تفاعلات التعويض بدون كسر الاصرة فلز ليكاند :

ان تفاعلات التحلل المائي الحامضي والقاعدي التي درسناها سابقا تضمنت كسر الاصرة فلز- ليكاند مغادر ولكن يمكن ان يحصل تفاعل التعويض بدون ان تكسر الاصرة فلز- ليكاند مغادر. حيث أمكن تحويل المعقد $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ في المحلول الحامضي الى المعقد المائي $[Co(NH_3)_5H_2O]^{+3}$ او تحويل المعقد $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ الى $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{+3}$ دون ان تنكسر الاصرة Co-O .

خطوات ميكانيكية التفاعل المقترحة بالنسبة للمعقد $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$:-

1- الخطوة الاولى تتضمن برتنة ذرة الاوكسجين المتصلة بالكوبلت (التآصر مع بروتون من الوسط الحامضي) ولتوضيح الاواصر بدقة سوف نكتب المعقد $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ بالشكل الاتي $[(NH_3)_5Co\text{-}O\text{-}CO_2]^+$

✓ جزيئة (CO_3^{-2}) هنا تعمل عمل ليكاند احادي السن والذرة الواهبة هي احدى ذرات الاوكسجين لذلك تكتب بالشكل (OCO_2) .

$$[(NH_3)_5Co\text{-}OCO_2]^+ + H^+ \xleftrightarrow{fast} [(NH_3)_5Co\text{-}OCO_2H]^{+2}$$

2- في الخطوة التالية تحدث اعادة ترتيب الذرات في المعقد الناتج من الخطوة الاولى.

$$[(NH_3)_5Co\text{-}OCO_2H]^{+2} \xrightarrow{fast} [(NH_3)_5Co\text{-}O\text{-}H\text{-}CO_2]^{+2}$$

3- في الخطوة الثالثة وهي خطوة بطيئة تتم ازالة جزيئة CO_2

$$[(NH_3)_5Co\text{-}OH\text{-}CO_2]^{+2} \xrightarrow{slow} [(NH_3)_5Co\text{-}OH]^{+2} + CO_2$$

4- والخطوة الاخيرة تتضمن دخول بروتون اخر الى كرة التناسق للحصول على المعقد المائي

$$[(NH_3)_5Co\text{-}OH]^{+2} + H^+ \xrightarrow{fast} [(NH_3)_5Co\text{-}OH_2]^{+3}$$

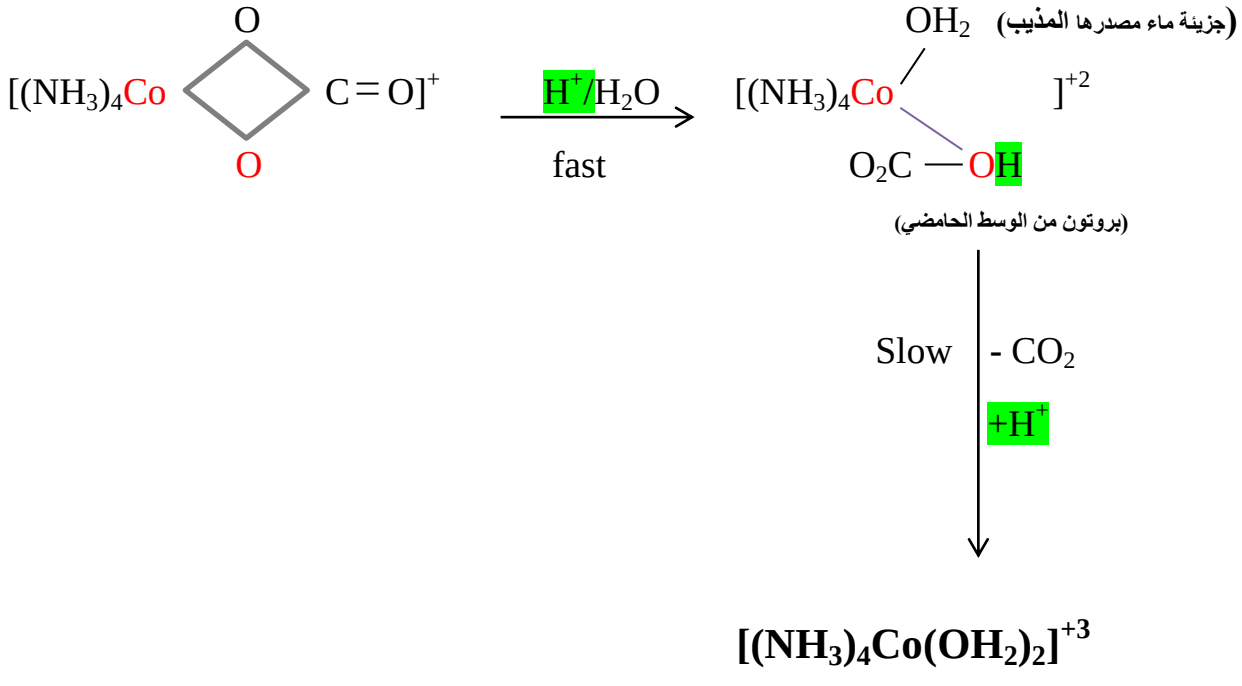
✓ قد يتبادر الى الذهن ان جزيئة الماء في المعقد الناتج جاءت من المذيب وهذا يعني ان الاصرة Co-O قد كسرت وللتأكد من ذلك (اي للتأكد من كون جزيئة الماء المتصلة بالكوبلت لم تأتي من المذيب) تم استخدام الماء الموسوم ب ^{18}O في محيط التفاعل (وهو الماء الحاوي على نظير الاوكسجين ^{18}O) وكان ناتج التفاعل (جزيئة الماء في المعقد الناتج) خاليا من ^{18}O وهذا الامر يثبت عدم كسر الاصرة Co-O .

كذلك يمكن تحويل المعقد $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ الى $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ بطريقة مماثلة بدون ان تكسر الاصرة Co-O غير ان احدى جزيئتي الماء في المعقد الناتج مصدرها المذيب.

✓ في المعقد $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ ليكاند الكربونات (CO_3^{-2}) يعمل عمل ليكاند ثنائي السن (يرتبط بالكوبلت عن طريق ذرتي اوكسجين)

اما ميكانيكية التفاعل فهي كالاتي :-

1- في الخطوة الاولى يتم كسر احد موقعي اتصال مجموعة الكربونات بواسطة جزيئة ماء (تأتي جزيئة ماء من المذيب وتكون اصرة مع الكوبلت لتحل محل احدى ذرتي اوكسجين مجموعة الكربونات).



$$[(NH_3)_4Co(OH_2)_2]^{+3}$$

2- في الخطوة الثانية وهي خطوة بطيئة تمت ازالة جزيئة CO_2 دون ان تكسر الاصرة Co-O وفي هذه المرحلة يتم دخول بروتون اخر الى كرة التناسق لنحصل على جزيئة ماء اخرى وبذلك يكون المعقد النهائي حاوي على جزيئتي ماء $[(NH_3)_4Co(OH_2)_2]^{+3}$.

مثال اخر على التفاعل :

$$[(NH_3)_5Co\text{-}OH]^{+2} + N_2O_3 \longrightarrow [(NH_3)_5Co\text{-}ONO]^{+2} + HNO_2$$

تفاعلات التفكك الحراري Thermal dissociation reactions

بعض المعقدات تتحول عند تسخينها تحت درجات حرارية مسيطر عليها الى مواد أخرى وذلك بفقدان ليكانداتها بشكل تدريجي ، فمثلا تسخين كبريتات النحاس المائية الزرقاء اللون تفقد جزيئات الماء عند تسخينها تدريجيا في درجات حرارية مختلفة (كما مبين في المخطط التالي) الى كبريتات النحاس اللامائية anhydrous copper sulfate بدرجة $220\ C^o$.

$$CuSO_4\cdot 5H_2O \xrightarrow{96.5\ ^\circ C} CuSO_4\cdot 4H_2O \xrightarrow{102\ ^\circ C} CuSO_4\cdot 3H_2O \xrightarrow{115\ ^\circ C} CuSO_4\cdot H_2O \xrightarrow{220\ ^\circ C} CuSO_4$$

البعض الاخر من المعقدات يمكن تحويلها الى مواد أخرى مفيدة وذلك من خلال عملية ازالة هاليد الهيدروجين منها وهذا يحصل بسرعة في المعقدات التي تحتوي على ذرات مانحة مرتبطة بالهيدروجين (مثل H_2O , ROH , NH_3 , R_2NHوذراتمستقبلة مرتبطة بهالوجين (مثل $FeCl_3$, $SnBr_4$, BF_3) ولتحضير بوليمر صلب من BN فيتم عملية تفكك للمعقد $[BF_3(NH_3)]$ باستخدام درجات حرارية مختلفة لازالة فلوريد الهيدروجين HF وبشكل تدريجي تصاعدي لرفع درجات الحرارة.

مثال آخر:

$$K[BF_4] \xrightarrow{\Delta} BF_3 + KF$$

$$BF_2[RuF_6] \xrightarrow{\Delta} BF_3 + RuF_5$$

كذلك يحضر المركب Cis-$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ من خلال التفاعل التالي :

$$\mathbf{[Cr(en)_3Cl_3] \xrightarrow{210C^0} Cis\text{-}[Cr(en)_2Cl_2]Cl}$$

هذا التفاعل يمكن تحفيزه باستخدام كلوريد الامونيوم.

وبنفس الطريقة اعلاه يمكن تحضير **trans-$[Cr(en)_2(SCN)_2]$** بتسخين **$[Cr(en)_3](SCN)_3$** وبدرجة حرارة $130\ C^0$ ويمكن تحفيز التفاعل بإضافة كميات من ثايوسيانات الامونيوم.