا يعني قطعا حدوث ميكانيكية داخل كرة التناسق ؛ اما اذا لم يحدث انتقال الليكاند فيمكن اثبات حدوث ميكانيكية داخل كرة التناسق من خلال توافر الشروط التالية :

- وجود ليكاند جسري شرط اساسي لحدوث ميكانيكية داخل كرة التناسق (يجب ان يكون الليكاند الجسري في العامل المؤكسد) .

الليكاندات الجسرية هي الليكاندات التي لها القدرة على الاتصال بفلزين مركزيين في آن واحد من الامثلة عليها :

$$F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , N_3^- , SeCN^- , NO_2^- , SCN^-$$

- في ميكانيكية داخل كرة التناسق العامل المختزل يجب ان يكون فعالا لكي يستطيع فقدان احد ليكانداته وتوفير فضاء خالي مناسب لاتصال الليكاند الجسري.

2- طبيعة الليكاند الجسري لها اهمية كبيرة لتوضيح ذلك نلاحظ الجدول التالي حيث سوف نقارن بين ليكاندات جسرية مختلفة و Kr الذي يمثل ثابت سرعة تفاعل المعقد $[Co(NH_3)_5X]^{+n}$ مع ايون الكروم الثنائي.

Kr	X
$8.9*10^{-5}$	NH_3
0.5	H_2O
$1.5*10^{6}$	OH^-
$2.5*10^{5}$	F^-
$6*10^{5}$	Cl^-
$1.4*10^{6}$	Br^-
$3*10^{6}$	I^-
$3*10^{5}$	N_3^-

من خلال الجدول نستنتج ما يلي :

- ✓ ان اكبر مقدار لثابت السرعة يقابل ايون اليوديد وهذا يعني ان افضل ليكاند جسري في هذه المجموعة من الليكاندات هو ايون اليوديد بسبب حجمه الكبير الذي يسهل من انتقال الالكترونات وبالتالي يكون التفاعل سريع جدا.
- ✓ ان سرعة اختزال $[Co(NH_3)_5Cl]^{+2}$ تقريبا 10^{10} مرة اسرع من اختزال $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ وذلك لأن الامونيا في $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ليس لديها زوج الكتروني حر يسمح باتصالها بفلز اخر اي انها لا تستطيع تكوين المعقد الجسري لذلك فأن تفاعل اختزال معقد سداسي امين الكوبلت الثلاثي لا يتبع ميكانيكية داخل كرة التناسق.