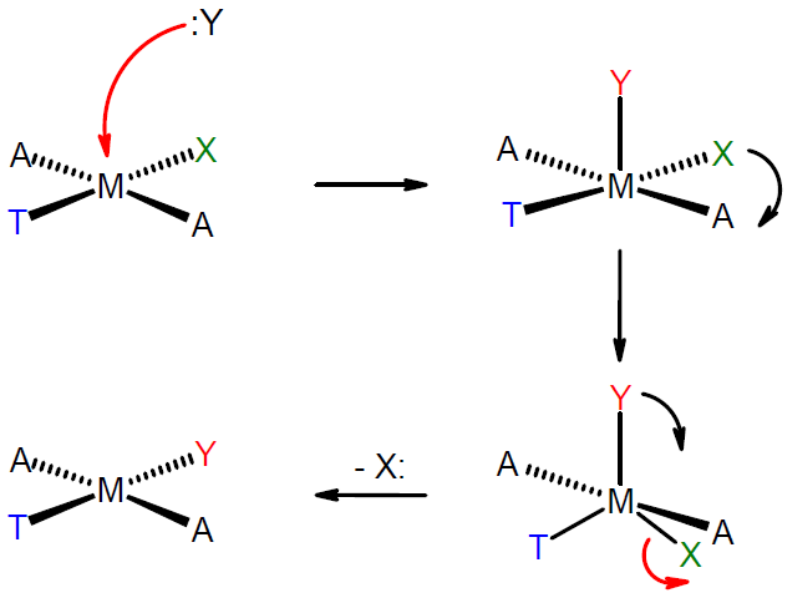
تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي :

تعد دراسة تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي احد اهم المباحث في الكيمياء اللاعضوية . هذه الدراسات ركزت بالأساس على معقدات البلاتين (II) اضافة الى الفلزات ذات الترتيب الالكتروني d^8 مثل : Ni(II) , Pd(II) , Au(II) , Rh(I) , Ir(I) .

الشكل الفراغي لمعقدات مربع مستوي اثناء تفاعل التعويض يبقى بدون تغيير فالمعقدات ترانس تنتج معقدات ترانس ومعقدات سيز تنتج معقدات سيز ؛ هذا الأمر يشير الى عدم امكانية حصول هذه التفاعلات وفق ميكانيكية SN1 لأنها تتطلب مركبا وسطيا ثلاثي التناسق . ولكن تتم عن طريق ميكانيكية SN2 حيث يتكون مركب وسطي خماسي التناسق ثنائي الهرم المثلثي .

ميكانيكية التفاعل :-



في هذه الميكانيكية المجموعة النيوكليوفيلية تتآصر مع الفلز المركزي عن طريق مسار عمودي على مستوي الليكاندات الاربعة (لتقليل الممانعة الفراغية) .

في لحظة اقتراب المجموعة النيوكليوفيلية من الفلز المركزي المجموعة المغادرة تبدأ في اضعاف ترابطها مع الفلز المركزي وتبدأ التغيرات في الشكل الفراغي للمعقد من حالة هرم مربع القاعدة الى ثنائي الهرم المثلثي.

غالبا تتم دراسة تفاعلات التعويض في معقدات المربع مستوي بواسطة مايسمى تأثير ترانس Trans effect . أن المعقدات التي تتفاعل بهذه الطريقة تحتوي على ذرة مركزية ذات مجال عالي وتحتوي ايضا على مجموعة

متناسقة تدفع الالكترونات نحو الذرة المركزية ، هذه المجموعة تعد اكثر فاعلية من الجزيئات المتعادلة ذات الاستقطابية الواطئة مثل جزيئة الماء ؛ تتمثل هذه المجموعة ببعض الايونات السالبة.

شرط الذرة المركزية المذكور اعلاه يتوفر في ايونات البلاتين والبلاديوم ثنائية التكافؤ ، لهذا السبب نالت مركبات البلاتين والبلاديوم دراسة واسعة بطريقة تأثير ترانس.

يمكن ترتيب الليكاندات حسب قابليتها لتوجيه الليكاندات المهاجمة الى الموقع ترانس (قدرتها على تسهيل استبدال الليكاند المقابل لها في الموقع بليكاند اخر y^-) بالشكل التالي :-

$$CN^- \sim CO \sim C_2H_4 > PH_3 \sim SH_2 > NO_2^- > I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 \sim py > OH^- > H_2O$$

✓ يجب الأخذ بنظر الاعتبار تأثيرالليكاندات σ -donors وتأثير الليكاندات π -acceptors وعليه يجب تعديل السلسلة المذكورة اعلاه لتضمين هذا التأثير وبالتالي سوف يكون ترتيب الليكاندات حسب قوة المفعول الترانسي لها بالشكل التالي :-

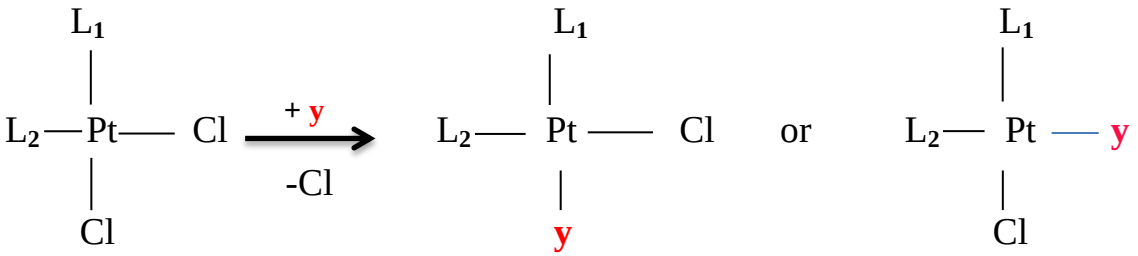
$$CO, CN^-, C_2H_4 > PR_3, H^- > Me^- > Ph^- > NO_2^-, I^-, SCN^- >$$

$$Br^- > Cl^- > py, NH_3, OH^-, H_2O$$

✓ حيث PR_3 تشير الى مجموعة ثلاثي الكيل فوسفين ؛ **Me** تشير الى مجموعة المثيل ؛ Ph^- تشير الى مجموعة $C_6H_5^-$.

أثر ترانس :- Trans effect

من الناحية الفراغية هناك نوعين من الليكاندات في معقدات المربع المستوي ، ليكاندين في الموقع ترانس نسبتا الى المجموعة المغادرة وليكاندين في الموقع سيز نسبتا الى المجموعة المغادرة. اعتمادا على الدراسات التي اجريت على معقدات المربع المستوي الليكاندات التي في الموقع ترانس لها دور كبير في تحديد ناتج تفاعل التعويض على ممعقدات المربع المستوي.



في هذا التفاعل اعتمادا على كون الكلوريد مجموعة مغادرة وفي الموقع ترانس نسبتا الى L_2 , L_1 هناك نوعين محتملين من النواتج لهذا التفاعل. احتمالية تكوين احد النواتج تعتمد على طبيعة L_2 , L_1 وفي هذه الحالة تأثير ليكاند ترانس هو المهم وليس ايكاند سيز.

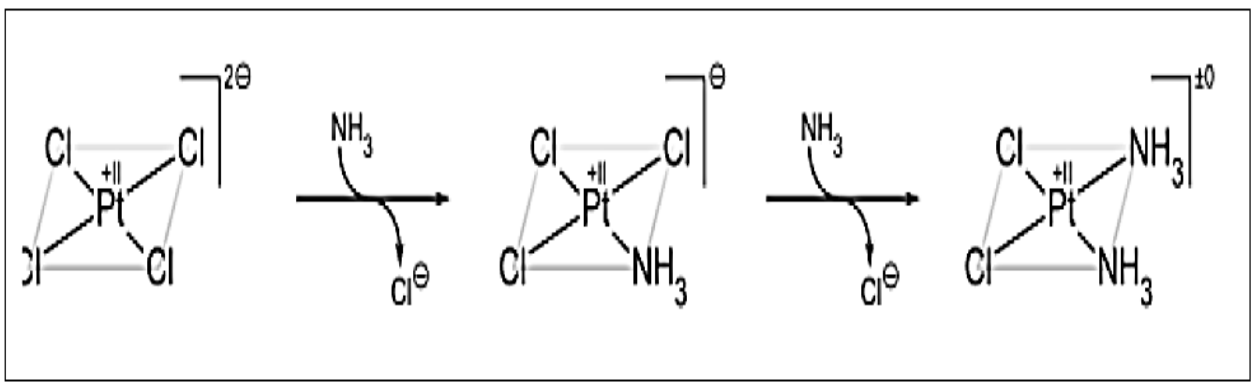
تأثير ليكاند ترانس (نسبتا الى المجموعة المغادرة) على سرعة تفاعل التعويض يسمى اثر ترانس.

- ✓ **عامل اخر ممكن ان يؤثر على سرعة تفاعل الاستبدال لمعقدات مربع مستوي هو اثر الفلز المركزي . لغرض معرفة تأثير الفلز المركزي يجب ان تكون العوامل الاخرى متماثلة (الليكاند والشحنة) على سبيل المثال بالنسبة للايونات ذات حالة التأكسد المتشابهة مثل Pt , Ni , Pd (II) سرعة تفاعل التعويض لمعقداتها تكون بالشكل التالي :**

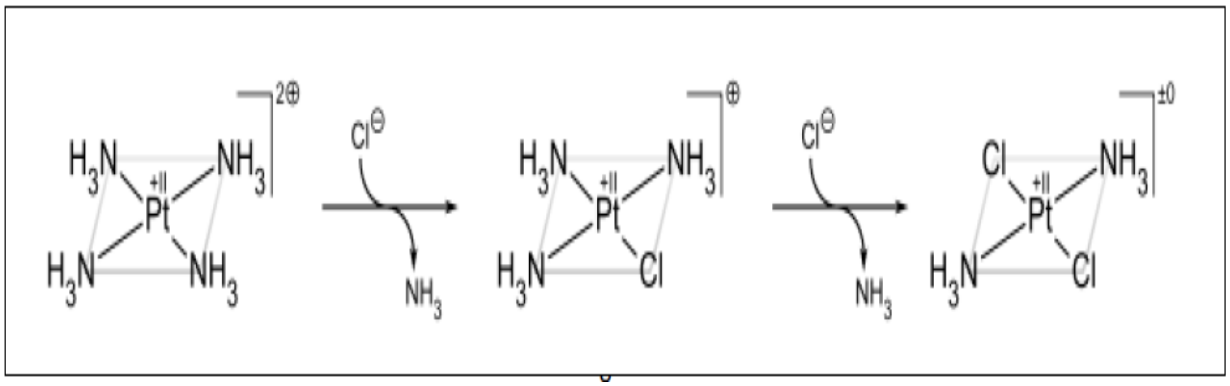
Ni (II) > Pd(II) >> Pt(II)

سؤال : لماذا الترتيب يكون بهذا الشكل ؟

المثال التقليدي لتطبيقات اثر ترانس يتضمن تحضير ايزومري المركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.



ايون الكلوريد اكثر قدرة على التأثير الترانسي من الامونيا فجزيئة الامونيا في الخطوة الثانية لايمكن ان تكون في الموقع ترانس لجزيئة الامونيا الاولى وبالتالي يتكون الايزومر سيز اما الايزومر ترانس فأنه يحضر عن طريق تفاعل المعقد $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$.



يحدث استبدال في الخطوة الثانية لجزيئة الامونيا في الموقع ترانس بالنسبة لأيون الكلوريد الاعلى قدرة على التوجيه نحو موقع ترانس بأيون كلوريد اخر وبالتالي يتكون المعقد ترانس.

Homework :-