

ميكانيكية التفاعلات غير العنصرية والعنصرية

محاورة (4)

إشراف

د. نورة الزامل

العوامل التي تؤثر على ميكانيكية التفاعل



هناك ثلاثة عوامل يمكن أن تؤثر على ميكانيكية التفاعل وعلى قانون المعدل :

١- تأثير المذيب :

تجرى كثير من تفاعلات الاستبدال في المتراكبات في الماء والذي يعتبر في حد ذاته كمرتبطة ويتواجد بتركيز عالي وثابت (55.5M). وهكذا فإن قانون المعدل في المعادلة (١) سوف يلاحظ حتى ولو كان التفاعل الحقيقي هو :



و لا يمكن تحديد عما إذا كان التفاعل يسير بميكانيكية S_N1 ، S_N2 من واقع قانون المعدل فقط .



العوامل التي تؤثر على ميكانيكية التفاعل



٢- تكوين الأزواج الأيونية :

عندما يكون المتراكب المتفاعل كاتيوناً وعندما تكون المجموعة الداخلة أنيوناً و بالذات عندما يكون أحدهما أو كلاهما له شحنة عالية فسوف يتكون في هذه الحالة أزواج أيونية (أو أحياناً تسمى متراكبات خارج مجال التناسق). ويكون لها ثابت اتزان K .

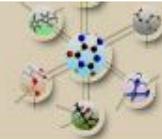


فإن قانون المعدل سوف يأخذ الصورة:

$$R = k [L_5 MX] [Y] = k' [L_5 MX][Y]$$

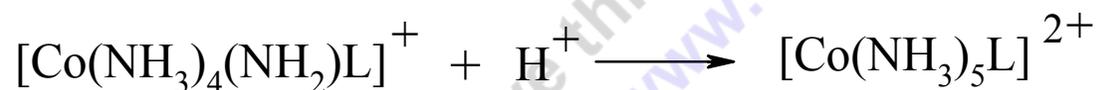
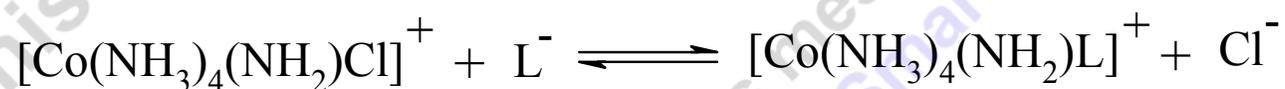
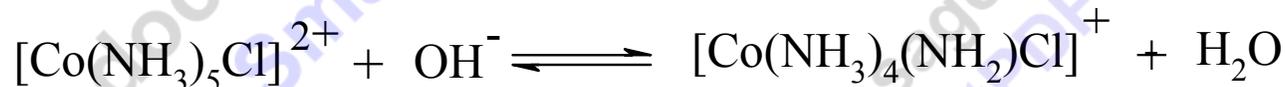


العوامل التي تؤثر على ميكانيكية التفاعل

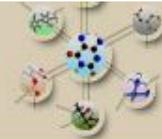


٣- تكوين القاعدة المرافقة :

حينما يتضمن قانون معدل سرعة التفاعل تركيز أيونات الهيدروكسيل $[OH^-]$ أن مجموعة الهيدروكسيل تظهر في قانون المعدل لأنها تتفاعل أولاً مع أحد المرتبطات المرتبطة بذرة الفلز (وهو تفاعل سريع) لتزيل منه بروتون مكونة بذلك القاعدة المرافقة (Conjugate base (CB) والتي تتفاعل بدورها كما هو موضح في التفاعلات التالية :



العوامل التي تؤثر على ميكانيكية التفاعل



الحالات التي يتم فيها التفاعل البطيء بميكانيكية S_N1 فتسمى بميكانيكية التفاعل الكلي الممثل بالمعادلتين السابقتين بالميكانيكية **S_N1-CB** .

و تجدر الإشارة إلى أن قوانين المعدل تكتب غالباً بـ $[H^+]^{-n}$ ، وهذا مكافئ لاستخدام $[OH^-]^n$ مع اختلاف القيمة العددية لثابت المعدل حيث :

$$K [H^+]^{-n} = k \cdot K_w [OH^-]^n$$



التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



١ - معدلات تبادل جزيئات الماء : (Water-exchange rates)

أن كل التفاعلات التي تتضمن تبادل الماء وتكوين مترابكات من الأيونات المماهة هي كلها تفاعلات سريعة.



التفاعلات العامة للاستبدال في المتراكبات ثمانية الأوجه



وأوضح من الدراسات الحركية (الكينيتيكية) أنه من خلال المجموعة الواحدة في الجدول الدورى
فإن:

- ❖ معدل تبادل جزيئات الماء يزداد مع زيادة حجم ذرة الفلز.
- ❖ بالنسبة للأيونات M^+ , M^{2+} , M^{3+} والتي لها نفس الحجم وجد أن الأيون الذى يحمل أقل شحنة هو الذى يتبادل أسرع.
- ❖ **قوة الرابطة بين ذرة الفلز وجزيء الماء $M-OH_2$ تزداد إذا زادت الشحنة وإذا صغر حجم أيون الفلز** لذا فقد أقترح أن الحالة الانتقالية لتفاعل تبادل الماء لا بد وأن تحتوى أولاً على خطوة كسر رابطة .
- ❖ $M-OH_2$ موجودة بدرجة عالية على تكون الرابطة الجديدة أى أنه تفاعل ذو ميكانيكية تفككية من النوع **D-type**



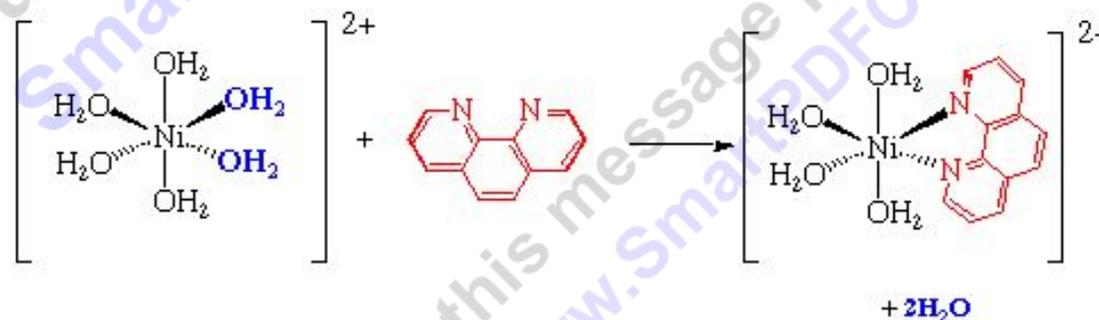
التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



٢- تكون مترابكات من أيونات فلز مائية:

هو عبارة عن استبدال جزئ مذيب مرتبط تناسقياً بذرة الفلز coordinated solvent (مثل جزئ ماء) بمترابط L و ربما معظم التفاعلات التي درست من هذا النوع تؤدي إلى تكون مترابك أيوني من أيون فلز مائي وذلك في المحلول .

مثال:



الملاحظات التالية:

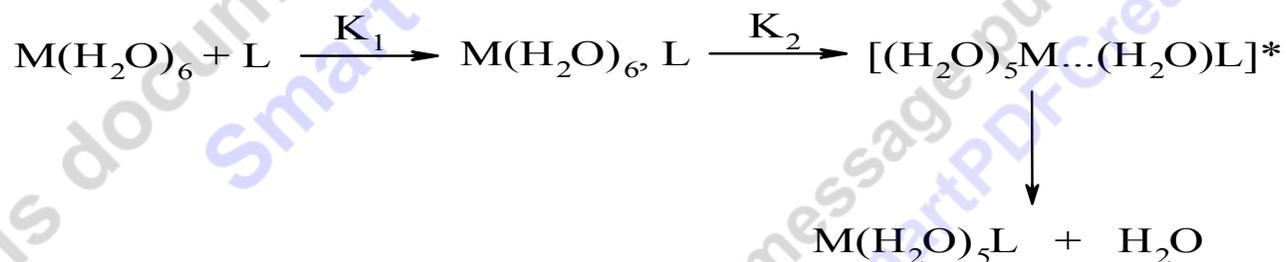
- معدل التفاعل لأي أيون لا يظهر أي اعتماد على هوية المترابط.
- وجد عملياً أن معدل التفاعل لأي أيون مساوياً لمعدل تبادل جزيئات الماء لهذا الأيون.



التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



اعتقد أن التفسير المعقول لهذه الملاحظات هو أن التفاعل يسير في خطوتين. **الخطوة الأولى** وفيها يتكون مترابك ذو نطاق تناسقي خارجي بين أيون الفلز المائي والمترابط (aqua ion-ligand outer-sphere complex) يتبع هذا **خطوة ثانية** إزالة جزئ ماء من الأيون المائي بنفس طريقة تبادل جزيئات الماء ، أي أن ميكانيكية التفاعل تكون من النوع التفككية المتبادلة **I_a mechanism** :



$$R = \frac{\text{K}_1 \text{K}_2 [\text{M(H}_2\text{O)}_6] [\text{L}]}{1 + \text{K}_2 [\text{L}]}$$

$$R = \text{K}_1 \text{K}_2 [\text{M(H}_2\text{O)}_6] [\text{L}] = \text{K}_{\text{obs}} [\text{M(H}_2\text{O)}_6] [\text{L}]$$

