

الفصل السابع

استقرارية المركبات المعقدة

(Stability of Complex Compounds)

1-7

يمكن اعتبار عملية التناسق بين ليكاند معيناً وايون فلز معين لغرض تكوين مركب بسيط أو مركب معقد، بمثابة تفاعل حامض - قاعدة. وعلى العموم ان إزدياد قاعدية الليكاند أو إزدياد حامضية ايون الفلز أو إزديادهما معاً يؤدي إلى إزدياد استقرارية المركب المعقد المتكون. ولقد درسنا في الفصل الرابع (نظرية المجال الليكاندي) المواصفات العامة لايونات الفلزات المختلفة والليكاندات التي تسهم في استقرارية المركبات المعقدة.

استعمل مصطلح « مستقر stable » ولازال يستعمل في عدد من المعاني والدلالات المختلفة. ان مجرد قولنا « مركب معقد مستقر » لايعطي تحديداً معيناً لما تعنيه كلمة « مستقر » اذ يمكن ان يعطي هذا المصطلح تأويلات مختلفة. وحينما يستعمل هذا المصطلح لمركب ما دون ذكر مواصفات أو تفصيلات اخرى فإن المعنى الاقرب إلى ذهننا لهذا المصطلح هو ان هذا المركب تحت ظروف ملائمة يمكن الاحتفاظ به وخزونه لمدة قد تكون طويلة. تقتضي الضرورة بعدم تعميم هذا المصطلح

المركبات المعقدة، لأن مركباً معقداً معيناً قد يكون مستقراً نحو كاشف معين وقد يتجزأ باستعمال كاشف آخر. ويمتد استعمال هذا المصطلح ليعني استقرارية المركب نحو التجزؤ الحراري أو نحو التأثير الضوئي أو نحو تأثير المذيبات المختلفة أو نحو التأكسد والاختزال.

ان مصطلح « مستقر » حينما يطبق على المركبات المعقدة يعني عادة ان المركب المعقد المعني يقاوم تفاعلات التعويض عن ليكانداته بليكاندات اخرى. فعلى سبيل المثال يعد المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ مستقراً في المحلول المائي، وذلك لأن الماء لا يستطيع (اولها ميل ضعيف جداً) ان تزيج ليكاندات CN^- من كرة التناسق. ومع ذلك، يولد استعمال هذا المصطلح بعض الغموض فيما يخص نوع الاستقرار التي نعنيها.

عند دراسة تكوين المركبات المعقدة في المحلول تصادف نوعين من الاستقرار وهما:

1- الاستقرار الترموديناميكية *Thermodynamic stability*: وهي عبارة عن مقياس مدى تكون مركب معين او مدى تحوله الى مركب اخر عند ظروف معينة وفي حالة التوازن. وبعبارة اخرى، تهتم الاستقرار الترموديناميكية بالبعد الذي تحصل له حالة التوازن. ومن المواضيع التي تتصل بهذه الاستقرار: تذكر ثوابت تكوين المعقدات وطاقات اصرة فلز - ليكاند، وغيرهما من المواضيع الاخرى.

2- الاستقرار الحركية *kinetic stability*: يشير هذا النوع من الاستقرار الى سرعة بلوغ حالة التوازن اثناء تكون مركب معين او تحوله الى مركب اخر أو غيرهما من عمليات التحول الاخرى. والمواضيع التي تتصل بهذه الاستقرار هي معدل سرعة التفاعلات الكيميائية وميكانيكية التفاعلات الكيميائية المختلفة، اضافة الى المتغيرات الترموديناميكية المشحولة في تكوين المركبات الوسيطة و المعقدات المنشطة.

نخرج احياناً بشكل يؤول الى الغموض بين استعمال مصطلح « مستقر *stable* » ومصطلح « خامل *inert* » من جهة. وبين استعمال مصطلح « غير مستقر *unstable* » ومصطلح « فعال *labile* » من جهة اخرى. ارفقاً للمفهوم

الترموداينميكى يفضل استعمال مصطلحي « مستقر وغير مستقر » - ووفقاً للمفهوم الحركي يفضل استعمال مصطلحي « خامل وفعال » . وان لا يترجى بين استعمال هذه المصطلحات بشكل يزول الى الغموض او الخطأ . فالمركب ذو الاستقرار الترموداينميكى قد يكون خاملاً (يتفاعل ببطء أو لا يتفاعل) أو قد يكون فعالاً (يتفاعل بسرعة) . وبتعبير آخر ، لا يشترط في المركب ذي الاستقرار الترموداينميكى ان يكون مستقراً حركياً فعلى سبيل المثال ، نلاحظ معدل سرعة استبدال ايون CN^- في المعقدات المبينة في الجدول 1-7 .

الجدول 1-7 معدل سرعة استبدال ايون CN^-

المعقد	ثابت التفاعل	معدل سرعة الاستبدال
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	10^{-30}	سريع جداً
$[Mn(CN)_6]^{3-}$	10^{-27}	قابل للقياس
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	10^{-37}	بطيء جداً
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	10^{-42}	سريع جداً
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10^{-44}	بطيء جداً

ان هذه المعقدات جميعاً ذات استقرار ترموداينميكى (ثوابت حلها صغيرة) غير ان اثنين من هذه المركبات يتفاعلان بسرعة وهما وفقاً للمفهوم الحركي مركبان فعالان labile . وعلى العكس من ذلك يلاحظ ان المركب $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ في المحيط الحامضي عديم الاستقرار الترموداينميكى (ذلك لانه يتجزأ الى $Co(H_2O)_6^{3+}$, NH_4^+ أو الى N_2 , $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, NH_4^+) .

غير انه يقاوم هذا التجزؤ في الوسط الحامضي لعدة اسابيع ، وهو لهذا يعد خاملاً inert وفق المفهوم الحركي . يتضمن الفصل الذي يلي هذا الفصل استعمال مصطلحي خامل وفعال ومبررات استعمالهما .

يعبر عن استقرارية المركبات المعقدة عادةً بدلالة ثابت التكوين الكلي K_{in} (ويسمى ايضاً ثابت الاستقرارية الكلي) أو بدلالة ثوابت التكوين المتتالية

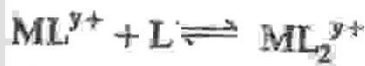
Stepwise formation constants (وتسمى أيضاً ثوابت الاستقرار المتعاقبة) .

2-7 ثوابت الاستقرارية (Stability Constants)

عند وضع ايون فلز M^{y+} مع ليكاند متعادلة L في محلول واحد، يحصل n من عمليات التوازن التي تؤدي الى تكوين المعقد ML_n^{y+}



$$K_1 = \frac{[ML^{y+}]}{[M^{y+}][L]}$$



$$K_2 = \frac{[ML_2^{y+}]}{[ML^{y+}][L]}$$



$$K_{n-1} = \frac{[ML_{n-1}^{y+}]}{[ML_{n-2}^{y+}][L]}$$



$$K_n = \frac{[ML_n^{y+}]}{[ML_{n-1}^{y+}][L]}$$

K_1 و K_2 و K_{n-1} و K_n هي ثوابت التكوين المتعاقبة. و n تمثل عدد التاسق لأيون الفلز. والأقواس المربعة تشير الى فعاليات الفصائل المحصورة في داخلها. ويمكن أيضاً تمثيل تكوين المعقد ML_n^{y+} بالمعادلة الآتية.



$$K_{\text{or}} \beta_n = \frac{[ML_n^{y+}]}{[M^{y+}][L]^n}$$

وثابت التوازن لهذا التفاعل، k يدعى ثابت التكوين الكلي أو ثابت الاستقرارية

الكلية، ويشار إليه أيضاً بالحرف β_n (للدلالة على ثابت التكوين الترمودايناميكي)
 يعبر عن ثوابت التكوين المتتالية وثابت التكوين الكلية بدلالة لوعايرتها.

$$K = \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

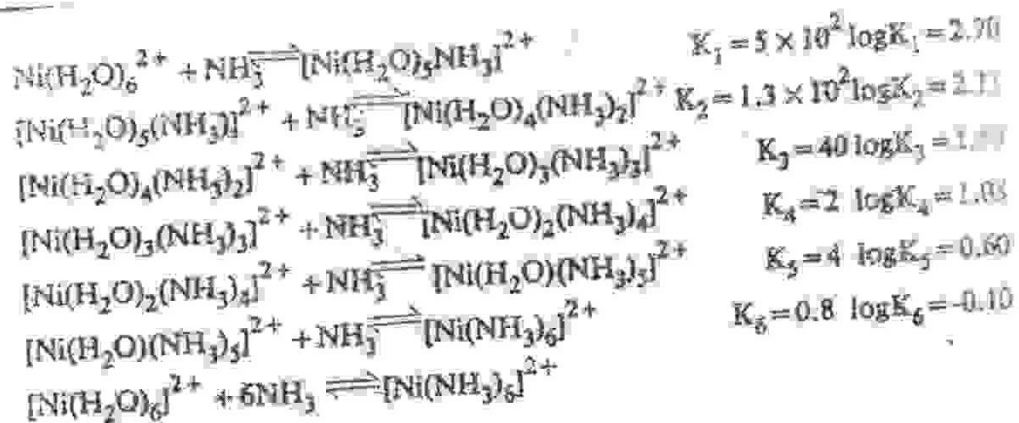
$$\beta_n = \frac{[ML^{y+}]}{[M^{y+}][L]} \times \frac{[ML_2^{y+}]}{[ML^{y+}][L]} \times \dots \times \frac{[ML_n^{y+}]}{[ML_{n-1}^{y+}][L]}$$

$$\log \beta = \log K_1 + \log K_2 + \dots + \log K_n$$

$$= \frac{[M^{y+}][L]^n}{[M^{y+}][L]^n}$$

$$\beta_n = \sum_{n=1}^{\infty} K_n$$

بلا حظ ان قيمة ثابت التكوين الكلية تساوي حاصل ضرب ثوابت التكوين المتتالية . وهذا يعني ان قيمة ثابت التكوين الكلية ، للمقد معين تتألف من عدد ثوابت التكوين المتتالية (عدد الخطوات يساوي عدد التاسق) . فحلي سبيل المثال تتألف عملية تكوين المعقد $Ni(NH_3)_6^{2+}$ من ست خطوات ، وهذه الخطوات مع ثابت التكوين لكل خطوة وثابت التكوين الكلية هي .



$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

$$= 9.93 \times 10^7$$

$$\log \beta_n = \log K_1 + \log K_2 + \dots + \log K_n$$

يلاحظ ان قيمة $\log k_6$ تساوي كمية سالبة (-0.10). وهذه القيمة السالبة تبين ان المعقد $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ يحدث من الناحية الترموديناميكية على المعقد $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

وكقاعدة عامة تقع قيم ثوابت التكوين المتعاقبة وفق التسلسل

$$k_1 > k_2 > k_3 \dots > k_n$$

والقيمة الاعلى لثابت التكوين تدل على الاستقرارية الاعلى للمعقد المعني. يستعمل في بعض الاحيان معكوس ثابت التكوين $1/k$. ويسمى ثابت عدم الاستقرارية او ثابت التحلل وهو يمثل التفاعل الراجع \leftarrow لعملية التوازن. فكلما كانت قيمة $1/k$ كبيرة يكون المعقد اقل استقرارا.

مثال 1.7

مثال 1.7

في احدي التجارب التي اجريت على نظام $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3$ عند درجة حرارة 30 مئوية حصل على ثوابت الاستقرارية المتعاقبة الاتية (بدلالة لوغاريتماتها الاعتيادية) وهي نتائج مقارنة للنتائج المذكورة عن هذا النظام اعلاه.

$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$	$\log k_5$	$\log k_6$
2.67	2.12	1.61	1.07	0.63	-0.09

- لماذا تتناقص قيم K_n المتعاقبة .
- ماهو مدلول القيمة السالبة لثابت التكوين K_6 .
- ماهي قيمة ثابت التكوين الكلي K_6 .
- ماهي النماذج الأيونية الفعلية المشعولة بالتوازن الذي يصاب K_3 .
- ما مقدار تبدل الطاقة الحرة القياسي للتفاعل الآتي ؟

$$\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$$

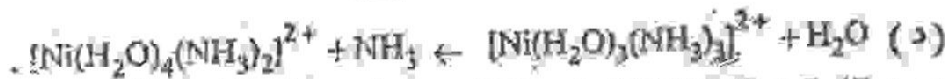
الأخرى:

(أ) ان كلا العوامل الاحصائية والفراغية (الخاصة بالانتظام) تسهم

بتغيرات الانترولي ($\Delta S_n = \Delta S_n + I$). وتغيرات الانترولي هذه هي
السبب الرئيسي في تغير قيم k_n المتعاقبة .

(ب) ان معقد $Ni(NH_3)_6^{2+}$ يجذب من الناحية الترموداينميكية على المعقد
 $Ni(NH_3)_5^{2+}$

$$\beta_6 = \sum_{i=1}^{n=6} k_n = 8.01 \quad (ج)$$



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta_4 = -2.303 \times 1.987 \times 303 \times 7.47 \quad (هـ)$$

$$= -10.36 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

مثال 2-7

(أ) من البيانات الواردة في المثال 1-7، احسب قيم ثوابت الاستقرار
المناسبة لنظام $Ni^{2+}-NH_3$ عند تضاف جزئياً امونيا في كل خطوة.
لديك أيضاً ثوابت الاستقرار المتعاقبة (بدلالة اللوغاريتم الاعتيادي)
الآتية لنظام $Ni^{2+}-en$ عند درجة حرارة 30 مئوية. كيف تقارن ثوابت
الاستقرار في النظامين ؟

$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
7.28	6.09	4.20

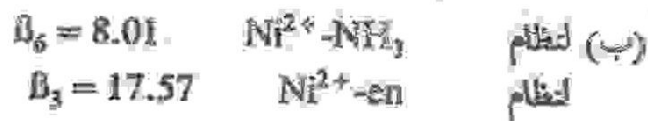
(ب) احسب تبدال الطاقة الحرة القياسي للتفاعل الآتي في المحلول المائي



(ج) ان تغير الاثالي القياسي للتفاعل المذكور في الفرع ب هو
 $\Delta H^\circ = -6 \text{ kcal mol}^{-1}$. ايضاً يسهم أكثر في تغير الطاقة الحرة، احد
تغير الاثالي ام تغير الانترولي القياسي. كيف تفسر اشارة تغير
الانترولي ؟



ان قيم ثوابت الاستقرارية لنظام Ni^{2+} -en اكبر كثيراً مما عليه في نظام Ni^{2+} - NH_3 (بإضافة جزئيتين NH_3 في كل خطوة). ان التأثير الكليتي هنا هو خاصية عامة وهو يعزى جزئياً الى تغيرات الاثروبي المحيطة في نظام Ni^{2+} -en.



ان كلا المعقدين $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ و $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ موجودان في حالة توازن مع الماء في تجربة قياس ثوابت تكوينهما ويمكن مقارنتهما مباشرة $\Delta G^\circ = -2.303 \times 1.987 \times 303(17.57-8.01)$
 $= -13.26 \text{ kcal mol}^{-1}$

(ج) عند درجة 30 مئوية او 303° مطلقة

$$-13.26 = -6600 - 303 \Delta S^\circ$$

واضح ان حد الاثروبي هو الاكبر و $\Delta S^\circ = +24 \text{ eu}$ وهذا التغير في الاثروبي (الموجب الكبير) يكون مصحوباً بقيمة S° كبيرة للجزيئات الاعونا الست التي تتراح بواسطة ثلاث جزيئات en.

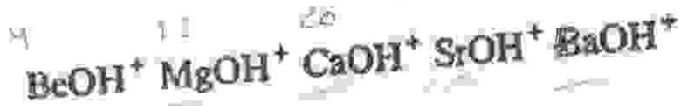
3-7 العوامل المؤثرة في استقرارية المركبات المعقدة

يؤثر في استقرارية المركبات المعقدة عدة عوامل يتعلق بعضها بطبيعة ايون الفلز ويتعلق البعض الآخر بطبيعة الليكاند.

3-3-7 تأثير ايون الفلز

ان استقرارية المعقدات التي تكونها الفلزات المختلفة تخضع لاتجاهات منتظمة الى حد ما كالاتجاهات التي تشغل تأثيرات حجم الايون الفلزي و شحنته. وعلى الرغم من اختلاف ميول الفلزات في تكوين المعقدات مع الليكاندات المختلفة، فهناك بعض الاتجاهات المفيدة في تقرير استقرارية المركبات المعقدة. /نفي حالة

الأيونات الفلزية ذات الشحنة المتساوية والحجم المختلف يلاحظ أن الأيونات ذات الحجم الأصغر تولد مجالاً كهربائياً أكبر، وبالتالي فهي تكون مركبات أكثر استقراراً. لاحظ على سبيل المثال تسلسل استقرارية المعقدات الآتية (أيونات فلزية ذات شحنة موجبة متساوية وحجم مختلف)

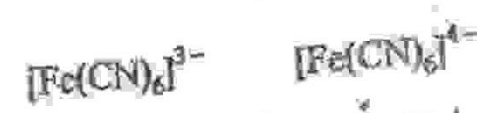


زيادة حجم أيون الفلز
تقصان استقرارية المعقدات
تقصان قيمة K

- زيادة حجم أيون الفلز
- نقصان استقرارية المعقدات
- نقصان قيمة K

حالة الأيونات الفلزية ذات الحجم المتساوي تقريباً والشحنات المختلفة، يلاحظ أن الأيونات ذات الشحنة الموجبة الأكبر تسلطاً في المجال الكهربائي أكبر، وبالتالي فهي تكون مركبات أكثر استقراراً. لاحظ على سبيل المثال استقرارية أزواج المركبات الآتية.

يلاحظ أن الأيونات ذات الشحنة الموجبة الأكبر تسلطاً في المجال الكهربائي أكبر، وبالتالي فهي تكون مركبات أكثر استقراراً. لاحظ على سبيل المثال استقرارية أزواج المركبات الآتية.



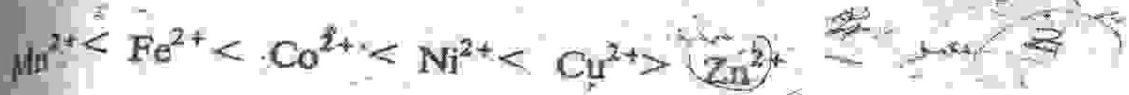
- حجم أيون الفلز متساو تقريباً
- نقصان الاستقرار
- نقصان قيمة K



- نقصان الاستقرار
- نقصان قيمة K

يحصل على نسبة الشحنة/نصف القطر من دمج عاملي الحجم والشحنة معاً. وهذه العلاقة مهمة جداً في تقرير استقرارية المركبات المعقدة. إن القيمة الأكبر لهذه النسبة تعني استقرارية أكبر للمركب المعقد المعني. لنأخذ على سبيل المثال وثبات M^{2+} للسلسلة الانتقالية الأولى. نعلم أن نصف القطر الأيوني يتناقص عبر سلسلة. وبهذا فإن النسبة [شحنة/نصف القطر] تزداد عبر السلسلة، وبالتالي

تزداد استقرارية المركبات المعقدة الناتجة . يسمى تسلسل الاستقرارية الآتي بالتسلسل الطبيعي للاستقرارية .



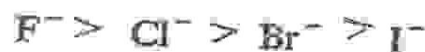
ان هذا التسلسل في الاستقرارية لا يعتمد على نوع الليكاند المستعمل .
 فعلى سبيل المثال ان استقرارية المركبات المعقدة لسلسلة الايونات المذكورة اعلاه مع ليكاند اثيلين ثنائي امين $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ او $[\text{M}(\text{EDTA})]^{2-}$ تتبع نفس التسلسل المذكور اعلاه . ان الشذوذ الذي يلاحظ عند ايون Zn^{2+} سببه هو ان نصف قطره اكبر من انصاف انقطاع بقية ايونات السلسلة .

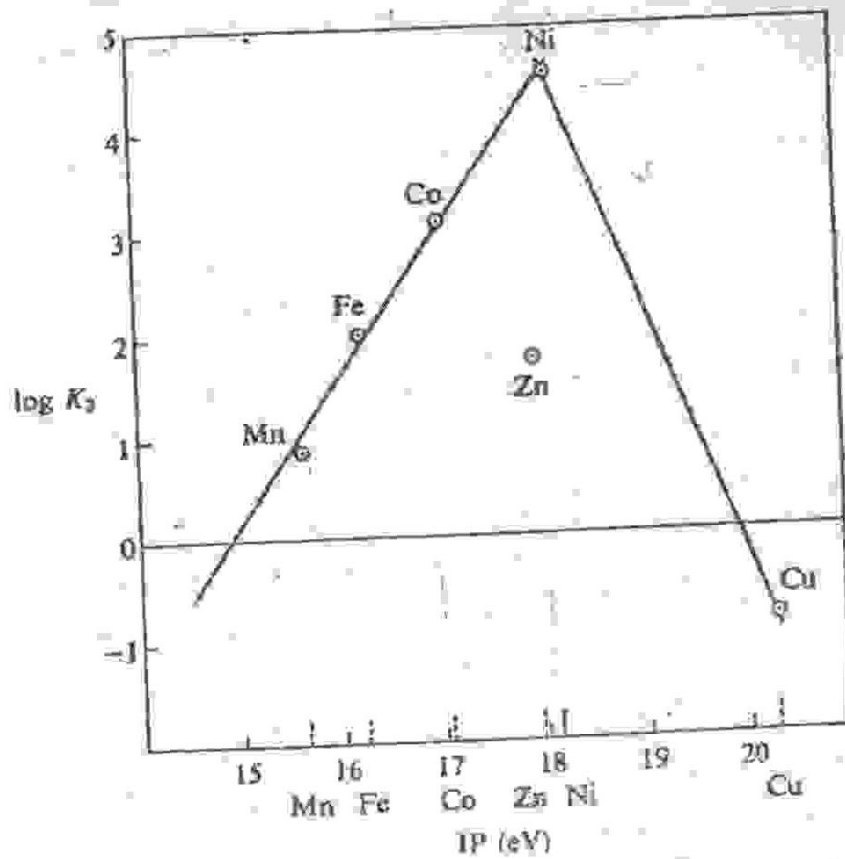
يمكن ايضاً ربط الاستقرارية بالكهرو سالبية وطاقت التآين للايونات المركزية ، كان يؤخذ بنظر الاعتبار طاقة التآين الثاني أو مجموع طاقتي التآين الاول والثاني . بما ان كلا من هاتين الخاصيتين يعد مقياساً لجذب الالكترونات/ يمكن اتخاذها كوسيلة لتقرير ميل الفلزات لتكوين المركبات المعقدة التساهمية . يبين الشكل 1-7 علاقة طاقة التآين الثاني بثابت تكوين المعقدات $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ لسلسلة ايونات $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. يلاحظ ان هذه العلاقة جيدة وتتسجم مع التسلسل الطبيعي للاستقرارية المذكورة اعلاه .

يلاحظ في الشكل 1-7 ان ايوني Cu^{2+} و Zn^{2+} يظهران شذوذاً كبيراً فالقيمة السالبة التي يتخذها $\log K$ للمعقد $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ هو ان ايون Zn^{2+} تفضل تكوين معقدات المربع المستوي مثل $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ على المعقدات الثماني السطوح . والقيمة الواطئة التي يتخذها $\log K$ لمعقد $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ تبين ان التفاعلات المؤدية الى تكوين هذا المعقد تختلف عن التفاعلات التي تتم بين بقية الايونات الموجبة مع اثيلين ثنائي امين .

2-3-2 تأثير الليكاند

على أساس التجاذب الكهروستاتيكي تكون ايونات الفلزات ذات الكهروموجبية العالية معقدات هاليدية تفزع استقراريةا حسب التسلسل الآتي





الشكل 1-7 علاقة طاقة التأين بتأثير تكوين المعقدات $[M(en)_3]^{2+}$

تغير ان عكس هذا التسلسل يلاحظ في استقرارية المركبات التي تكونها ايونات الفلزات القاطبة polarizing وكذلك القابلة للاستقطاب (Polarizable) مثل ايون Hg^{2+} . ان الفلزات ذات الكهروموجبية العالية تفضل الى حد كبير تكوين معقدات مع ايون F^- ومع ليكاندات واهية عن طريق الاوكسجين. وينقصان كهروموجبية للفلز. يتزايد الميل لتكوين معقدات مستقرة مع ليكاندات واهية عن طريق النايروجين. والفلزات ذات الكهروسالية (او ذات السلوك النبيل) تفضل التناسق مع S على التناسق مع O وتفضل التناسق مع P على التناسق مع N. وللفلزات النبيلة ايضاً ميل كبير جداً لتكوين معقدات مستقرة بتناسقها مع الاوليفينات. نشير هنا الى ماذكرناه في الجزء 1-2 حول تصنيف الفلزات في الجدول الدوري وفقاً لقابلية تقبلها للالكترونات من الليكاندات الواهية. وقد ذكرت ان الفلزات ذات الكهروموجبية العالية (وهي فلزات الصنف P) لها الفة عالية للاتحاد مع بعض الليكاندات، وان هذه اللفة تتناسب مع الصفات القاعدية لليكاند. تزداد

استقرارية المعقدات بأزدياد قاعدة الليكاند، فعل سبيل المثال تتناقص قاعدية الليكاندات الانية وكذلك استقرارية المعقدات التي تكونها وفق التسلسل الآتي



وعموماً ان الليكاندات الكيليتية مثل أثيلين ثنائي أمين $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ أكثر قاعدية من الليكاندات الأحادية السن مثل NH_3 . وهكذا فإن استقرارية المركبات المعقدة الكيليتية تكون أكثر استقراراً من المعقدات الناتجة مع ليكاندات أحادية السن. وكلما ازداد عدد الحلقات الكيليتية يصبح المركب المعقد أكثر استقراراً. لاحظ على سبيل المثال، ثوابت استقرارية المعقدات الانية

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad \log k = 11.9$$

$$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+} \quad \log k = 20.0$$

$$[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+} \quad \log k = 20.5$$

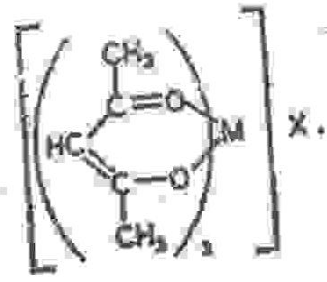
ان الحلقات الكيليتية ذات الاستقرارية الأكبر هي عادة حلقات خماسية لان إحدى زوايا الأضلاع تساوي 90° في المعقدات المستوية أو في المعقدات الثابتة السطوح. الحلقات السادسة غالباً ما توجد في المركبات العضوية، وهي تعطي مركبات معقدة أكثر استقراراً من الحلقات الخماسية الأليفاتية. وعلى ذكر الاستقرارية الناتجة عن التأثير الكيليتي. يلاحظ مثلاً ان الغينول يفرد وكذلك الينزالديهيد يفرد لا يكونان مركبات معقدة مستقرة غير إن اتحادهما معاً المثل، يبرزت سبيل الديهيد يعطي مركبات مستقرة كثيرة بسبب الحلقات الكيليتية الناتجة.



ان المعقدات التي يكونها الأستيون قليلة الأهمية، لكن المعقدات المشتقة من أستيل أستيون شديدة الاستقرارية بحيث يمكن تبخير بعضها دون ان يتجزأ. تكتسب استقرارية هذه المعقدات بدرجة رئيسية من التأثير الكيليتي.

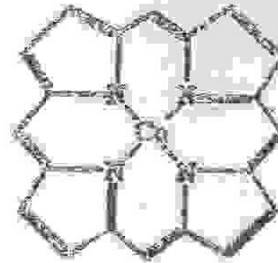
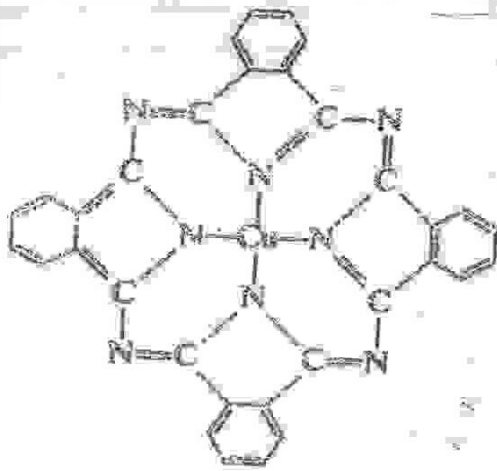
CH₂ CH₂ CH₂

مركب



اضافة الى ما ذكرناه عن الحلفات الكيليتية والتأثير الكيليني وهنا في الفصل الثاني نضيف فنقول ان التأثير الكيليني هو يتصل بتأثير الأنتروبي وتأثير الأنتالبي حين يصبح تأثير استقرارية المجال البلوري ذا أهمية. بعد ان يتم اتصال إحدى نهايتي جزيئة اثلين ثنائي امين بأيون الفلز المركزي، يزداد التركيز الفعال لجسوة NH₂- (النهاية الثانية لجزيئة اثلين ثنائي امين) لان حركة هذه المجموعت تصبح مقيدة وتقتصر على حجم صغير جداً في المنطقة المجاورة لايون الفلز، وكل جزيئة اثلين امين تروج جزيئي ماء وبنا يزداد عدد الجسيمات الكلي في النظام ويزداد الأنتروبي. ان جزيئة EDTA تكون معقدات مستقرة جداً مع بعض الايونات الفلزية. تقوم جزيئة EDTA بأحاطة وتغليف ايون الفلز مزججة عدداً من جزيئات الماء اقضاء ست جزيئات متساقطة، وبنا يزداد عدد الجسيمات الكلي في النظام ويزداد الأنتروبي. ويزداد الأنتروبي أيضاً نتيجة معادلة الشحنات في الليكاند EDTA⁴⁻ وايون الفلز Mⁿ⁺. ان معادلة الشحنات في مذيب قطبي مثل الماء تزيل جزءاً كبيراً من انتظام جزيئات المذيب حول الايونات في مذيب حول الايونات وهذا التأثير يؤدي الى زيادة الأنتروبي.

هنالك ليكاندات مثل بورفين (الفصل الثاني) او ثالوسميانين Phth-alocynin²⁻ تتألف من حلفات متصهرة ببعضها. وهذه الليكاندات تكون معقدات ذات استقرارية استثنائية مع ايونات فلزية (مثل Cu²⁺) تميل لتكوين معقدات مستوية. ان هذه الليكاندات تفرض التركيب المستوي على بعض الايونات (مثل Be²⁺, Zn²⁺) التي لاتميل الى تكوين مركبات مستوية مع ليكاندات احادية السن.



عوامل اخرى

هناك عوامل اخرى تؤثر في استقرارية المركبات المعقدة. ومن هذه

العوامل.

1 - العوامل المهيمنة كالضغط ودرجة الحرارة، تتكهن دوراً هاماً في استقرارية بعض المركبات المعقدة. فعلى سبيل المثال ان المعقدات المحتوية على ليكاندات متطابرة (الامونيا، اثيلين ثنائي امين، الماء) تكون اقل استقرارية عند الدرجات الحرارية العالية مقارنة باستقرارية هذه المعقدات عند درجات الحرارة الاعتيادية. فعلى سبيل المثال، يعاين المركب $[Cr(en)_3]Cl_3$ تجزؤاً عند تسخينه الى درجة 210 مئوية



كما ان اختزان الضغط الذي يخضع له معقد معين قد يؤدي الى فقدان احد مكوناته المتطابرة.

2 - عوامل التركيز: ان استقرارية او حتى وجود بعض المركبات المعقدة تتأثر كثيراً بتغيرات التركيز. ان بعض المعقدات التي توجد في الحالة الصلبة تنحل عند اذابتها في احد المذيبات. وفي هذه الحالات تمتلك جزيئات المذيب قابلية افضل للتناسق مع ايون الفلز من الليكاندات الاخرى المتناسقة معه في الحالة الصلبة. فعلى سبيل المثال، يوجد الايون

$[CrCl_2]^{2+}$ في الحالة الصلبة بلون اصفر، وعند إذابته في الماء يتحول اللون إلى الأزرق نتيجة تكون الأيون $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$. وقد يعاد تكون الأيون الأصلي بإضافة حانض الهيدروكلوريك وإن أيون $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ذو اللون الوردي يتحول في المحلول المائي إلى معقدات زرقاء بإضافة Cl^- أو Br^- أو SCN^- ، ويتجفيف المحلول يعاد تكون الأيون المائي الأصلي.

إن تأثير عامل التركيز قد يؤدي في بعض الأحيان إلى تكون معقد أكثر استقراراً. فمثل سبيل المثال، يعاقب المعقد $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ ذو اللون الأخضر تحولاً بطيئاً إلى المعقد $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ذي اللون البنفسجي الذي يعد أكثر استقراراً من المركب الأصلي.



بنفسجي أخضر

3 - طبيعة الأيون الموجود خارج كفة التناقص، فتأثر الاستقرارية الطولية لبعض المعقدات أحياناً بوجود بعض الأيونات الموجودة خارج كفة التناقص. فمثل الأيونات تنميل للذخول إلى كفة التناقص وإحياناً على حساب الليكاندات المتناسقة قبلها. من الأيونات مثل CN^- و SCN^- و Cl^- و Br^- و $C_2O_4^{2-}$ و NO_2^- على هذا المثل. أما أيون NO_3^- فلا ميل لتكوين أيون ClO_4^- يتغير إلى هذا المثل بحيث يمكن تفسير كثر من المركبات المعقدة في محلول هذا الأيون فمثل أن يتناسق مع أيون الفلز.

Handwritten signature or mark.

4 - طرق تقدير ثابت الاستقرارية

تقدر ثوابت تكوين المعقدات بواسطة الطرق المعتادة لتقدير ثوابت توازن التفاعلات المختلفة. وهذه الطرق تشمل الطرق الطيفية وطرق التسحيح الجهادي وطرق البولاروغرافي وطرق قياس جهود الأقطاب، وطرق قياس قابلية الذوبان وطرق الجاذب الأيوني. وفي هذا الفصل يكتفى أن نشير إلى بعض هذه الطرق.

الفصل الثامن

ميكانيكية تفاعلات المركبات المعقدة

Mechanisms of Reactions of Complex Compounds

1-8

على الرغم من بعض الفروض الذي يكتف طيبة التأخر الكيمياء في المركبات المعقدة والتوزيع الإلكتروني فيها، تعد تفاعلات التعويض التي تسببت عن معقدات الفلزات الانتقالية من أكثر التفاعلات التي تمت دراستها من الناحية الحركية والميكانيكية. والمركبات التي تمت دراستها بصورة شاملة تقريباً هي المعقدات الثمانية السطوح.

إن الاستعاضة عن إحدى الميكانيكيات في مركب معقد معين بالمركبات الأخرى قد تستغرق فترة زمنية تقدر بالفترة الزمنية لمرزج المواد المتفاعلة. وبمجرد الاعتقاد أن يحصل فيها التعويض بهذه السرعة بأنها معقدات ثمانية السطوح بلوغ حالة التوازن لهذه المعقدات بصورة سريعة. وأن معدل سرعة تفاعلها مع الأيونات سريع جداً بحيث يصعب قياسه بوسائل القياس الاعتيادية. والمعقدات التي تتفاعل فيها تفاعلات التعويض بصورة بطيئة نسبياً (عمر النصف أكبر من دقيقة واحدة) تصنف بكونها خاملة *inert*. ونظراً لكون تفاعلات المركبات الفعالة سريعة دون حصولها لا يعتمد على التاريخ السابق للمذيب، لكن الأمر ليس كذلك بالضرورة لتفاعلات المركبات الخاملة. نشير هنا إلى ما جاء في مقدمة الفصل السابع حول

عدم الخلط أو المزج بين مصطلحي «مستقر (Stable)» و «خامل (inert)» وكذلك بين مصطلحي «غير مستقر (unstable)» و «فعال (labile)» ونشير أيضاً إلى المفاهيم الترموديناميكية والحركية التي مر ذكرها عن هذه المصطلحات. إن مصطلح «خامل (inert)» يستعمل عموماً لأغراض مقارنة معدل سرعة التفاعلات الكيميائية.

2-8 معقدات الأوربتال الداخلي الحاملة والفعالة

استناداً إلى نظرية آصرة التكافؤ نستعمل الأوربتالات المهجنة d^2sp^3 لتكوين المعقدات ذات الأوربتال الداخلي. وبالنسبة لفلزات السلسلة الانتقالية الأولى إن أوربتالات d المقصودة هي أوربتالات $3d$. والأوربتالان المستغلان في تكوين الأوربتالات المهجنة هما أوربتالاً مجموعة g (dx^2-y^2, dz^2). أما الكترونات الفلز الانتقالي في هذه المعقدات فتشغل مجموعة أوربتالات t_2g وهي أوربتالات لا تشترك في تكوين أواصر كيميائية. ولقد أشار تاوبه Taube إلى وجود علاقة مهمة بين التركيب الإلكتروني ومعدل سرعة التفاعلات الكيميائية لمعقدات الأوربتال الداخلي. يعد المعقد فعالاً (labile) في حالة عدم إحتواء أوربتالات t_2g على الإلكترونات أو إحتوائها على الكترون واحد أو الكترونين (t_2g^0, t_2g^1, t_2g^2). وبعبارة أخرى إذا كانت أوربتالات t_2g جميعها شاغرة أو تحتوي على شاغر واحد أو شاغرين فإن معقد الأوربتال الداخلي يعد فعالاً. أما إذا كانت أوربتالات t_2g جميعها مشغولة بالكترون واحد على الأقل فالمعقد يعد خاملاً. وبموجب هذا التصنيف تفصح معقدات كاتيونات الفلزات الانتقالية ذات التركيب الإلكتروني d^2, d^1, d^0 ضمن المعقدات الفعالة، أما المعقدات ذات التركيب الإلكتروني لأوربتالات t_2g (d^6, d^5, d^4, d^3) فهي معقدات خاملة.

استناداً إلى نظرية الأوربتال الجزئي التي تعطي المعقد الأوربتال الداخلي إسم معقد البرم المزدوج أو معقد البرم الواطيء، يعد المعقد فعالاً في حالتي

- 1 — كون أوربتالاً g شاغرين.
- 2 — كون احد أوربتالات t_2g شاغراً، أي عندما لا تحتوي أوربتالات t_2g على الإلكترونات أو تحتوي على الكترون واحد أو الكترونين.

ويعد المعقد خاملاً في حالتي

- 1 — كون أوربتالاً eg شاغرين.

2 -- إحتواء جميع اوربتالات t_{2g} على الكترولونات إما بصورة جزئية أو بصورة مكتملة. وفي هذه الحالة تتخذ اوربتالات t_{2g} أحد الترتيبات الالكترونية $t_{2g}^3, t_{2g}^4, t_{2g}^5, t_{2g}^6$.

يلاحظ أن كلتا نظرتي آصرة التكافؤ والاوربتال الجزئي تعطي نتائج متشابهة. تعد جميع معقدات الاوربتال الخارجي (المعقدات ذات الاواصر الهجيننة sp^3d^2) من المعقدات الفعالة، وهكذا يعد المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ خاملاً (لانه ذو اوربتال داخلي) والمعقد $[FeF_6]^{3-}$ فعالاً (لانه ذو اوربتال خارجي). بين الجدول 1-8 التراكيب الالكترونية لبعض أيونات الفلزات الانتقالية التي تكون المعقدات الحاملة والفعالة وفقاً لتصنيف توب.

الجدول 1-8 التركيب الالكتروني لمعقدات الاوربتال الداخلي الحاملة والفعالة

التركيب الالكتروني	نظرية الاوربتال الجزئي	نظرية آصرة التكافؤ	أيون الفلز المركزي
			Labile Complexes
$d^0d^0d^0D^2SP^3$	t_{2g}^0	e_g^0	Sc(III), Y(III), rare earths(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Ce(IV), Th(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI)
$d^1d^0d^0D^2SP^3$	100	00	Ti(III), V(IV), Mo(V), W(V), Re(VI)
$d^1d^1d^0D^2SP^3$	110	00	Ti(II), V(III), Nb(III), Ta(III), W(IV), Re(V), Ru(VI)
			Inert Complexes
$d^1d^1d^1D^2SP^3$	111	00	V(II), Cr(III), Mo(III), W(III), Mn(IV), Re(IV)
$d^2d^1d^1D^2SP^3$	211	00	$Cr(CN)_6^{4-}$, $Mn(CN)_6^{3-}$, Re(III), Ru(IV), Os(IV)
$d^2d^2d^1D^2SP^3$	221	00	$Mn(CN)_6^{4-}$, Re(II), $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(phen)_3^{2+}$, Ru(III), Os(III), Ir(IV)
$d^2d^2d^2D^2SP^3$	222	00	$Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(phen)_3^{2+}$, Ru(II), Os(II), Co(III) (except CoF_6^{3-}), Rh(III), Ir(III), Pd(IV), Pt(IV)

يلاحظ في ميكانيكية Sp^2 أن الخطورة المقررة لمعدل سرعة التفاعل تتضمن تكوين مركب وسطي عدده التناسقي 7. وعلى ضوء تصنيف توب لمعقدات الأورثال الداخلي وفق نظرية أسرة التكافؤ، يعد الأورثال الشاغر في sp^2 ضرورياً لتكوين المركب الوسيط ذي عدد التناسقي 7. وعلى غرار نظرية الأورثال الجزيئي يعد الأورثال الشاغر في sp^2 أورثالاً غير أصري، وهو مستعد لتكوين الأسرة الإضافية في المركب الوسيط ذي عدد التناسقي 7. إن أي أيون فلز لا يفرغ فيه هذا الأورثال الشاغر لا يجذب التفاعل وفق الميكانيكية Sp^2 ، وإذا أهد له ان يتفاعل بهذه الميكانيكية وجب أن يوفر أورثالاً شاغراً في sp^2 وذلك بترقية أحد الالكترونات الى أورثال تقيض للتأخر، وحتى في هذه الحالة لا يجذب، وفق اعتبارات الطاقة، تكوين المركب الوسيط ذي عدد التناسقي 7، لأن هذه العملية تزيد عدد الالكترونات تقيضة التأخر. وفي مثل هذه الحالات تفضل ميكانيكية Sp^1 لأنها تحتل عدد الالكترونات تقيضة التأخر.

3-8 طاقة استقرار المجال البلوري Crystal field Stabilization energy

نعلم أن أورثالات sp^2 تشغلها الالكترونات قبل أورثالي sp^2 . ونعلم أن أورثالات sp^2 لا تواجه الليكاند مباشرة وإنما تتخذ اتجاهات تنحصر بين الليكاندات. نتوقع للمجموعة النيوكليوفيلية المهاجمة أن تصل الى أيون الفلز عبر إقترابها من بين مواقع الليكاندات. وبهذا نتوقع للمجموعة المهاجمة أن تتأثر بالالكترونات الموجودة في sp^2 . فإذا كانت أورثالات sp^2 مختلفة فإنها تتنافر مع الكترونات المجموعة المهاجمة مما يؤدي الى ارتفاع طاقة التنشيط. وبهذا التأويل تعد مثل هذه المعقدات خاملة. وأكثر المعقدات عمولاً هي ذات التركيب الالكتروني d^0 ومن أمثلتها $[Pt(NH_3)_4]^{4+}$ كان أورثال واحد أو أكثر من أورثالات sp^2 مشغولاً بالكرون واحد، فعندها يكون ارتفاع طاقة التنشيط أقل مما عليه في الحالة الأولى لأن المجموعة المهاجمة تستطيع أن تقرب من أيون الفلز عبر أورثال ذي كثافة الكترونية أقل. وهكذا تعد المعقدات ذات التركيب الالكتروني d^1, d^2, d^3 فعالة وتجذب ميكانيكية Sp^2 لأنها والحالة هذه تتطلب طاقة تنشيط واطنة.

يمكن تقدير طاقة التنشيط لميكانيكية معينة وذلك من مقارنة استقرار المجال البلوري (تكتب بالحروف الأولى CFSE) للمعقد المتفاعل وطاقة استقرار

المجال البلوري للمركب الوسطي أو لحالة الانتقال، مفترضين تركيباً معيناً لها. وهذا التركيب هو شكل الهرم المربعي للمركب الوسطي ذي عدد التناسق 5 (وفق ميكانيكية S_N^1 ، وشكل ثنائي الهرم الخماسي للمركب الوسطي ذي عدد التناسق 7 (وفق ميكانيكية S_N^2).

إن إزالة إحدى الليكاندات من كرة تناسق مركب معقد ثنائي السطوح لغرض تكوين مركب وسطي خماسي التناسق (هرم مربعي) لاشك سيؤثر على إنقسام مستويات طاقة أوربتالات d. فإذا صاحب هذا التحول خسارة كبيرة في إستقرارية المجال البلوري، فعندها تلزم طاقة تنشيط كبيرة لأجازه، وبذا يعد المعقد الثاني السطوح المتفاعل خاملاً *inert*. أما إذا لم يصاحب هذا التحول أية خسارة أو خسارة قليلة في إستقرارية المجال البلوري، فالمركب المتفاعل يعد فعلاً *labile*. تؤخذ نفس الاعتبارات في تقدير الفرق في طاقة إستقرارية المجال البلوري لتفاعل المركب الثاني السطوح من خلال تكوين مركب وسطي عدد التناسق فيه يساوي 7. يرمز للخسارة بأشارة موجبة وللربح بأشارة سالبة. الخسارة في الطاقة تزيد من طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل، والربح في الطاقة يقلل من طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل. يبين الجدولان 2-8, 3-8 تقديرات طاقة إستقرارية المجال البلوري (E_a) في المجالين القوي والضعيف لتفاعلات تحصل عبر تكوين مركب وسطي خماسي التناسق (الجدول 2-8) ولتفاعلات تحصل عبر تكوين مركب وسطي سباعي التناسق (الجدول 3-8). الجدول 2-8 يخص ميكانيكية S_N^1 والجدول 3-8 يخص ميكانيكية S_N^2 .

إن حساب طاقة إستقرارية المجال البلوري لبنى مركبات أعداد التناسق المختلفة، يعتمد على معرفة مسبقة لكيفية إنقسام مستويات طاقة أوربتالات d. يستطيع الطالب من خبرته السابقة ان يحسب طاقة إستقرارية المجال البلوري لبنية ثنائي السطوح. ولقد وضحنا في الفصل الرابع (الجزء 3-44) كيفية إنقسام مستويات طاقة أوربتالات d لأعداد التناسق المختلفة مبينين طاقاتها النسبية فقط. ولكي يستطيع الطالب من حساب طاقة إستقرارية عددي التناسق 7,5 (وهما مهمان هنا) لابد من معرفة طاقة كل مستوى من مستويات أوربتالات d. ومن الطبيعي ان الالكترونات تشغل أولاً الأوربتالات طاقة أولاً. وهذه الطاقات مبينة في الجدول 4-8.

الجدول 2-8 طاقة إستقرارية المجال البلوري لميكانيكية S_N^1

Octahedral Square Pyramidal

الظلم	المجال القوي			المجال الضعيف		
	هرم مربعي	ثمانى السطوح	E_a	هرم مربعي	ثمانى السطوح	E_a
d^0	0	Dq	0	0	Dq	0
d^1	4	4.57	-0.57	4	4.57	-0.57
d^2	8	9.14	-1.14	8	9.14	-1.14
d^3	12	10.00	2.00	12	10.00	2.00
d^4	16	14.57	1.43	6	9.14	-3.14
d^5	20	19.14	0.86	0	0	0
d^6	24	20.00	4.00	4	4.57	-0.57
d^7	18	19.14	-1.14	8	9.14	-1.14
d^8	12	10.00	2.00	12	10.00	2.00
d^9	6	9.14	-3.14	6	9.14	-3.14
d^{10}	0	0	0	0	0	0

نستخلص من الجدولين 2-8, 3-8 المعلومات الآتية: —

1 — إن معقدات d^3 ومعقدات اليرم الواطيء d^6, d^8 هي الانظمة التي تتأثر كثيراً بتكوين حالة الانتقال لكنا ميكانيكيتي S_N^1 و S_N^2 . وتصير آخري، إن هذه الانظمة تعاني خسارة كبيرة في طاقة إستقرارية المجال البلوري. وإذا ما نظرنا الى عام طاقة إستقرارية المجال البلوري فقط، فإن هذه الانظمة تتفاعل ببطء بكننا ميكانيكيتي S_N^1, S_N^2 .

2 — المعقدات d^0, d^1, d^2 وكذلك معقدات d^5 ذات اليرم العالي ومعقدات d^{10} لاتعاني خسارة في إستقرارية المجال البلوري بغض النظر عن نوع الميكانيكية المقترحة. وبموجب هذا الاعتبار تعد هذه المعقدات فعالة labile. وهذا هو نفس الاستنتاج الذي نخرج به من تفسيرات نظرية أصرة التكافؤ. وإذا ماردنا أن نفضل ميكانيكية معينة على الأخرى فإننا

الجدول 8-4 طاقة مستويات اوربتالات d

البنية الهندسية	dx^2-y^2	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
المربع المربعي	$9.14 Dq$	0.86	-0.86	-4.57	-4.57
ثنائي الهرم الخمسي	$2.82 Dq$	4.93	2.82	-5.28	-5.28

نختار ميكانيكية S_N^2 لأن مقدار الرفع في طاقة إستقرارية المجال البلوري وفق ميكانيكية S_N^2 يعد أكبر مما عليه في ميكانيكية S_N^1 .

3 - تتفق نظرية المجال البلوري مع نظرية آصرة التكافؤ حول معدلات سرعة تفاعلات المعقدات ذات الأوربتال الداخلي وهي d^3, d^4, d^5, d^6 . ومفاد هذا الاتفاق هو أن هذه المعقدات خاملة inert سواء بميكانيكية S_N^1 أم S_N^2 . وبالنسبة لنظرية المجال البلوري تقع فعالية هذه المعقدات للتفاعل بأي من الميكانيكيتين وفق التسلسل $d^6 > d^3 > d^4 > d^5$.

4 - بالنسبة للمعقدات ذات الأوربتال الخارجي (أي ذات المجال البلوري الضعيف) للانظمة d^3 إلى d^{10} نتوقع لنظامي d^3, d^8 فقط أن يتفاعلا ببطيء بكلتا الميكانيكيتين. أما بقية الانظمة وهي d^4, d^5, d^6, d^7, d^9 فإنها تتفاعل بسرعة.

5 - لا تتفق النظرية حول فعالية معقدات d^8 ذات الريم العالي في تفاعلاتها بأي من الميكانيكيتين. فنظرية آصرة التكافؤ تضع هذه المعقدات في مستوى فعالية للمعقدات ذات الريم العالي المذكورة في الملاحظة الرابعة أعلاه، في حين إن نظرية المجال البلوري، وكما يتضح من بيانات الجدولين 2-8, 3-8 تصنف هذه المعقدات بمستوى حمل inertness معقدات d^3 ، لأن كلا نظامي d^3, d^8 يعاني نفس الخسارة في أستقرارية المجال البلوري وكلتا الميكانيكيتين. يلاحظ من البيانات الجدولين أيضاً إن معقدات d^8 ذات الريم العالي من ناحية تتفاعل بمعدلات سرعة تفوق معدلات سرعة تفاعلات d^3, d^6 ، ومن الناحية الأخرى تعد معدلات سرعة تفاعلاتها بطيئة إذا ما

قورنت بمعدلات سرعة تفاعلات الانظمة d^7 , d^9 , d^{10} . لم تستطع نظرية
أصرة التكافؤ ان تجري مثل هذه المقارنات بين هذه الانظمة.

حين تتفق النظريتان في تخميناتهما تأتي النتائج التجريبية منسجمة مع
هذه التخمينات. والاتفاق بينهما جيد حول تخمين التفاعلات السريعة للمعقدات
المحتوية على اوربتال شاغر واحد على الاقل من اوربتالات d الداخلية. غير ان هذا
الاتفاق يبنى على اسباب مختلفة. فنظرية أصرة التكافؤ تحيد والحالة هذه ميكانيكية
 SN^2 من خلال توفر الاوربتال الشاغر الذي يسهل تكوين أصرة تساهمية جديدة، أو
بعبارة أخرى، يسهل تكوين المركب الوسطي ذي التناسق السباعي. أما نظرية المجال
البلوري فيعرف عنها أنها لاتعترف بالتأصر التساهمي أو بتوفر أوربتال شاغر. وهذه
النظرية تبنى جميع توقعاتها حول إمكانية تكوين مركب وسطي خماسي التناسق
(ميكانيكية SN^1) أو سباعي التناسق (ميكانيكية SN^2) دون خسارة أو نقصان
في طاقة إستقرارية المجال البلوري. وتعبير آخر، إن نظرية المجال البلوري لاتبهم بنوع
الميكانيكية قدر إهتمامها بالحفاظ على زيادة إستقرارية المجال البلوري في المركب
الوسطي الناتج. وشرط توفر الاوربتال الشاغر ليس ملزماً على الدوام لحصول التفاعل
وفق ميكانيكية SN^2 . نستنتج مما تقدم، أن نظرية المجال البلوري لاتعقد نفسها في
تخمين معدل سرعة التفاعل بميكانيكية معينة. وثمة سيزة أخرى تفضلها على نظرية
أصرة التكافؤ كونها قادرة، من خلال تصنيف معين، على إجراء مقارنات حول
معدلات سرعة التفاعلات ليس باستطاعة نظرية أصرة التكافؤ اجراؤها.

لا بد أن نقول هنا. حول استعمال بيانات الجدولين 2-8, 3-8، أن طاقة
المجال البلوري لاتشكل الا جزءاً صغيراً فقط من طاقة الانظمة التي ذكرت أعلاه.
وان طاقة المجال البلوري تسهم بجزء صغير فقط من طاقة التنشيط. وهناك عوامل
أخرى كثيرة تسهم بطاقة التنشيط ومنها

- (أ) تجاذب فلز ليكاند (قوة الاصرة فلزليكاند)
- (ب) تنافر ليكاند — ليكاند
- (ج) شحنة الايون المركزي
- (د) حجم الايون المركزي
- (هـ) شحنة طبيعية الليكاند المراد إزاحتها
- (و) شحنة وطبيعة الليكاند المهاجمة (المجموعة النيوكليوفيلية)

ولابد أن نقول أيضاً أن تخمينات نظرية المجال البلوري ونظرية آصرة التكافؤ تشمل معدلات السرعة النسبية (وليس المطلقة) لتفاعل المعقدات ذات الأعداد المختلفة من الكترولونات d. إن معدل السرعة المطلق يقدر بمجمل التغيرات التي تحصل في العوامل المذكورة أعلاه.

4-8 تأثير العوامل الكهروستاتيكية على معدل سرعة التفاعلات

شرحنا في الجزء 3-8 تأثيرات المجال البلوري. وفي هذا الجزء نعطي بصورة مختصرة تأثير العوامل الكهروستاتيكية على معدل سرعة تفاعلات التعويض. ولكي نبعث تأثيرات عامل المجال البلوري نختار نظاماً تكون أوربتالات d فيه شاغرة كلياً أو ممتلئة كلياً. والعوامل الكهروستاتيكية ذات الأهمية هي شحنة وحجم الأيون المركزي وشحنة وحجم الليكاند المهاجمة والليكاند المغادرة. نورد بشأن هذه العوامل الملاحظات الآتية

1 — تزداد فرصة حصول تفاعل التعويض بنوع من ميكانيكية S_N^1 إما بانخفاض شحنة وازدياد حجم الأيون المركزي أو المجموعة المغادرة (المراد استبدالها بالمجموعة المهاجمة). فعلى سبيل المثال، يحصل استبدال إحدى جزيئات الماء من المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ أسرع من استبدال جزيئة الماء من المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ، ويحصل استبدال أيون الهاليد من المعقد $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ أسرع من استبدال $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$.

2 — تزداد فرصة حصول تفاعل التعويض بنوع من ميكانيكية S_N^2 وذلك بنقصان حجم وازدياد شحنة المجموعة المهاجمة. إن مجموعة مهاجمة بهذه المواصفات تستطيع بسهولة أن تصل إلى الأيون المركزي وتكون معه آصرة تساهمية أو مركباً وسطياً سباعي التناسق. وإذا ما أردنا أن نقارن كفاءة أيونات الهاليد بثابة ليكاندات نيوكليو فيلية مهاجمة لتفاعل يحصل بميكانيكية S_N^2 ، لا بد أن نكتب التسلسل الآتي $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

3 — لأزدياد شحنة الأيون المركزي تأثيرات متضاربة على ميكانيكية S_N^2 . إن إزدياد هذه الشحنة يجعل كسر آصرة فلز — ليكاند مغادرة صعباً، لكنه

بجمل تكونين آصرة فلز — ليكاند مهاجمة أسهل. ومحصلة تأثير هذه العاملين المتضارين تعتمد على الاسهام النسبي لكلا العاملين. إن عامل إزدياد شحنة الايون المركزي يخمن أفضلية ميكانيكية S_N^2 على ميكانيكية S_N^1 .

4 — تزداد فرصة حصول تفاعل التعويض بميكانيكية S_N^2 بازدياد شحنة وحجم الايون المركزي.

5 — تميل تفاعلات التعويض بكلتا ميكانيكيتي S_N^1 , S_N^2 للحصول بصورة سريعة وذلك بانخفاض شحنة المجموعة المغادرة وازدياد حجمها. تتضائل فرصة S_N^1 حين تكون شحنة المجموعة المغادرة عالية وحجمها صغيراً جداً. وهذا التأثير تزداد فرصة ميكانيكية S_N^2 . وكذلك تتضائل فرصة ميكانيكية S_N^2 حين تكون المجموعة المغادرة كبيرة الحجم (تحول دون تسهيل مهمة اتصال المجموعة المهاجمة بسبب الاعاقة الفراغية). وهذا التأثير تزداد فرصة ميكانيكية S_N^1 .

6 — تلعب الليكاندات الأخرى المتصلة بالايون المركزي دوراً مهماً في تفضيل ميكانيكية معينة على ميكانيكية أخرى. فعندما تكون هذه الليكاندات كبيرة الحجم جداً، يلعب عامل الاعاقة الفراغية السبب عنها دوراً في توجيه التفاعل. إن الشحنة السالبة لهذه الليكاندات تلعب أيضاً دوراً مهماً في توجيه التفاعل. وهكذا فبازدياد الشحنة السالبة لهذه الليكاندات تفضل ميكانيكية S_N^1 . أما ميكانيكية S_N^2 فيتضائل احتمال حصولها بسبب تنافر شحنة هذه الليكاندات مع الشحنة السالبة للمجموعة المهاجمة.

إن الملاحظات التي ذكرت الى هذا الحد تمثل تخمينات مفرطة في البساطة لموضوع هو في الواقع شائك وصعب جداً. لم تأخذ هذه التخمينات بنظر الاعتبار تأثير التآصر II. يمكن لليكاند غير مشبعة (تحتوي على التآصر II) أن تكون أكثر فاعلية في إزاحة المجموعة المغادرة لأنها تزيد من قوة التآصر في المركب الوسطي. وإذا كانت الليكاند غير المشبعة هي الليكاند المراد إزاحتها يصبح من الصعب لليكاند أخرى أن تحمل محلها. وثمة تنويه أخير هو أن التخمينات التي اجريت أعلاه مبنية أساساً على تصورات كهروستاتيكية لايسري مفعولها حين يتصف المركب المتفاعل بدرجة أو بأخرى من التآصر التساهمي.

5-8 ميكانيكية تفاعلات التعويض

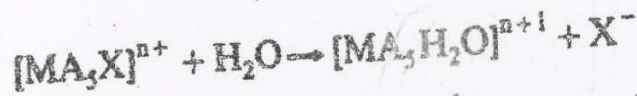
(Mechanisms of Substitution Reactions)

إن أكثر المعقدات التي درست هي المعقدات الثمانية السطوح لأبوني Co^{3+} , Cf^{3+} . وسبب ذلك بالدرجة الأولى هو أن معقدات هذين الأيونين على درجة من الخمول **Inertness** تسمح بإجراء قياسات تؤدي إلى معرفة معدل سرعة التفاعل كما تؤدي أيضاً إلى اقتراح ميكانيكية معينة وتفضيلها على ميكانيكية أخرى. أما المعقدات الفعالة **labile** فلا يمكننا بالسهولة المطلوبة في إتخاذ قرار حول الميكانيكية المفضلة، ذلك لأن تفاعلاتها سريعة جداً ويصعب دراستها بوسائل القياسات الاعتيادية.

ومن الأسباب الأخرى التي دعت إلى دراسة معقدات هذين الأيونين هو أن مركباتهما كثيرة جداً ومتنوعة ويسهل تحضيرها. ولقد درست أيضاً مركبات الفلزات الأخرى الموجودة في طائفتي هذين الفلزين. تصنف تفاعلات التعويض لسهولة الدراسة إلى عدد من الأنواع، ويتضمن هذا الفصل دراسة بعض هذه التفاعلات للمركبات الثمانية السطوح وكذلك دراسة تفاعل تأكسد إختزال وتفاعلات التعويض للمركبات ذات الشكل المرهبي المستوي.

5-8 التحلل المائي في الوسط الحامضي (Acid hydrolysis)

تتضمن هذه التفاعلات إستبدال إحدى الليكاندات المتناسقة بواسطة جزيئة ماء. لهذا السبب يطلق على هذه التفاعلات إسم «التحليل المائي» (aquation)



ويستعمل مصطلح «التحلل المائي» أيضاً لتفاعل من نوع

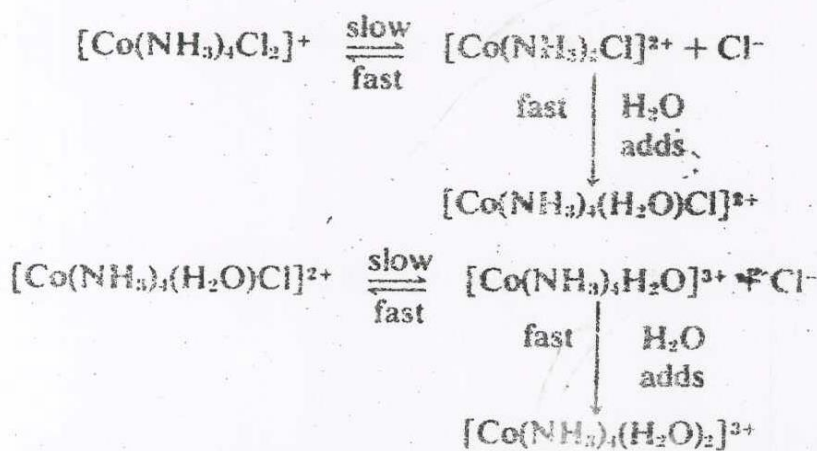


ولغرض التمييز بين التفاعلين يطلق على الأول إسم «التحلل المائي في الوسط الحامضي» ويطلق على الثاني إسم «التحلل المائي في الوسط القاعدي».

تخضع تفاعلات التحلل المائي في الوسط الحامضي لحركية من الدرجة

الأولى ، لأن معدل سرعة التفاعل يعتمد على تركيز المركب المتفاعل وان تركيز المذيب لا يطرأ عليه تغير محسوس . وهذه الملاحظات لاتعني بالضرورة حصول التفاعل بميكانيكية S_N^1 ، إذ يمكن للتفاعل أن يخضع لحركية من الدرجة الأولى حتى وإن كان ثنائي الجزيئي bimolecular ينضمّن شمول جزيئة الماء . ومع ذلك ، يمكن التوصل الى الميكانيكية المناسبة من خلال معرفة التغيرات التي تطرأ على ثابت معدل سرعة التفاعل نتيجة تغير بعض خصائص المركب المتفاعل .

لوحظ أن معدل سرعة تفاعل المعقد $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ أبطأ بكثير من معدل سرعة تفاعل المعقدين $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, $Cis-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. يمكن تعليل هذا الفرق على أساس محصلة الشحنة على المركب المتفاعل . ان المركب $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ يعاني إستبدال أيوني الكلوريد بخطوتين ، وعلى اساس محصلة الشحنة على المركب بعد معدل سرعة الخطوة الثانية أبطأ من الخطوة الأولى . إذ كلما كانت محصلة الشحنة الموجبة كبيرة تزداد صعوبة إزاحة أيون الكلوريد ذي الشحنة السالبة . وعلى اساس ميكانيكية S_N^1 يحصل إستبدال أيوني الكلوريد من المعقد $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ بخطوتين كما يأتي



إن انخفاض معدل سرعة إستبدال أيون Cl^- الثاني بسبب إزدیاد محصلة الشحنة الموجبة على المعقد ، يؤيد أن الخطوة المهمة في الميكانيكية هي كسر آصرة فلز — ليكاند مغادرة . وهذا الاستنتاج يؤيد ميكانيكية S_N^1 المقترحة . ولو كانت الميكانيكية المقترحة هي ميكانيكية S_N^2 لكان معدل سرعة إستبدال أيون Cl^- الثاني سريعاً مقارنة بمعدل سرعة أيون Cl^- الأول ، لأن إزدیاد الشحنة الموجبة على المعقد يجذب إقتراب المجموعة النيوكليوفيلية من أيون الفلز ، كما جاء في الملاحظتين 3,2 في الجزء 8-4 .

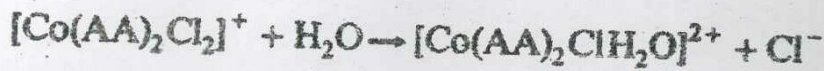
إن إستبدال جزيئات الامونيا في معقدات الكوبلت الامينية بواسطة
ليكاندات كيليتية مثل dien, trien, en وغيرها، يؤدي الى انخفاض معدل سرعة
التفاعلات، ولكن ليس بنفس درجة انخفاض معدلات السرعة التي تحدثها محصلة
الشحنة الموجبة على المعقدات. لاحظ على سبيل المثال، معدلات السرعة الاتية

المعقد المتفاعل مع H ₂ O	ثابت معدل السرعة
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	6.7 × 10 ⁻⁶ Sec ⁻¹
Cis-[Co(en) ₂ NH ₃ Cl] ²⁺	1.4 × 10 ⁻⁶ Sec ⁻¹
Cis-[Co(trien)NH ₃ Cl] ²⁺	0.67 × 10 ⁻⁶ Sec ⁻¹
[Co(en)(dien)Cl] ²⁺	0.52 × 10 ⁻⁶ Sec ⁻¹
[Co(tetraen)Cl] ²⁺	0.25 × 10 ⁻⁶ Sec ⁻¹

إن تأويلات التأثير الكيليتي ليست سهلة، وهي تؤدي الى استنتاجات
مختلفة. يتوقع ان التأثير الكيليتي يقصر طول أصرة Co-N ويضع مزيداً من الكثافة
الالكترونية على الكوبلت مقارنة بالكثافة الالكترونية التي تضعها جزيئات الامونيا.
وهذا التأثير بمفرده يجب أن يزيد من معدل سرعة التفاعل بخلاف ما أضحرت التجربة.
إذن لابد من وجود عامل آخر يلعب دوراً أهم. يفترض أن حالة الانتقال او المركب
الوسطي يكتسب درجة معينة من الاستقرار بواسطة التمذوب Solvation. لكن
مدوية المركب الوسطي المحتوي على حلقات كيليتية تكون ذات كفاءة رابطة بسبب
كبر حجم الحلقات الكيليتية. ومع ذلك، أن فروق معدلات السرعة شيء أكبر كثيراً
ما يتوقع على اساس اختلاف التمذوب، ما لم تكن إختلافات التمذوب ذات صفة
انتقائية كبيرة. وهكذا فإن مجموعات الالكيل تستطيع أن تديم التأصر الهيدروجيني
بين ذرات النايروجين والمذيب. ولذلك فان إختلاف معدلات السرعة ربما يكون كبيراً بما
يكفي لاقتراح قيام المذيب بالمساعدة على إزاحة أيون Cl⁻ وذلك بواسطة الاتحاد
المباشر مع أيون الكوبلت وان التمذوب يتضاءل بوجود مجموعات الالكيل. وهذه
الميكانيكية التي تتضمن جزيئات المذيب تقع في مكان ما بين ميكانيكيتي S_N² و S_N¹.
S_N¹ غير اننا يمكن أن نطلق عليها اسم ميكانيكية S_N¹ إذا ما كان كسر الأصرة
فلتر — ليكاند مغادرة أكثر أهمية من تكوين أصرة فلز — جزيئة مذيب. ولغرض
التحريين يستطيع الطالب أن يعطي نفس التعليلات التي مر ذكرها لبيانات معدلات
السرعة المدرجة أدناه

المقدد المتفاعل مع H ₂ O	ثابت معدل السرعة
Cis-[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺	سريع جداً
Cis-[Co(en) ₂ Cl ₂] ⁺	2.5 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹
Cis-[Co(trien)Cl ₂] ⁺	1.5 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹
trans-[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺	18 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹
trans-[Co(en)(NH ₃) ₂ Cl ₂] ⁺	2.3 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹
trans-[Co(en) ₂ Cl ₂] ⁺	0.32 × 10 ⁻⁴ Sec ⁻¹

يؤدي تعويض مجموعة مثل على ذرة نيتروجين مجموعة en الى خفض معدل سرعة تفاعل المركب $[Co(AA)_2Cl_2]^+$ تلياً. وسبب ذلك هو قلة كفاءة مذوية المركب الوسطي. أما التعويض على ذرات كربون مجموعة en وغيرها من الليكاندات الكيليتية أو تعويض مجموعات ضخمة على ذرة النيتروجين فيؤدي الى زيادة معدل سرعة التفاعل. وهذه الملاحظة الاخيرة تدعم بشدة ميكانيكية S_N^1 ، وذلك لان هذا التعويض يزيد من شدة الاعاقة الفراغية. ولغرض تخفيف حدة الاعاقة الفراغية تكسر أصرة فلز - ليكاند مغادرة، يتكون المركب الوسطي الخماسي التناسق، وبذلك يزداد معدل سرعة التفاعل. ونحت هذه الظروف تستعد ميكانيكية S_N^2 لان المركب الوسطي السباعي التناسق يزيد من شدة الاعاقة الفراغية. كمثال على هذه الاستنتاجات نتصور عملية الاستعاضة عن احد أيوني الكلوريد في المركب $[Co(AA)_2Cl_2]^+$ بميكانيكية S_N^1 .

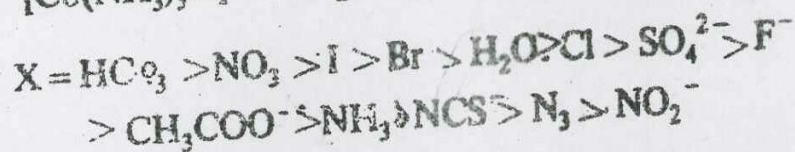
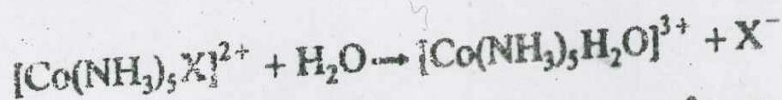


حيث AA تمثل ليكانداً ثنائية السن. لوحظت معدلات السرعة الاتية التي رافقت التغيرات التي تحصل في طبيعة الليكاند AA

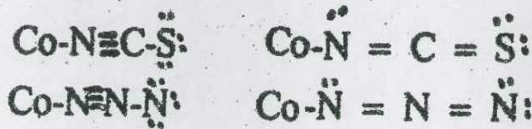
يعلل أزدیاد معدل السرعة في التجارب 1,2,3 على اساس إزدیاد الاعاقة الفراغية بسبب التعويض على ذرات الكربون. ويعلل التفاوت بين التجريبتين 4,5 بكون معدل السرعة في التجربة 4 يعزى الى قلة كفاءة مذوية المركب الوسطي. وفي التجربة 5 يعزى إزدیاد معدل السرعة الى الاعاقة الفراغية التي تسهل ميكانيكية S_N^1 .

الثابت معدل السرعة	رمز الليكاند	الليكاند الثنائية السن
$3.2 \times 10^{-5} \text{Sec}^{-1}$	en	1- $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
$6.2 \times 10^{-5} \text{Sec}^{-1}$	pn	2- $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$
$15 \times 10^{-5} \text{Sec}^{-1}$	bn	3- $\text{NH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-NH}_2$
$1.7 \times 10^{-5} \text{Sec}^{-1}$	meen	4- $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$
$6.0 \times 10^{-5} \text{Sec}^{-1}$	eten	5- $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-C}_2\text{H}_5$

كنا في الشرح السابق نتكلم عن أيون الكلوريد كمجموعة مغادرة. ولأنك أن معدل سرعة التفاعل يعتمد على طبيعة المجموعة المغادرة. ولوحظ في سلسلة المركبات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ، بتغيير المجموعة X المغادرة، التسلسل الآتي لتقصان معدل سرعة التفاعل

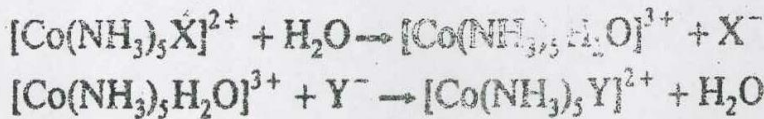


وهذا التسلسل يتماشى مع تسلسل إزداد ثابت الاستقرار للمركبات المتفاعلة المحتملة على هذه الليكاندات. جاءت النتائج التجريبية منسجمة الى حد كبير مع ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$. ويمكن القول أيضاً أن تسلسل فعالية الليكاندات المغادرة المذكورة أعلاه يتماشى بصورة تقريبية مع تسلسل قاعدية هذه الليكاندات. ومع ذلك، أن بعض الليكاندات المغادرة مثل NO_2^- ، N_3^- ، NCS^- تعطي معدلات سرعة واطئة لا يمكن تخمينها على أساس قاعديتها. إن هذه الليكاندات تضيف على المركب التفاعل إستقرارية إضافية بسبب تراكيب الرنين الآتية التي تزيد من قوة الأصرة Co-N



2-5-8 التحلل المائي في الوسط القاعدي (Base hydrolysis)

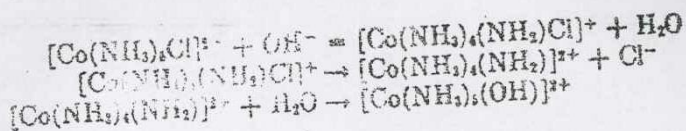
تدعى إزاحة إحدى الليكاندات من كرة التناسق لمركب معقد بواسطة أيون الهيدروكسيل بعملية التحلل المائي القاعدي. وبالنسبة لمعقدات الكوبلت ذات الصيغة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ أو $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$ يعد التحلل المائي القاعدي أسرع كثيراً من التحلل المائي الحامضي، وأن التفاعل يخضع لحركية من الدرجة الثانية. فهو من الدرجة الأولى بالنسبة للمركب المتفاعل، ومن الدرجة الأولى بالنسبة لأيون OH^- . وحقيقة كون التفاعل من الدرجة الثانية تفترض أنه ثنائي الجزيئي **bimolecular** ومع ذلك، لم يتسن إثبات ذلك. بينت دراسة المتغيرات، كذلك التي درست لتفاعلات التحلل المائي الحامضي، أن ميكانيكية التحلل المائي القاعدي تختلف عن ميكانيكية التحلل المائي الحامضي، غير أن النتائج تلقي شكاً على ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$. إن جميع الليكاندات المهاجمة، باستثناء OH^- ، لا تستطيع أن تتحد مباشرة مع الأيون المركزي في المحلول المائي، ما لم يسبق ذلك الهجوم أو الاتحاد تكون معقد مائي أولاً.



يبدو أن لأيون OH^- خواص فريدة تفوق قابلية بقية الليكاندات المهاجمة الأخرى، وتمثل هذه القابلية في تفاعله السريع في المحلول المائي.

تتضمن الميكانيكية المقترحة لتفاعل التحلل المائي القاعدي الخطوات

الآتية



تتضمن الخطوة الاولى إزاحة أحد البروتونات (من NH_3) بواسطة OH^- في تفاعل سريع هو تفاعل حامض - قاعدة . تؤدي الخطوة الاولى الى تكون معقد ذي شحنة أوطأ . تتضمن الخطوة الثانية فقدان أيون Cl^- ، وتعد هذه الخطوة هي المقررة لمعدل سرعة التفاعل ، رغم أن أيون الكلوريد يفقد فيها أسرع من فقدانه من قبل المركب الاصيل المتفاعل وذلك بسبب تفاعل OH^- السريع جداً مع المركب الاصيل . أو يمكن القول بأن المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]^+$ هو اكثر فعالية labile من المركب الاصيل . والخطوة الثالثة والاخيرة هي خطوة سريعة نسبياً تتضمن قيام جزيئة H_2O يوهب أحد بروتوناتها الى مجموعة NH_2 . وحصيلة هذه الخطوة دخول أيون OH^- الى كرة التناسق . يلاحظ أن المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]^+$ يمثل القاعدة المرادفة للحامض $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. يطلق على هذه الميكانيكية إسم ميكانيكية $\text{S}_\text{N}^1\text{CB}$ (الحرفان CB يشيران الى القاعدة المرادفة Conjugate base . ولكي يكون التفاعل من الدرجة الاولى بالنسبة لأيون OH^- يجب على الخطوة الاولى أن تحصل ولو الى مدى قليل ، أي يجب أن تمثل حالة توازن . قانون معدل السرعة هو

$$\text{Rate} = K[\text{Complex}][\text{base}]$$

معدل السرعة

يمكننا ان نبين وبسهولة أن هذا القانون ينسجم مع ميكانيكية $\text{S}_\text{N}^1\text{CB}$ شرط أن تمثل الخطوة الاولى حالة توازن . لدينا من الخطوة الأولى

$$K_h = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}^+]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{OH}^-]}$$

K_h هو ثابت التحلل المائي ويساوي K_a/K_w حيث K_a هو ثابت التحلل الحامضي لمجموعة NH_3 .

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}^+] = K_a/K_w [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{OH}^-]$$

$$\text{Rate} = K[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}^+]$$

$$\text{Rate} = K'K_a/K_w [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{OH}^-]$$

ويدمج جميع الكميات الثابتة في كمية واحدة وهي ثابت معدل سرعة التفاعل k نحصل على قانون المعدل الآتي

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

أو بصورة عامة

$$\text{Rate} = K (\text{Complex}) (\text{base})$$

لكي يسهل تخمين حصول ميكانيكية S_N^1CB يجب على المركب المتفاعل ان يحتوي على بروتون ذي درجة معتدلة من الحامضية لكي يستطيع أن يهب هذا البروتون الى أيون OH^- في الخطوة الأولى، ويسهل بذلك تكوين القاعدة المرادفة. وفي حالة عدم إحتواء المركب الأصلي المتفاعل على بروتون حامضي يصبح تفاعل OH^- معه بطيئاً وعندما لا يعتمد معدل السرعة على تركيز OH^- . وهذا ما وجد فعلاً في عملية التحلل المائي القاعدي للمركبين $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Br}]^{3-}$ ، $[\text{Co}(\text{Py})_4\text{Cl}_2]^+$.

وعلى غرار ما جرى في تفاعلات التحلل المائي الحامضي، يمكننا إجراء بعض المقارنات حول معدلات سرعة تفاعل بعض المعقدات. يلاحظ أن ثابت معدل سرعة التحلل المائي القاعدي الملاحظ تجريبياً هو $K'K_a/K_w$ ، حيث k هو ثابت معدل سرعة تحلل القاعدة المرادفة، و K_a هو ثابت التحلل الحامضي لأطلاق البروتون من قبل الامونيا او المجموعات (القادرة على وهب البروتون) المتصلة بأيون الفلز المركزي، K_w هو ثابت الحاصل الأيوني للماء. ومن هذه العلاقة يعد معدل سرعة التحلل المائي القاعدي دالة لمتغيرين هما K_a ، k ، بحيث أن أي تبدل في أحد هذين المتغيرين أو كليهما يؤثر في معدل سرعة التحلل المائي القاعدي. لاحظ على سبيل المثال، ثابت معدل السرعة

	ثابت معدل السرعة
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$	$0.85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$	$85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$

إن محصلة الشحنة على المعقدين تؤيد أن المركب الثاني يتحلل مائياً في الوسط القاعدي أسرع من المركب الأول. كما أن إزداد الكيليتية يؤدي إلى إزداد قيمة K_2 وهذا بدوره يؤدي إلى إزداد معدل سرعة التحلل المائي القاعدي. وثمة مثال آخر على أهمية التأثير الكيليتي في إزداد معدل سرعة التحلل المائي لاحظ بيانات المعدل المعطاة أدناه

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

لاحظ أيضاً معدلات السرعة الآتية

ثابت معدل السرعة	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$	$1.2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$0.85 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	$7.5 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$	$23 \text{ M}^{-1}\text{Sec}^{-1}$

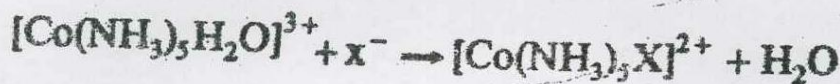
يفسر إزداد معدل السرعة بإزداد قاعدية المجموعة المغادرة، فأيون الأيوديد كمجموعة مغادرة أسرع تحللاً من جسم المعقد من أيونات الهاليد الأخرى.

إفترضنا في المعقدات السابقة حصول ميكانيكية $\text{S}_\text{N}^1\text{CB}$ وذلك بسبب إحتواء المعقدات المتفاعلة على بروتون حامضي يسهل تكوين القاعدة المرادفة كما

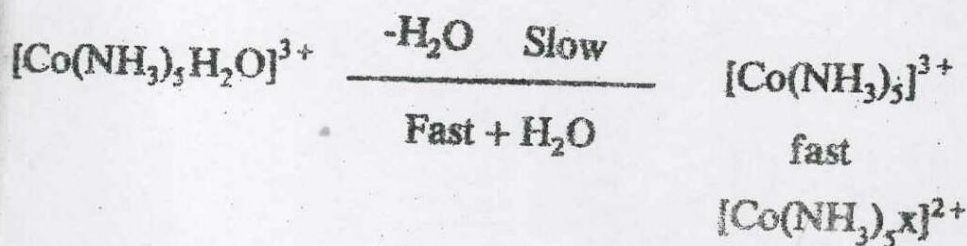
S_N^1CB لعدم إحتواء هذا المعقد على بروتون حامضي. ولقد وجد فعلاً ان هذا المعقد يخضع لميكانيكية S_N^2 وتفاعله ثنائي الجزيئي يتضمن جزيئة المعقد نفسه وايون OH^- .

3-5-8 تفاعلات الصبيض عن جزيئة الماء المتناسقة

لاحظنا في تفاعلات التحلل المائي الحامضي دخول جزيئة ماء الى كرة التناسق عن طريق إزاحة إحدى الليكاندات المتناسقة. والتفاعلات التي ندرسها في هذا الجزء تتضمن إزاحة جزيئة ماء متناسقة بواسطة ليكاند أخرى، وهذه التفاعلات هي بعكس تفاعلات التحلل المائي الحامضي. دلت الدراسات الحركية أن هذه التفاعلات من الدرجة الثانية، حيث أن معدل سرعة التفاعل يعتمد على تركيز المجموعة المهاجمة.

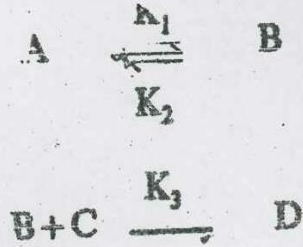


الا اننا لانستطيع من هذه الملاحظات فقط أن نجزم بأن التفاعل ثنائي الجزيئي. اذ يمكن أن يكون احادي الجزيئي ويخضع لحركية من الدرجة الثانية



وفي الميكانيكية الاخيرة يحصل نوع من التوازن بين المعقد المائي والمعقد الوسطي الخماسي التناسق. إن المجموعة المهاجمة X^- في هذه الميكانيكية تتسابق مع جزيئة الماء (كمذيب) للاتصال بالمعقد الوسطي. وفي هذه الحالة يعتمد معدل التفاعل على X^- وتخضع الميكانيكية لحركية من الدرجة الثانية. ويمكن لمعدل السرعة أن لايعتمد على X^- في حالة وجود X^- بتركيز كبير. وعند هذا التركيز الكبير يكون معدل تكوين المعقد $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ مساوياً لمعدل تكوين المركب الوسطي $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ وكذلك يساوي معدل تبادل الماء بين المعقد الابتدائي والمذيب. اذا

رمزنا للمعقد الابتدائي بالرمز A وللمعقد الوسطي بالرمز B وللمجموعة المهاجرة بالرمز C وللمركب الناتج من التفاعل بالرمز D، يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل المذكورة أعلاه كما يأتي



يعطي معدل تكون B بواسطة المعادلة

$$d[B]/dt = k_1 [A] - k_2 [B] - k_3 [C][B]$$

نفترض تقريب الحالة المستمرة Steady - State approximation . وبموجب هذا الافتراض يعد الفصيل B هو المركب الوسطي النشط وان تركيزه خلال التفاعل صغير ويبقى ثابتاً، بحيث يمكن افتراض $d[B]/dt = 0$. وهذا التقريب تتخذ المعادلة الأخيرة الصيغة

$$[B] = k_1 [A] / k_2 + k_3 [C]$$

معدل سرعة تكون الناتج النهائي D يعطي بواسطة المعادلة

$$d[D]/dt = k_3 [B][C]$$

وبالتعويض عن (B) في المعادلة الأخيرة نحصل على

$$d[D]/dt = k_1 k_3 [A][C] / k_2 + k_3 [C]$$

نحصل من هذه المعادلة على حالتين حديتين . الحالة الحدية الاولى عندما $k_2 \gg k_3 [C]$ ، وهنا تؤول المعادلة الى

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A][C]$$

ويتحقق عند هذا الشرط حركية من الدرجة الثانية، تبين اعتماد معدل السرعة على كل من المركب المتفاعل الابتدائي والمجموعة المهاجمة. الحالة الحدية الثانية عندما $K_2 \gg K_1[C]$ ، وهنا تؤول المعادلة الى

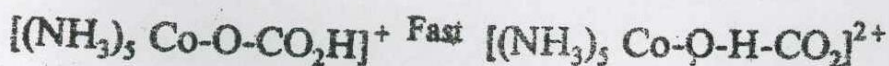
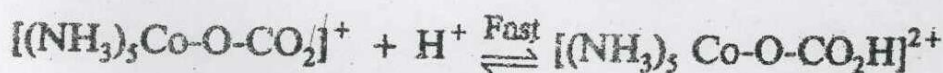
$$d[D]/dt = K_1 [A]$$

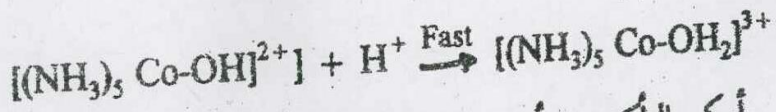
وعند هذا الشرط تتحقق حركية من الدرجة الاولى ممثلة بميكانيكية S_N1 ، لا يعتمد معدل السرعة فيها على تركيز المجموعة المهاجمة. وعند هذا الشرط أيضاً يصبح K_1 مستقياً الى ثابت معدل سرعة التحلل المائي للمعقد.

على الرغم من أن الحالة الحدية الثانية تحيد ميكانيكية S_N1 ، الا ان محاولات إخضاع هذه التفاعلات على اللوام لهذه الميكانيكية لم تنجح وذلك بسبب السمقات الناتجة عن كون كل من المركب المتفاعل والمجموعة المهاجمة مشحون وكلاهما حساس للبيئة التي يوجد فيها. وبعبارة أخرى، اذا أريد للتفاعل أن يكون من الدرجة الاولى وجب استعمال تركيز عال للمجموعة المهاجمة X^- أو استعمال تركيز إجمالي عال. إن هذه التغييرات تسبب تغيرات في معاملات الفعالية خلال سير التفاعل تسهل السيطرة وتؤثر بدورها في ميكانيكية التفاعل.

4-5-8 تفاعلات التعويض بدون كسر آصرة فلز - ليكاند

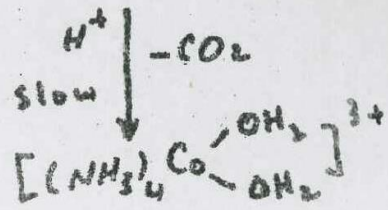
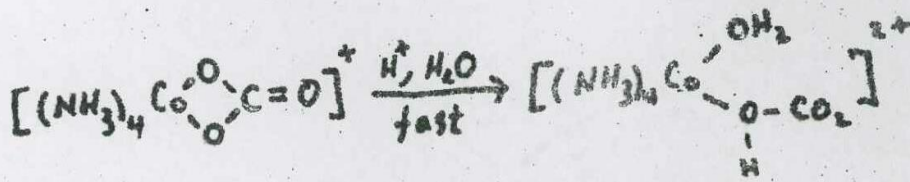
إن تفاعلات التعويض التي درسناها لحد الآن تتضمن كسر آصرة فلز - ليكاند مغادرة. وإضافة الى ذلك، درست تفاعلات أخرى لا تتضمن كسر هذه الاصرة. يمكن في المحلول الحامضي تحويل معقد الكربونات $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ الى المعقد المائي $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ أو تحويل المعقد $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ الى $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ دون أن تكسر آصرة Co-O. يتضمن التفاعل افتراضاً برتنة ذرة الاوكسجين المتصلة بالكوبلت، يليها إزالة جزيئة CO_2





أمكن التأكد من أن جزيئة H_2O المتصلة بالكوبلت لم تأت من المذيب وذلك باستعمال الماء المحتوي على ^{18}O وكان ناتج التفاعل خلوياً من هذا الأوكسجين. وهذه الملاحظة أيضاً تؤيد عدم كسر آصرة Co-O .

تجرى عملية تحوّل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3]^+$ الى $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ بطريقة مماثلة، غير أن إحدى جزيئات H_2O في المركب الناتج يكون مصدرها المذيب. وفي هذا المركب توجد مجموعة الكربونات بمثابة ليكاند ثنائية السن. تتضمن الخطوة الأولى كسر أحد مرقفي إتصال مجموعة الكربونات بواسطة جزيئة H_2O . وتتضمن الخطوة الثانية إزالة CO_2 دون كسر آصرة Co-O المتبقية.



تفاعلات تأكسد - اختزال

يقترن تفاعل تأكسد - اختزال عادة بانتقال الإلكترونات مباشرة من العامل المختزل الى العامل المؤكسد. ليس من الضروري أن يكون الامر كذلك على الدوام. إذ أن بعض تفاعلات تأكسد - اختزال يتضمن انتقال ذرة أو مجموعة من الذرات. ولكل نوع من هذه التفاعلات ظروفه الخاصة. فتفاعلات الانتقال الإلكتروني المباشر، كما سنرى، قد تكون سريعة في بعض الحالات وبطيئة في حالات أخرى. وفي هذه التفاعلات تحصل عملية تأكسد - اختزال من خارج كرتي

تناسق المادتين المتفاعلتين. أما التفاعلات التي تتضمن إنتقال ذرة أو مجموعة من الذرات فتحصل من خلال تكوين مركبات وسطية.

إن أبسط أنواع تفاعلات تأكسد - إختزال يتضمن فقط إنتقال الالكترونات بين $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ مثلاً و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ أو بين MnO_4^{2-} أو بين $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. يدرس معدل سرعة هذه التفاعلات بواسطة الاقتفاء النظائري، كما في تفاعل MuO_4^- مع MuO_4^- . أو بواسطة قياس مقدار الخسارة في النشاط الضوئي، كما في تفاعل $[\text{Os}(\text{dipy})_3]^{2+}$ مع $[\text{Os}(\text{dipy})_3]^{3+}$.

1-6-8 تفاعلات خارج كرة التناسق (Outer-Sphere Reactions)

تكون تفاعلات التبادل الالكتروني سريعة بين مركبين مثل $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. والمركبات التي تؤدي هذه التفاعلات السريعة تتصف بكونها ذات بنى هندسية متشابهة واطوال الأصرة فيها متساوية تقريباً (وفي هذا المثال طول أصرة Fe-c في المركب الأول 1.95\AA وفي المركب الثاني 1.92\AA) وانها ذات برم واطيء وخاملة نحو تفاعلات التعويض. يختلف المركبات المتفاعلة ان يكون أحدهما وهو العامل المختزل يحتوي على الكترون واحد في أوربتالات d زيادة عما يحتويه العامل المؤكسد. يحصل الانتقال الالكتروني عبر نفق أو ما يسمى ميكانيكية خارج كرة التناسق. تتطلب هذه التفاعلات كمية من طاقة التنشيط لغرض التغلب على التنافر الكهروستاتيكي الناشيء بين الشحنات المتشابهة ولغرض جعل أطوال الأواصر متساوية في حالة الانتقال ولغرض التغلب على عائق التحذوب المحيط بكل مركب متفاعل.

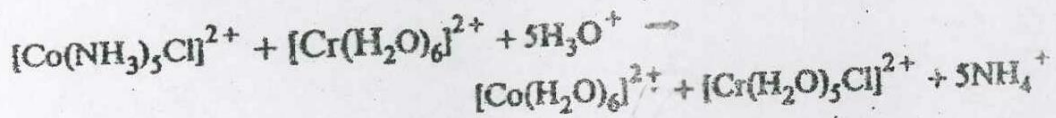
وتكون تفاعلات التبادل الالكتروني بطيئة نسبياً بين مركبين مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. يكون أحد المركبين المتفاعلين ذا برم واطيء (العامل المؤكسد) والآخر ذا برم عال (العامل المختزل). وبعبارة أخرى، يكون أحد المركبين المتفاعلين حاملاً نحو التعويض والآخر فعالاً. إن اطوال الأصرة تختلف كثيراً بين المركبين المتفاعلين (وفي هذا المثال طول أصرة Co-N في العامل المختزل 2.11\AA وفي العامل المؤكسد 1.96\AA). تتطلب هذه التفاعلات طاقة تنشيط عالية نسبياً للأغراض التي ذكرناها أعلاه وكذلك لاعادة الترتيب الالكتروني (وفي

هذا المثال، من t_{2g}^6 للعامل المؤكسد الى $t_{2g}^5 e_g^2$ وبالعكس بالنسبة للعامل المختزل).

يمكن لتفاعلات خارج كرة التناسق ان تحصل بين مركبين فلزيين مختلفين. أو بين مركبين مختلفين لنفس الفلز. وهذه التفاعلات سريعة جداً وتتطلب طاقة تنشيط واطفة نسبياً. ومن امثلة المركبات التي تعطي هذه التفاعلات المركبان $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(Phen)_3]^{3+}$ والمركبان $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[IrCl_6]^{2-}$.

2-4-3 تفاعلات داخل كرة التناسق (Inner-Sphere Reactions)

يتضمن بعض تفاعلات تأكسد - اختزال ذرة أو مجموعة من الذرات مشتركة بين العامل المؤكسد والعامل المختزل يحصل من خلالها انتقال الالكترونات. تقوم هذه الذرة أو مجموعة الذرات بتكوين جسر بين العامل المختزل والعامل المؤكسد يسهل انتقال الالكترونات. ونتيجة للتفاعل الحاصل ينتقل هذا الجسر من أيون فلز الى ايون فلز آخر. تسمى ميكانيكية هذه التفاعلات بميكانيكية داخل كرة التناسق. ينبغي أن يكون العامل المختزل فعالاً labile والعامل المؤكسد خاملاً inert. يتفاعل المركب $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (وهو مركب خامل ذو برم واطيء t_{2g}^6) كعامل مؤكسد مع المركب $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (وهو مركب فعال ذو برم عال t_{2g}^4) كعامل مختزل في المحيط الحامضي وفقاً للمعادلة



إن مركب الكوبلت الناتج ذو برم عال وهو فعال. أما مركب الكروم الناتج فهو مركب خامل. دلت تجارب الاقتفاء النظائري أن أيون الكلوريد الذي يتصل بالكروم كان في الاصل متصلاً بالكوبلت وقد إنتقل الى الكروم من خلال حالة الانتقال التي يشكل أيون الكلوريد فيها جسراً بين أيوني الفلزيين $[Cr(H_2O)_5Cl-Co(NH_3)_5]^{4+}$. وأثناء عملية الانتقال يقوم الجسر بأكسدة الكروم من حالة التأكسد +2 الى حالة التأكسد +3، وبدا يختزل الكوبلت من حالة التأكسد +3 الى حالة التأكسد +2. يلاحظ أن التبادل الالكتروني بين المركبين $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ بطيء جداً، غير أن التبادل الالكتروني بين المركبين

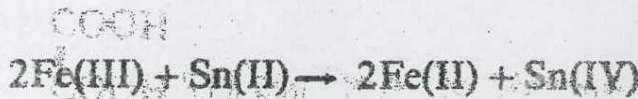
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ سريع جداً. وسبب ذلك هو ان Cl يستطيع أن يكون معقداً جسرياً (لا تتوفر هذه الصفة في جزيئة H_2O أو أن المعقد الجسري الذي تكونه ضعيف) وبسبب مساهمة طاقة واطمة لانتقال الالكترين من العامل المختزل الى العامل المؤكسد يقابله انتقال المجموعة الجسرية من العامل المؤكسد الى العامل المختزل. في التفاعل بين المركبين $[Co(NH_3)_5(SCN)]^{2+}$ و $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ تنتقل المجموعة الجسرية SCN من خلال المركب الجسري الذي يتخذ إحدى الصيغتين



3-5-8 التفاعلات التكميلية والتفاعلات غير التكميلية

(Complementary and Non-Complementary Reactions)

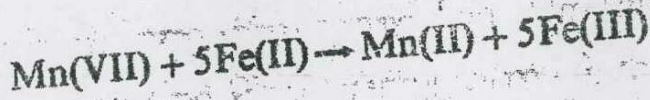
إن تفاعلات تأكسد — اختزال التي درسناها لحد الآن تتضمن تفاعل جزئى واحد من العامل المختزل مع جزئى واحد من العامل المؤكسد، أو تتضمن تبدل حالة التأكسد لكل من العامل المختزل والعامل المؤكسد بمقدار متساو. تسمى هذه التفاعلات بالتفاعلات التكميلية Complementary. وعندما تتغير حالتا تأكسد العامل المختزل والعامل المؤكسد بعدد غير متساو من الوحدات، وجب أن يشترك العامل المختزل والعامل المؤكسد بعدد غير متساو من الجزيئات في معادلة التفاعل. تسمى هذه التفاعلات بالتفاعلات غير التكميلية noncomplementary. ومن أمثلة هذه التفاعلات



وهذا تفاعل يتضمن عاملاً مؤكسداً يتغير بمقدار وزن مكافئ واحد، وعاملاً مختزلاً يتغير بمقدار وزن مكافئين.



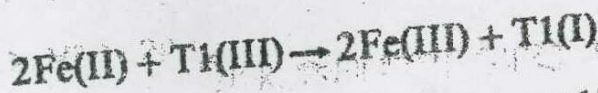
وهذا تفاعل يتضمن عاملاً مؤكسداً يتغير بمقدار وزنين مكافئين ، وعاملاً مختزلاً يتغير مقدار وزن مكافئ واحد .



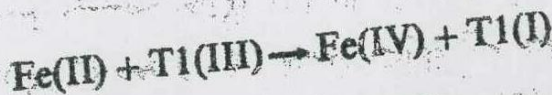
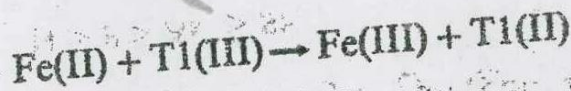
وهذا تفاعل يتضمن عاملاً مؤكسداً يتغير بمقدار خمسة أوزان مكافئة ، وعاملاً مختزلاً يتغير بمقدار وزن مكافئ واحد .

وبما أن التفاعلات الثلاثية الجزئية أو التي تزيد عن ذلك غير محتملة أو معقدة الحصول ، فإن التفاعلات غير التكميلية نحصل بمراحل قد تتضمن أحياناً حالات تأكسد وسطية غير مألوفة وغير مستقرة . فعلى سبيل المثال ، عندما يقوم Sn(II) باختزال Mn(VII) أو Cr(VI) يحتمل تكون حالة التأكسد الوسطية Sn(III) غير المستقرة وهذه بدورها تؤدي عملية الاختزال . يضاف أحياناً أيون فلزي آخر يسلك كعامل مؤكسد يؤدي مهمة التأكسد أو الاختزال . فعلى سبيل المثال ، لا يستطيع محلول ثنائي كرومات Cr(VI) الحامضي أن يؤكسد Mn(II) ، غير ان وجود Mn(II) يؤدي الى تكون MnO_2 . وهذه دلالة على تكون حالات تأكسد وسطية للكروم مثل Cr(V) أو Cr(IV) . وكذلك ، يضاف Fe(II) كعامل مساعد في عملية أكسدة أيون اليوديد بواسطة Cr(VI) في المحلول الحامضي .

في التفاعل



لوحظ أنه يخضع لحركية من الدرجة الثانية ، أي ان المعدل من الدرجة الاولى بالنسبة لكل من الايونين المتفاعلين . حالة التأكسد الوسطية هي إما Tl(II) أو Fe(IV)



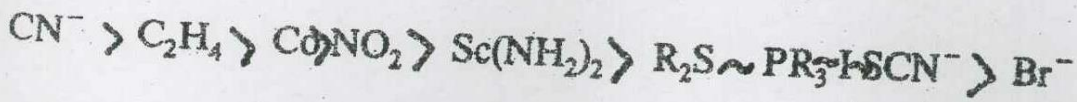
أو لوحظ أن إضافة مزيد من Fe(III) وليس Tl(I) تؤدي الى خفض معدل سرعة التفاعل . ومن هذه الملاحظة نستنتج أن حالة التأكسد الوسطية لهذا التفاعل يجب أن تكون Tl(II) .

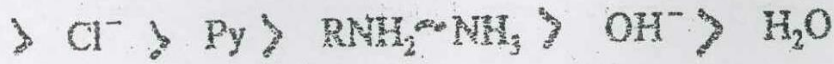
7-8 تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي

يصعب في بعض الاحيان تحديد مدى مساهمة المذيب في تفاعلات التعويض التي تحصل في المعقدات الثمانية السطوح. والامر كذلك في معقدات المربع المستوي، حيث تزداد فرص التآصر بين المذيب والايون المركزي وذلك بسبب كون ذرة المركز غير محجوبة لدرجة كافية من الموقعين الكائنين فوق وتحت مستوى جزيئة المعقد. الاسلم والحالة هذه أن لايفترض حصول تفاعلات التعويض في معقدات المربع المسطح بواسطة ميكانيكية S_N1 لانها تتطلب مركباً وسطياً ثلاثي التماسق.

وفي العادة تم دراسة تفاعلات التعويض في معقدات المربع المستوي بواسطة ما يسمى تأثير ترانز $trans\ effect$. ان المعقدات التي تتفاعل بهذه الطريقة تحتوي عادة على ذرة مركزية ذات مجال عال ويسهل تشويه الكثافة الالكترونية فيها. وتحتوي أيضاً على مجموعة متناسقة تندفع الاكترونات نحو الذرة المركزية. وهذه المجموعة في عملها تعد اكثر فعالية من الجزيئات المتعادلة ذات الاستقطابية الواطئة مثل جزيئة H_2O . تتمثل هذه المجموعة ببعض الايونات السالبة والمجموعات التي يسهل أستقطابها. إن شرط الذرة المركزية المذكور أعلاه يتوفر في أيوني $Pd(II)$ و $Pt(II)$ وأيونات فلزية قليلة أخرى. ولهذا السبب نالت مركبات البلاتين والبلاديوم دراسة واسعة بطريقة تأثير ترانز.

يشير مفهوم تأثير ترانز الى أيون فعالية ليكاند معينة A في مركب معقد نعتمد الى حد كبير على طبيعة المجموعة المتناسقة في الموقع ترانز بالنسبة لليكاند A. والمقصود بالفعالية هنا هو سهولة إستبدال الليكاند A بليكاند واهبة أخرى. وبصورة عامة، تمتلك جنور الحوامض (أيونات سالبة) والليكاندات المتعادلة التي يسهل إستقطابها تأثير ترانز أقوى بكثير من هذا التأثير الذي يعزى لجزيئة الماء أو لجزيئة الامونيا. وهكذا فإن ليكانداً تقع في الموقع ترانز بالنسبة لأيون Cl^- أو Br^- تعد أكثر فعالية (أسهل إستبدالاً) من ليكاند تقع في الموقع ترانز بالنسبة لجزيئة متعادلة مثل جزيئة H_2O . يمكن ترتيب الليكاندات حسب قابلياتها لتوجيه الليكاندات المهاجمة الى الموقع ترانز، وهذا الترتيب بصورة تقريبية هو



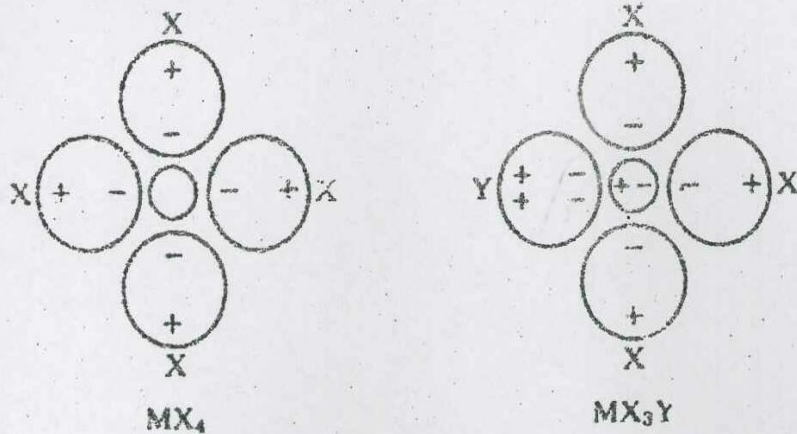


ينسجم هذا التسلسل الى حد كبير مع تسلسل قابلية استقطاب الليكاندات المذكورة في هذه السلسلة.

تم إقترح عدد من النظريات لتفسير تأثير ترانز. وهنا نشرح نظريتين تقدم إحداهما معالجة تختلف عن النظرية الأخرى. تبنى النظرية الأولى وهي نظرية الاستقطاب على معالجة ثرموديناميكية، وتبنى النظرية الثانية وهي نظرية التاصر II على معالجة حركية.

1-7-8 نظرية الاستقطاب (Polarization Theory)

في المعقد MX_3Y ، اذا كان لليكاند Y قابلية استقطاب أعلى من قابلية استقطاب X نتوقع أن تقوم ليكاند Y بحرف عزم ثنائي القطب المحتث كما مبين في الشكل 1-8. وبعبارة أخرى، يحصل استقطاب متبادل بين ليكاند Y وأيون الفلز المركزي. يؤدي هذا الاستقطاب المتبادل الى إختزال شحنة الفلز الموجبة في الموقع المقابل مباشرة موقع ليكاند Y. ونتيجة هذا التأثير هو إضعاف للاصرة M-X المقابلة للاصرة M-Y، وهذا التأثير يزيد من فعالية X ويجعلها سريعة الاستبدال بواسطة ليكاند مهاجمة أخرى.



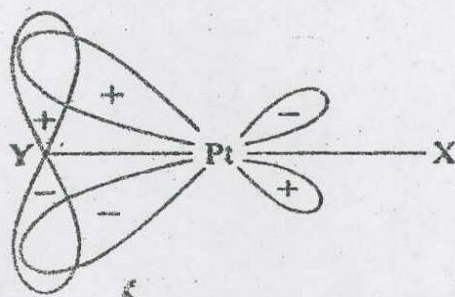
الشكل 1-8 عزم ثنائي القطب غير المتناظر المحتث في جزيئة MX_3Y مقارنة بالجزيئة المتناظرة MX_4

يلاحظ في الشكل 1-8 أن جزيئة MX_4 متناظرة، أي أن الذرة المركزية محاطة بمجال متناظر وأن جميع عزوم ثنائي القطب المحتثة في الايون المركزي يلغي بعضها بعضاً.

إن تسلسل إزدیاد تأثير ترانز لأيونات الهاليد هو نفس تسلسل إزدیاد قابلية إستقطاب هذه الايونات $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

2-7-8 نظرية التآصر π

إن تأثير ترانز القوي لليكاندات مثل C_2H_4 , Co , CN^- يلقي ضوءاً على أهمية التآصر π في توجيه الليكاندات المهاجمة. إن ليكاندات كالمذكورة أعلاه تمتلك أوربتالاً شاغراً من نوع d_{xy} قابلاً لاستيعاب الكترونيات تأتيه من أحد أوربتالي الفلز d_{xz} أو d_{yz} الممتلئين (لاحظ الشكل 2-8).



الشكل 2-8 تكوين آصرة $d_{xy}-p_{xy}$ بين Pt والليكاند Y في العقد PtA_2XY

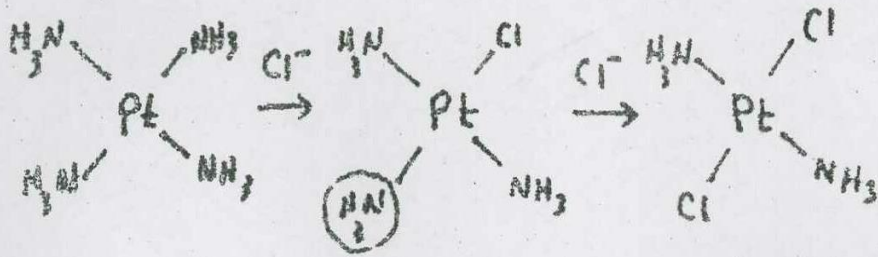
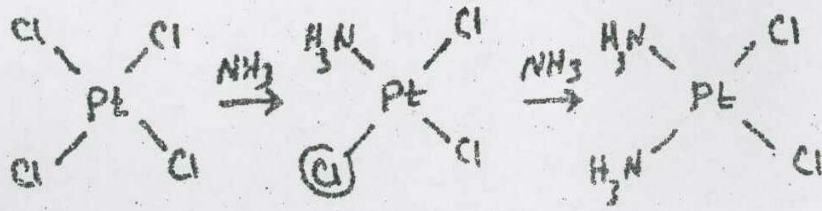
إن تكون آصرة π يزيد الكثافة الالكترونية باتجاه Y ويقلل الكثافة الالكترونية في الاتجاه المقابل (أي في آصرة M-X). وطبيعي إن المجموعة النيوكليوفيلية المهاجمة تقترب من خلال الموقع ذي الكثافة الالكترونية الواطئة، وهذا مما يعما على سهولة إستبدال مجموعة X المقابلة لمجموعة Y. وليس بالضرورة أن يقوم التآصر π باضعاف الآصرة M-X، غير أنه يخفض من طاقة التنشيط اللازمة لتكوين حالة إنتقال خماسية التناسق (لاحظ أن التآصر π يتخذ ميكانيكية SN_2)



3-7-8 إستعمالات تأثير ترانز

أثبت تأثير ترانز أهمية في مجال تخليق عدد كبير من مركبات البلاتين والبلاديوم وكذلك في تخليق بعض مركبات الكوبلت والكروم والروديوم واليريديوم.

المثال التقليدي لتطبيقات تأثير ترانز، يتضمن تحضير أيسومري المركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. عند معاملة $PtCl_4^{2-}$ مع NH_3 يستبدل أحد أيونات Cl^- معطياً المركب $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ وعند معاملة المركب الأخير مع جزيئة NH_3 أخرى يتكون الأيسومر $Cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. وعند معاملة $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ مع أيون Cl^- تتراح إحدى جزيئات NH_3 (المركب الناتج هو $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$). وعند معاملة المركب الأخير مع أيون Cl^- آخر، تتراح جزيئة الامونيا الموجودة في الموقع ترانز بالنسبة لأيون Cl^- الأول. وهكذا تؤدي عملية التعويض الالحصول على المركب $trans-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. إن خطوات التفاعلات المذكورة أعلاه نوضحها أدناه (المجموعة التي تستبدل محاطة بدائرة).



يعتمد ناتج تفاعل المجموعتين NH_3 ، NO_2^- مع المركب $PtCl_4^{2-}$ على أي من هاتين المجموعتين يتفاعل أولاً. ومن معرفة القوة النسبية لتأثير ترانز يمكن تخمين نواتج التفاعلات الآتية

