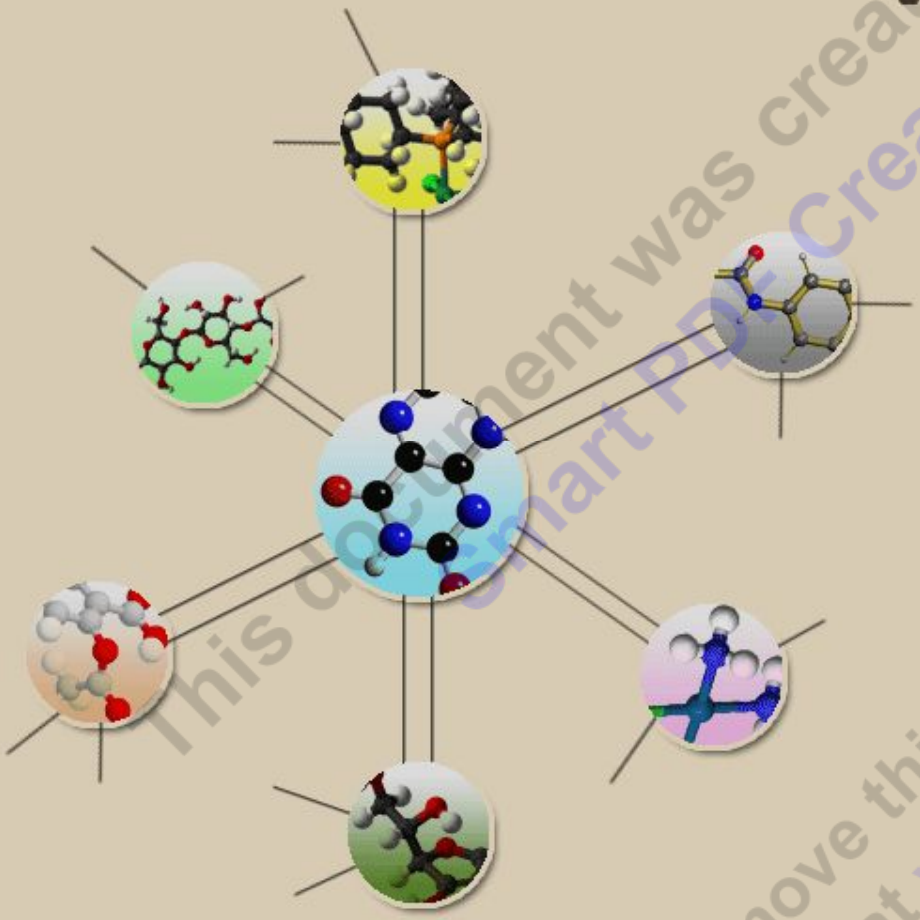
ميكانيكية التفاعلات غيرالعضوية والعضومعدنية



محاضرة (3)

إشراف

د. نورة الزامل

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

جامعة الدمام
UNIVERSITY of DAMMAM

تفاعلات الاستبدال للمتراكبات ثمانية الأوجه

Substitution Reactions of Octahedral Complexes

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

ميكانيكية وكيناتيكية تفاعلات المتراكبات

هناك تفاعلات كثيرة للمتراكبات حيث يتغير فيها تركيب مجال التناسق ويندرج تحت هذهالطائفة من التفاعلات التي تتم بين المرتبطات والأيونات الفلزية ، وقابلية أي متراكب للدخول في تفاعلات ينتج عنها استبدال مترابط أو أكثر في مجاله التناسقي بواسطة مترابطات أخرى تسمى " فاعلية المتراكب " .

وبالنسبة للمتراكبات التي لها تفاعلات من هذا النوع وتكون سريعة تسمى **متراكبات فعالة** بينما المتراكبات التي يحدث لها هذا النوع من الاستبدال وتكون بطيئة أو لا تحدث تسمى **المتراكبات الخاملة**.

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

ميكانيكية وكيناتيكية تفاعلات المتراكبات

وجد أن المتراكب الأيونى $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ يمكن أن يظل لعدة أيام في الوسط الحمضي بدون تكسير وذلك بسبب خموله الكيناتيكي أو نقص فاعليته مع أنه من وجهة النظر الثرموديناميكية يعتبر متراكبا غير ثابت والذي يتضح من ثابت الاتزان التالي :

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6\ H_3O^+ \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6\ NH_4^+ \quad K\ 10^{25}$$

وعلى العكس نجد أن المتراكب $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ذو ثبات عالي جداً.

$$[Ni(CN)_4]^{2-} \longrightarrow Ni^{2+} + 4\ CN^- \qquad K\ 10^{-22}$$

ولكن معدل الاستبدال لأيونات السيانيد باستخدام أيونات سيانيد مرقمة يكون سريعا. وفي سلسلة العناصر الانتقالية الأولى تكون كل المتراكبات ثمانية الأوجه (ما عدا متراكبات Co^{III} ، Cr^{III}) متراكبات فعالة تحورية (labile) بمعنى أنها تتفاعل مع المرتبطات بما فيها الماء تفاعلاً سريعاً

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFcreator.com

في التفاعلات الكيناتيكية تكون هناك معادلة تسمى قانون معدل سرعة التفاعل تشتمل على معدل السرعة R للتفاعل (عند درجة حرارة معينة وفي وسط معين) وتتغير هذه السرعة مع تركيز المتفاعلات.

وهناك ثوابت K_i تسمى ثوابت المعدل متضمنة أيضا في قانون المعدل. كمثال قانون المعدل للتفاعل التالي :

$$A + B \longrightarrow C + D$$

$$R = K_a [A] + K_{ab} [A] [B] + K_{ab} [A] [B] [H^+]^{-1}$$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFcreator.com

فقط التفاعلات الأولية والتى تحدث فى خطوة واحدة هى التى يمكن منها حساب معدل سرعة التفاعل .

ويوجد دائماً فى التفاعلات عديدة الخطوات خطوة تعمل كعنق زجاجة وهى أبطأ خطوة بالنسبة للخطوات الأخرى. وهذه الخطوة البطيئة تحدد معدل سرعة التفاعل الكلى وتسمى خطوة حساب معدل سرعة التفاعل (Rate-Determining Step)

مثال ١ :

فى التفاعل:

$$NO_{2(g)} + CO_{(g)} \longrightarrow NO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

ويعطى معدل سرعة التفاعل بالمعادلة:

$$R = k\,[NO_2]^2$$

وقد أفترض ميكانيكية للتفاعل على النحو التالي :

الخطوة الأولى (بطيئة) :

$$NO_{2(g)} + NO_{2(g)} \longrightarrow NO_{3(g)} + NO_{(g}$$

الخطوة الثانية (سريعة) :

$$NO_{3(g)} + CO_{(g)} \longrightarrow NO_{2(g)} + CO_{2(g)}$$

محصلة التفاعل :

$$NO_{2(g)} + CO_{(g)} \longrightarrow NO_{(g)} + CO_{2(g\,)}$$

الخطوة الأولى هى الخطوة الأبطأ ، ومنها يمكن حساب معدل سرعة التفاعل الكلى. لذا فإن خطوات التفاعل تتفق مع قانون معدل سرعة التفاعل المشاهد (الملاحظ) .

This document was created using Smart PDF Creator To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

مثال ٢:

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,NO_{2(g)}$$

ومعادلة سرعة التفاعل المشاهدة هي:

$$R = k_{obs}\,[NO]^2\,[O_2]$$

$$NO_{(g)} + NO_{(g)} \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_{2\,(g)}$$

$$N_2O_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \xrightarrow{K_2} 2\,NO_{2\,(g)}$$

وكلا الخطوتين ثنائية الجزيئات وهى أكثر احتمالاً للحدوث عن التصادم ثلاثى الجزيئات. ونجد هنا أن الخطوة البطيئة هى التى تحدد معدل سرعة التفاعل الكلية.

$$R = K_2\,[N_2O_2]\,[O_2]$$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

ونجد أن هذه الخطوة عديمة الفائدة حيث أنها تحتوى على وسيط لا ينتمي لأي من المواد المتفاعلة أو الناتجة.

وهذا يعنى أنه لابد وأن تحتوى معادلة سرعة التفاعل على تركيزات من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة ، أي لايوجد أي تركيزات لوسائط .

فإن سرعتي التفاعل الأمامي والعكسي متساويان:

$$K_1 [NO]^2 = K_{-1} [N_2O_2]$$

وهذا يسمح لنا بالتعبير عن تركيز الوسيط بمعلومية المواد المتفاعلة :

$$[N_2O_2] = \frac{K_1}{K_{-1}} [NO]^2$$

وتصبح معادلة سرعة التفاعل كالتالي :

$$R = K_2 \frac{K_1}{K_{-1}} [NO]^2 [O_2]$$

ويرتبط ثابت السرعة المشاهد بثوابت السرعة لمعادلات التفاعل حسب المعادلة:

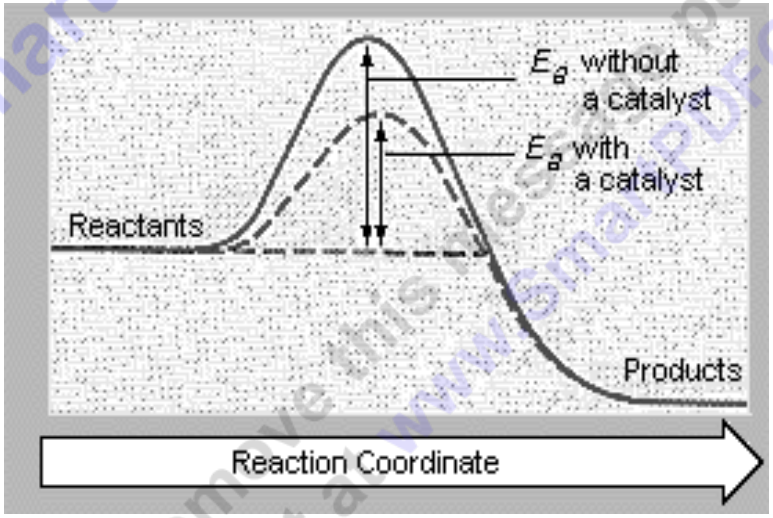
$$K_{obs} = K_2 \frac{K_1}{K_{-1}}$$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

المحفزات والعوامل المساعدة (Catalysts)

يعرف المحفز (العامل المساعد) بأنه مادة تعمل **على تغيير سرعة التفاعل الكيميائي** على سبيل المثال يستخدم ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) كعامل مساعد لتسريع عملية تكسير كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$) لإنتاج الأكسجين.

ويسلك العامل المساعد طرق مختلفة لحدوث التفاعل من بينها تقليل طاقة التنشيط .



This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message, purchase the product at www.Smart-PDF-Creator.com

تنقسم المحفزات إلى قسمين رئيسيين هما :

١-المحفزات المتجانسة ٢- المحفزات غير المتجانسة

المحفزات المتجانسة :

هي التي تكون موجودة في نفس الطور (phase) الذي يوجد فيه جزيئات المواد المتفاعلة (مثل : كل من المحفز والمواد المتفاعلة تكون في محلول) .

المحفزات غير المتجانسة :

هي التي تتواجد فى أطوار مختلفة (مثل : المحفز مادة صلبة والمواد المتفاعلة تكون غازات).

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

وتعتبر الإنزيمات (Enzymes) نوع من أنواع المحفزات البيولوجية (Biological catalysts) حيث أنها تساعد على حدوث التفاعلات البيولوجية على أسطحها من خلال مواقع نشطة بها.

ولذلك فإن عملية الحفز البيولوجي تعتمد بدرجة كبيرة على شكل الإنزيم.

شكل الإنزيم يعتمد على وجود :

قوى التجاذب بين الجزيئات : الرابطة الهيدروجينية (hydrogen-bonding)،

التجاذب ثنائي القطب – ثنائي القطب (dipole-dipole interactions) ، قوى تجاذب لندن (London forces) .

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFcreator.com

قياسات معدل سرعة التفاعلات

لكي نستطيع قياس معدلات سرعة التفاعل لابد و أن نعلم ما يلي :

١) **تعتبر الجزيئات خاملة كيميائياً (inert)** : عندما تكون فترة نصف العمر أكبر من دقيقة واحدة ($t_{1/2} > 1$ min) و يمكن في هذه الحالة استخدام تقنيات الامتصاص الضوئي وقياسات الأس الهيدروجيني (pH).

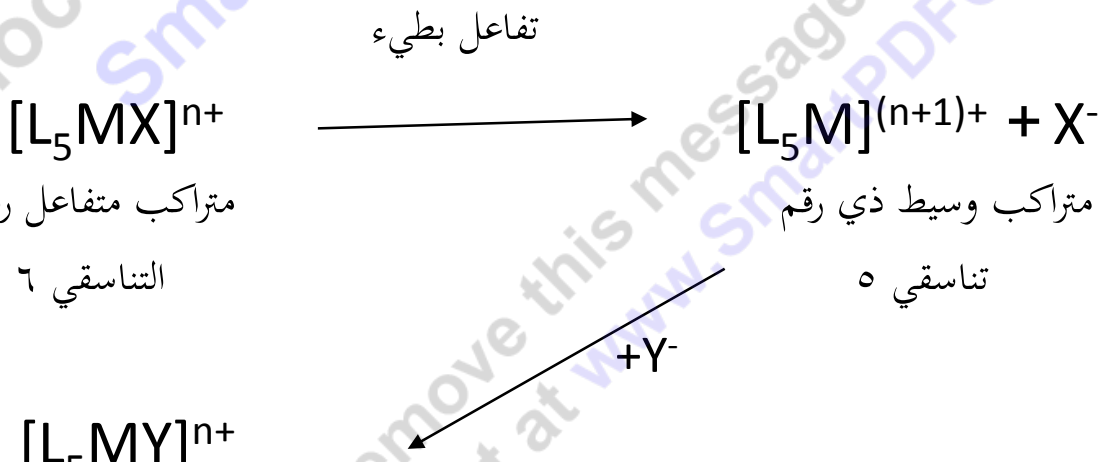
٢) **تعتبر الجزيئات قابلة للتحول (قابلة للتحور)** : عندما تتراوح فترة نصف العمر من دقيقة واحدة إلى واحد على ألف من الثانية ($t_{1/2}$ *ca.* 1 min – 1 ms). ويمكن فى هذه الحالة استخدام قياسات التدفق الموقوف (stop flow measurements) ، الخلط المتسارع (rapid mixing) ، الطرق الطيفية السريعة (fast spectroscopy).

٣) **تعتبر الجزيئات سريعة التفاعل كيميائياً** : عندما تكون فترة نصف العمر أقل من واحد على ألف من الثانية ($t_{1/2} < 1$ ms). ويمكن فى هذه الحالة استخدام تقنيات الطرق الطيفيةالسريعة (fast spectroscopy) ، تقنيات الاسترخاء (Relaxation methods) مثل الرنين النووي المغناطيسي (NMR).

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

يوجد نوعان محتملان لتفاعلات استبدال المترابط في المتراكبات سداسية التناسق تفاعلات ذو ميكانيكية S_N1 التفاعلات ذو ميكانيكية S_N2 .

الاحتمال الأول وفيه تنكسر تماماً الرابطة بين المترابط الخارج وذرة الفلز بحيث يتولد عندنا وسيط خماسي التناسق والذى يوجد به مكاناً شاغراً في مجال التناسق. وتكون هذه الخطوة بطيئة ويمكن منها حساب معدل سرعة التفاعل. ثم تلي هذه الخطوة خطوة أخرى سريعة جداً عندها يقوم الوسيط بأسر المترابط الجديد. ويسمى هذا النوع من التفاعلات ذو ميكانيكية S_N1. ويمكن تمثيل هذا السلوك على النحو التالي :



This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

ومما يلاحظ في هذه العملية هو أن الخطوة الأولى تكون خطوة بطيئة ومن ثم تحدد المعدل الذي سوف تتم به العملية. أو بمعنى أخر بمجرد أن تتم هذه الخطوة فإن المتراكب الوسيط والذي له رقم التناسق خمسة سوف يتفاعل مع المرتبط الجديد Y^- في الحال. وقانون المعدل لهذه العملية هو :

$$R = K\,[L_5MX]$$

ونجد في هذا النوع من الميكانيكيات أن معدل التفاعل يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز $[L_5MX]^{n+}$ ولكن لا يعتمد على تركيز المرتبط الجديد Y^- ويرمز التعبير S_N1 اختصار الكلمات التالية :

" استبدال ، تفاعل نيكلوفيلي (باحث عن الشحنة الموجبة) ، أحادي الجزيئية "

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

و الاحتمال الأخر و الذي يكون من النوع S_N2.

في هذا النوع من التفاعلات يرتبط المترابط الجديد بذرة الفلز ارتباطاً تاماً ليكون وسيط سباعي التناسق في خطوة بطيئة تليها خطوة سريعة يفقد فيها المترابط الخارج. ويسمى هذا النوع بالاستبدال النيكلوفيلي ثنائي الجزيء كما هو موضح في التفاعل التالي :

$$[ML_6]^{m+} + L' \rightleftharpoons [ML_6L']^{m+}$$

$$[ML_6L']^{m+} \rightleftharpoons [ML_5L']^{m+} + L$$

و حين يكون هذا التفاعل هو السائد فإن معدله سوف يتناسب مع تركيز $[L_5MY]^{n+}$ وكذلك مع تركيز Y^- ، ويكون قانون المعدل :

$$\mathbf{R = K[L_6M][L'] \ (2)}$$

و التعبير S_N2 يعني اختصار : تفاعل باستبدال نيكلوفيلي ، ثنائي الجزيئية.

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

١ – الميكانيكية التفككية (النوع D) :

The dissociative mechanism (D mechanism)

هذا النوع من ميكانيكية التفاعل يمكن مقارنته بالنوع S_N1 ولكن يختلف عنه من حيث قانون معدل سرعة التفاعل الملاحظ.

ومفترض فى هذا النوع أن الوسيط خماسى التناسق اللحظي يعيش فترة من الزمن فى وجود المترابطات ومن ضمنها المترابط الخارج L ، المترابط الجديد الداخل L' وجزيئات المذيب S.

وفى هذه الحالة لا يعتمد معدل التفاعل على تركيز المترابط الجديد [L'] وعندها يحدث تفكك تام للرابطة M–L قبل تكون الرابطة M–L'.

معادلات التفاعل التالية :

$$ML_6 \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} ML_5 + L$$

$$ML_5 + L' \underset{}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} ML_5L'$$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

حساب قانون معدل التفاعل كالتالي :

$$R = \frac{K_1 K_2 [ML_6] [L']}{K_{-1} + K_2 [L']}$$

و من هذه المعادلة نلاحظ أن القانون يعتمد على تركيز المترابط الداخل [L’] ، لكن إذا كان هذا التركيز عالياً جداً فإن K_{-1} تصبح صغيرة جداً ويمكن إهمالها وبالتالي يصبح القانون:

$$R_{[L'] \rightarrow \infty} = K1 [ML_6]$$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

٢- الميكانيكية الترافقية (التجمعية) (النوع A)

The associative mechanism (A mechanism)

تتميز هذه الميكانيكية بتكون كامل لمتراكب وسيط سباعي التناسق ML_6L' والذي يتبع بخطوة تفكك لتعطى المتراكب المنتج .

$$ML_6 + L' \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} ML_6L'$$

$$ML_6L' \overset{K_2}{\rightleftharpoons} ML_5L' + L$$

و يمكن حساب قانون معدل التفاعل من المعادلة :

$$R = K_1 [ML_6] [L']$$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

٣-الميكانيكية التفككية المتبادلة (النوع I_d) :

The dissociative interchange mechanism (I_d mechanism)

في هذه الميكانيكية تحتوي الحالة الانتقالية على تمدد كبير لأحد الروابط M-L ولكن دون تمزق كامل للرابطة بالإضافة إلى تفاعل طفيف مع المترابط الداخل L'.

$$ML_6 + L' \xrightarrow{k_1} ML_6.L' \xrightarrow{k_2} [L_5M.....L,L']$$

$$\downarrow$$

$$ML_5L' + L$$

This document was created using Smart PDF Creator
To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

وإذا كان كل من المتراكب المتفاعل ML_6 والمترابط الداخل L' جزيئات متعادلة فإن الجزىء المتكون يسمى متراكب ذو نطاق تناسقى خارجى outer-sphere complex .

أما إذا كان المتراكب المتفاعل ML_6 أيون موجب والمترابط الداخل L' أيون سالب فإن المتراكب المتكون يسمى زوج أيونى ion pair .

This document was created using Smart PDF Creator To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com

٤- الميكانيكية الترافقية المتبادلة (النوع I_a) :

The associative interchange mechanism (I_a mechanism)

في هذه الميكانيكية يحدث تبادل بين المترابطات بين نطاق التناسق الداخليinner sphere و النطاق التناسقى الذى يليه ولكن فى هذه الحالة يكون التفاعل بين ذرة الفلز M والمترابط الداخل L’ أقوى فى الحالة الانتقالية .

أي أن الرابطة تكون مهمة في المتراكب المنشط activated complex.

This document was created using Smart PDF Creator To remove this message purchase the product at www.SmartPDFCreator.com