

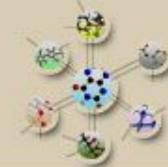
ميكانيكية التفاعلات غير العنصرية والعرضة معدنية

محاورة (5)

إشراف

د. نورة الزامل

التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



٣- تفاعلات الاستبدال الأيوني: (Anation reactions)

في هذه الحالة تكون المجموعة الداخلة عبارة عن أيون ، مثال استبدال جزئ أمونيا بأيون بروميد في محلول مائي:

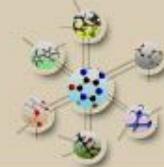


ومن الظاهر أن التفاعل لا يسير في خطوة واحدة المترابك المائي المتكون ، وهذا ما يسمى بتفاعلات الاستبدال الأيوني.

ويمكن كتابة هذه التفاعلات كمعادلات عامة على النحو التالي:

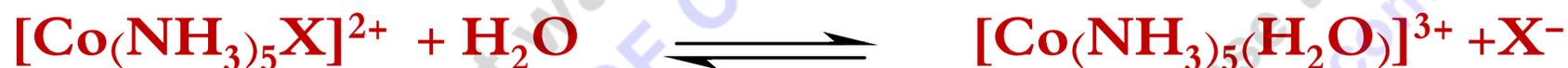


التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



٤- الإمهاء و التحلل المائي بالقاعدة:

استبدال مترابط X^- بجزيء ماء H_2O يسمى إمهاء على سبيل المثال :



و نجد أن معدل التفاعل في هذه الحالة يعتمد على درجة الأس الهيدروجيني pH ويكون له قانون عام لسرعة التفاعل كالتالي:

$$R = K_A [L_5CoX] + K_B [L_5CoX] [OH^-]$$

حيث يكون K_A هو ثابت سرعة التفاعل للتحلل المائي بالحمض ، K_B ثابت سرعة التفاعل للتحلل المائي بالقاعدة.

ونجد أن الليجند الداخل المذيب (H_2O) تكون موجودة بتركيزات عالية وثابتة ($\sim 55.5 M$).

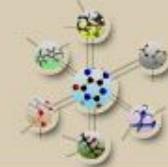
التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



لذا فإن الجزء الأول من المعادلة ($K_A [L_5CoX]$) لا يظهر أى اعتماد على تركيزها وكذلك لا يعطى أى معلومات عن درجة التفاعل في هذا المترابط ، كما أنه لا يوضح ما إذا كانت ميكانيكية التفاعل من النوع التفككية أو الترافقية.

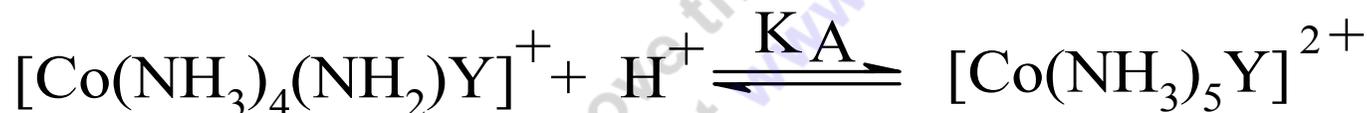
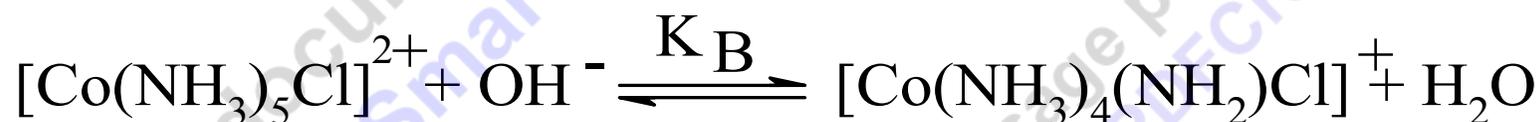
أما بالنسبة للجزء الآخر من المعادلة ($K_B [L_5CoX] [OH^-]$) فإنه يوضح أن الميكانيكية من النوع الترافقية (A-type) حيث أن (OH^-) النيكلوفيلي تهاجم أيون الكوبلت (Co^{III}).

التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



يمكن أيضاً احتمالية وجود ميكانيكية تفاعل من نوع التفككية-القاعدة المرافقة (D-CB). حيث أظهرت الدراسات أن التحلل المائي بالقاعدة (base hydrolysis) للعديد من مترابكات الكوبلت الثلاثي (Co^{III}).

مع احتمالية تكون وسيط له تركيب بنائي ثنائي الهرمية ثلاثي القاعدة (trigonal bipyramid, tbp).



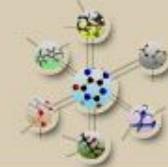
التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



وصلاحية ميكانيكية التفاعل من نوع التفككية-القاعدة المرافقة (D-CB) يمكن أن تختبر من خلال العوامل التالية :

- ١- سلوك التحلل المائي بالحمض وذلك للمترابك المتفاعل .
- ٢- التركيب البنائي للوسيط خماسي التناسق .
- ٣- قدرة مجموعة الأميدو (NH_2^-) أو الهيدركسو (OH^-) والتي تنتج من أخذ بروتون من مجموعة أمين (NH_3) أو جزيء ماء (H_2O) على العمل على استقرار الوسيط .

التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



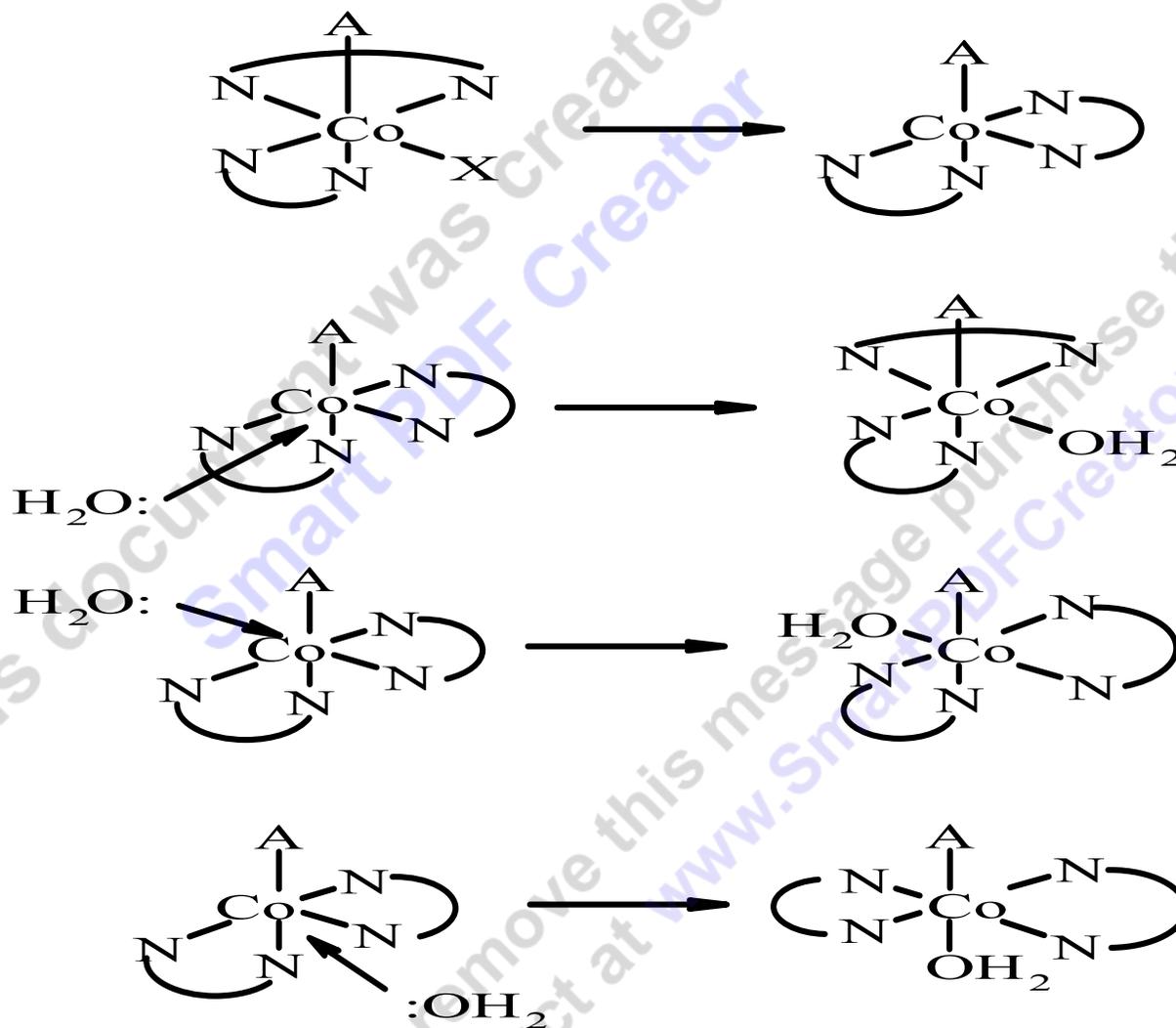
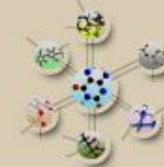
* المميزات العامة للتحلل المائي بالقاعدة لمترابكات الكوبلت :



(63% trans , 21% L-cis , 16% D-cis)

و لكي نحصل على هذه الاختلافات لابد من فرض تكون الوسيط ثنائي الهرمية ثلاثي القاعدة (tbp) حيث يؤدي هجوم جزئ الماء (H_2O) من عدة اتجاهات إلى تكون العديد من المتشكلات (الأيزومرات – **isomers**)

التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه

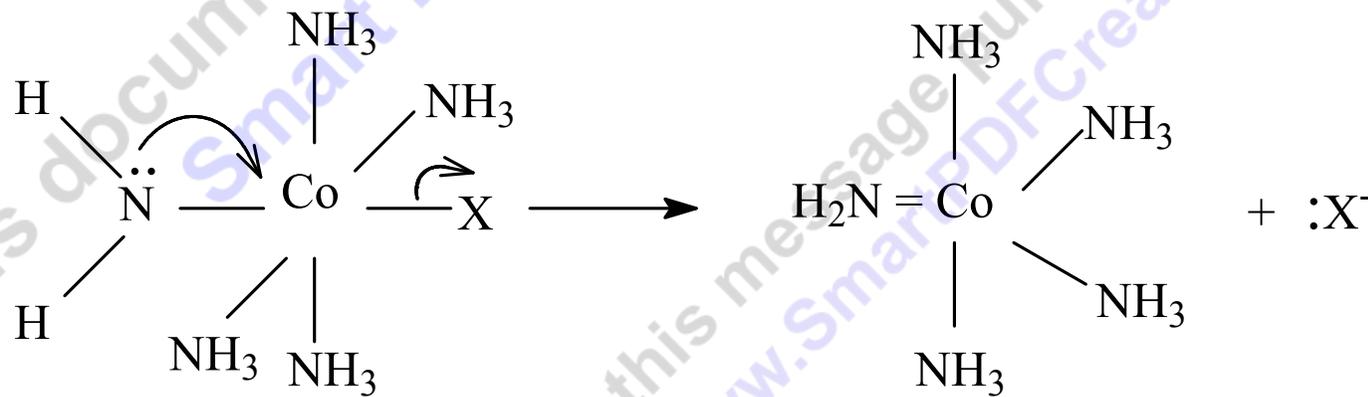


التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه

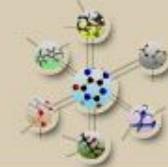


مثال آخر على تفاعل D-CB :

لماذا تتفك القاعدة المصاحبة وتعطي المترابط X!؟



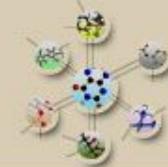
التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



أولاً: من الواضح وجود تأثير الشحنة لأن القاعدة المقابلة $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{X}]^+$ لها شحنة موجبة تقل بوحدة واحدة عن المترابك الأصلي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$.

ثانياً: مجموعة الأמיד المتكونة يكون لها القدرة على خلخلة الرابطة بين المترابط X وذرة الفلز وذلك عن طريق المزيج بين التنافر الإلكتروني للمترابك في الحالة الأرضية (ground state) وتأثير الرابطة من النوع π على استقرارية الوسيط خماسي التناسق.

التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



مثال آخر على تفاعل D-CB:

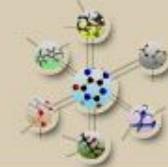
هناك بعض النتائج في المذيبات غير المائية تؤكد حدوث الميكانيكية D-CB. فنجد في مذيب ثنائي ميثيل السلفوكسيد (DMSO) تفاعلات من النوع:



وهو تفاعل بطيء وله فترة نصف حياة تقدر بالساعات عند إضافة آثار من OH^- أو بيريدين فإن فترة نصف الحياة تتناقص إلى دقائق.

وحيث أنه من المعروف أن تفاعل $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NO}_2(\text{Cl})]^+$ مع Y^- هو تفاعل بطيء وأن الميكانيكية هي ميكانيكية القاعدة المرافقة.

التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



هـ - تفاعلات الهجوم على المترابطات:

يحدث في بعض التفاعلات المعروفة استبدال للمترابط ليس عن طريق كسر الروابط بين ذرة الفلز والمترابطات إنما عن طريق كسر في روابط المترابطات نفسها وإعادة تكوينها.

و من التفاعلات المعروفة لهذا النوع هو إماهة مترابكات الكربوناتو
(carbonato complexes)

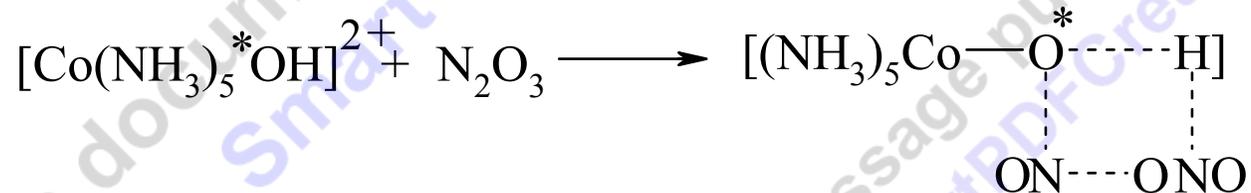
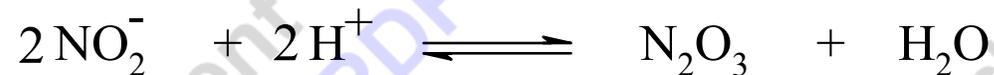


التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه

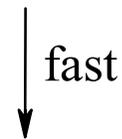


وبالمثل ، في تفاعل NO_2^- مع المترابك الأيوني خماسي أمين أكو كوبالت (III) **[pentaammineaquocobalt(III)]** ، فقد أوضحت الدراسات باستخدام

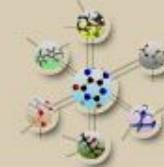
النظائر أن أكسجين الماء المرتبط بالكوبلت ينتقل إلى المترابط المتكون NO_2 :



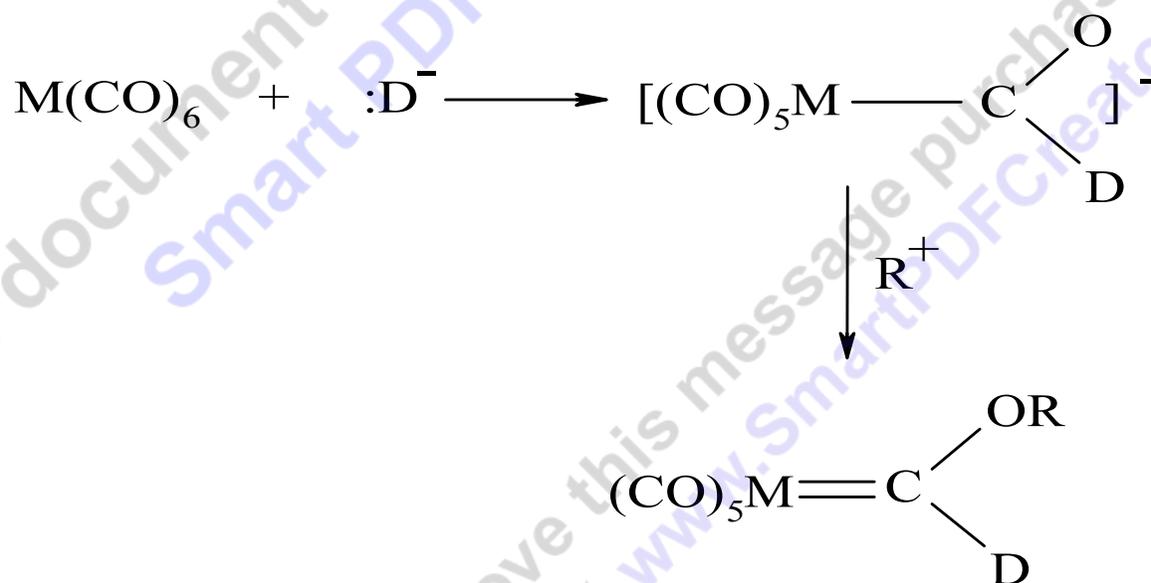
transition state



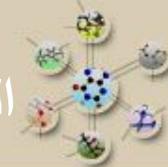
التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



مثال آخر على تفاعلات الهجوم على المترابط ، عبارة عن الهجوم النيكلوفيلي والمتضمن في الخطوة الأولية في تحضير مترابكات كربين الفلزات وذلك من كربونيل الفلزات.



التفاعلات التي لها الميكانيكية S_N1 (الاستبدال على المترابكات ثمانية الأوجه)



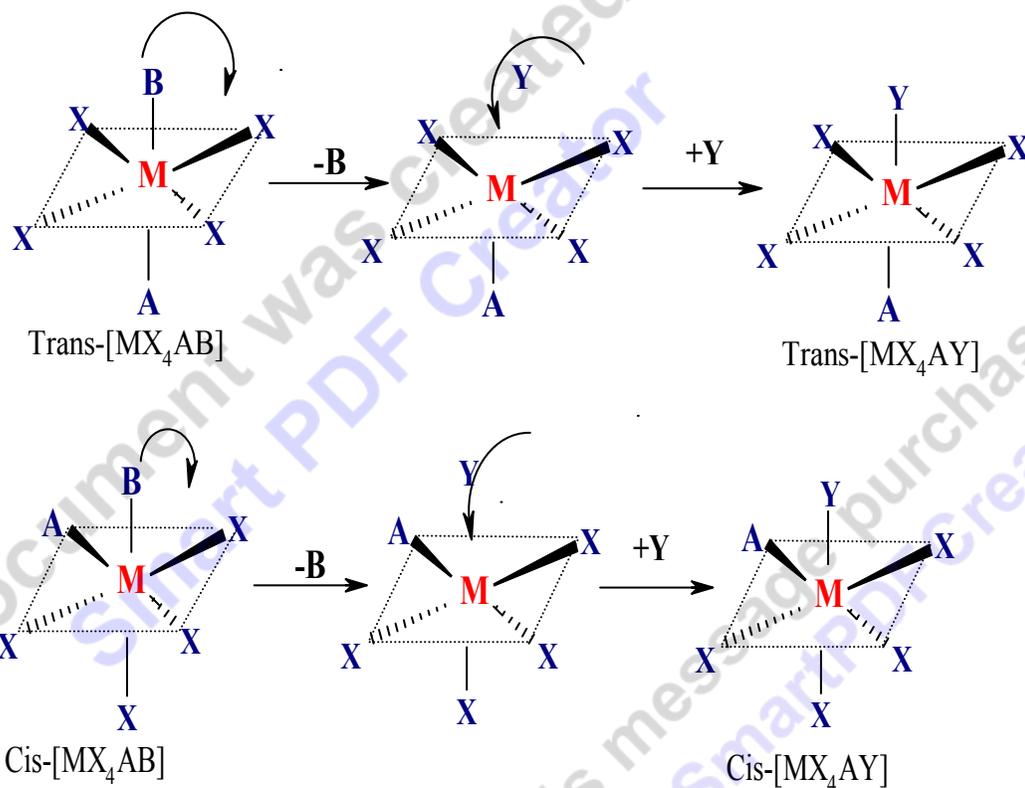
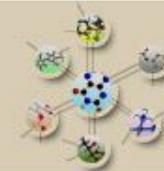
لنفترض أن لدينا مترابك من النوع $[MX_4AB]$ وأن المترابط B يستبدل بواسطة المترابط Y وحينما تسير عملية الاستبدال بالميكانيكية S_N1 فإن المترابك يتفكك أولاً كما يأتي :



والمترابك الوسيط $[MX_4A]$ والذي له رقم التناسق خمسة يمكن أن يكون له التركيب الهرمي مربع القاعدة أو الهرم المزدوج ثلاثي القاعدة.

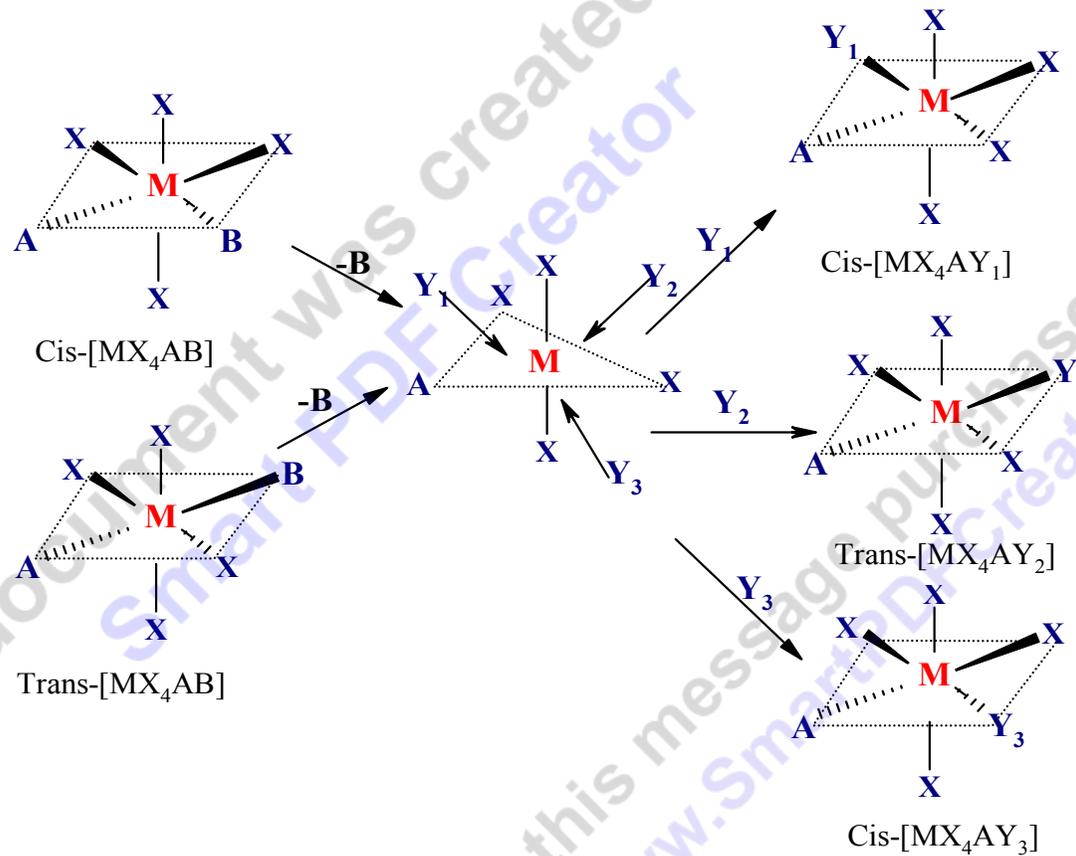
وفي حالة التركيب الهرمي مربع القاعدة يأخذ المترابط الجديد Y المكان الخالي الذي كان يحتله المترابط B .

التفاعلات التي لها الميكانيكية S_N1 (الاستبدال على المترابكات ثمانية الأوجه)



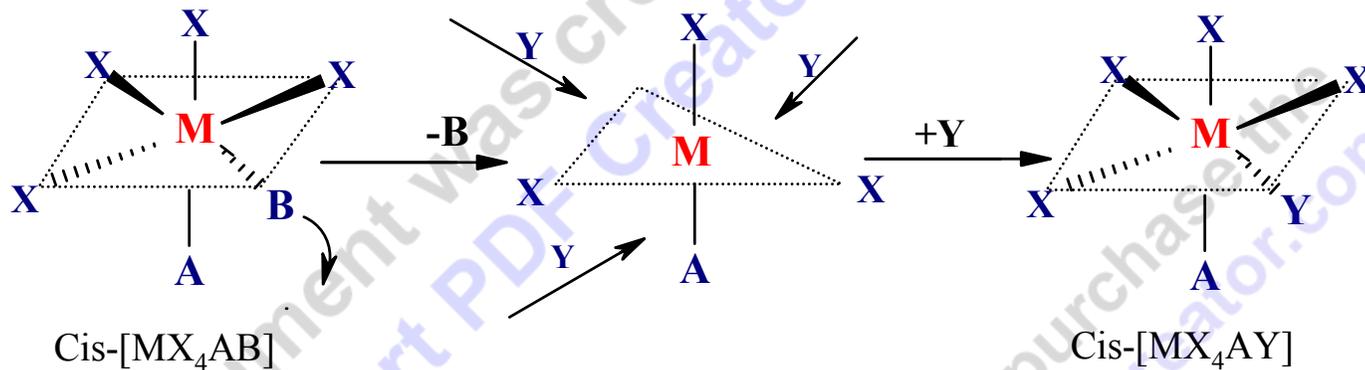
مخطط يوضح استبدال مترابط تبعاً للميكانيكية S_N1 مع تكون مترابك وسيط ذي الشكل الهرمي مربع القاعدة

التفاعلات التي لها الميكانيكية S_N1 (الاستبدال على المترابكات ثمانية الأوجه)



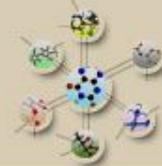
مخطط يوضح استبدال مترابط تبعاً للميكانيكية S_N1 عن طريق مترابك وسيط ذي الشكل الهرمي المزدوج ثلاثي القاعدة

التفاعلات التي لها الميكانيكية S_N1 (الاستبدال على المترابكات ثمانية الأوجه)



مخطط يوضح استبدال مترابط تبعاً للميكانيكية S_N1 عن طريق المترابك الوسيط ذي الشكل الهرمي المزدوج ثلاثي القاعدة وذلك بدءاً من مترابك له الشكل سيس .

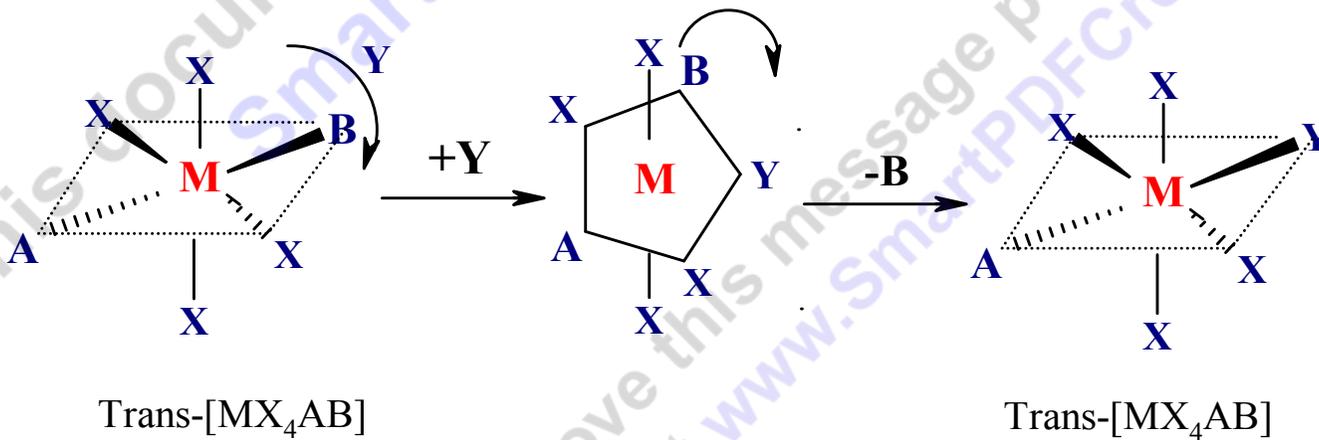
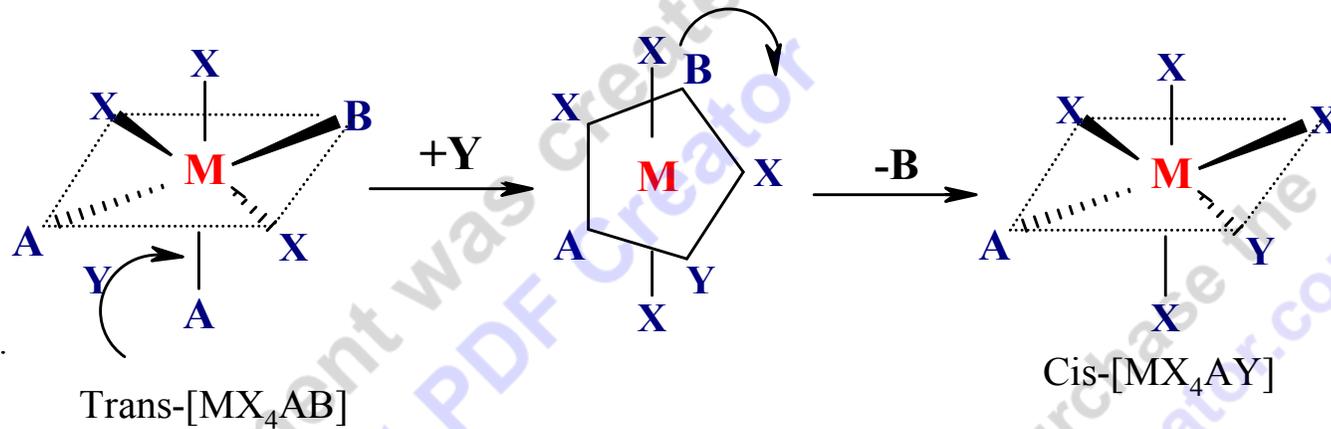
التفاعلات التي لها ميكانيكية S_N2 (الاستبدال على المتراكبات ثمانية الأوجه) :



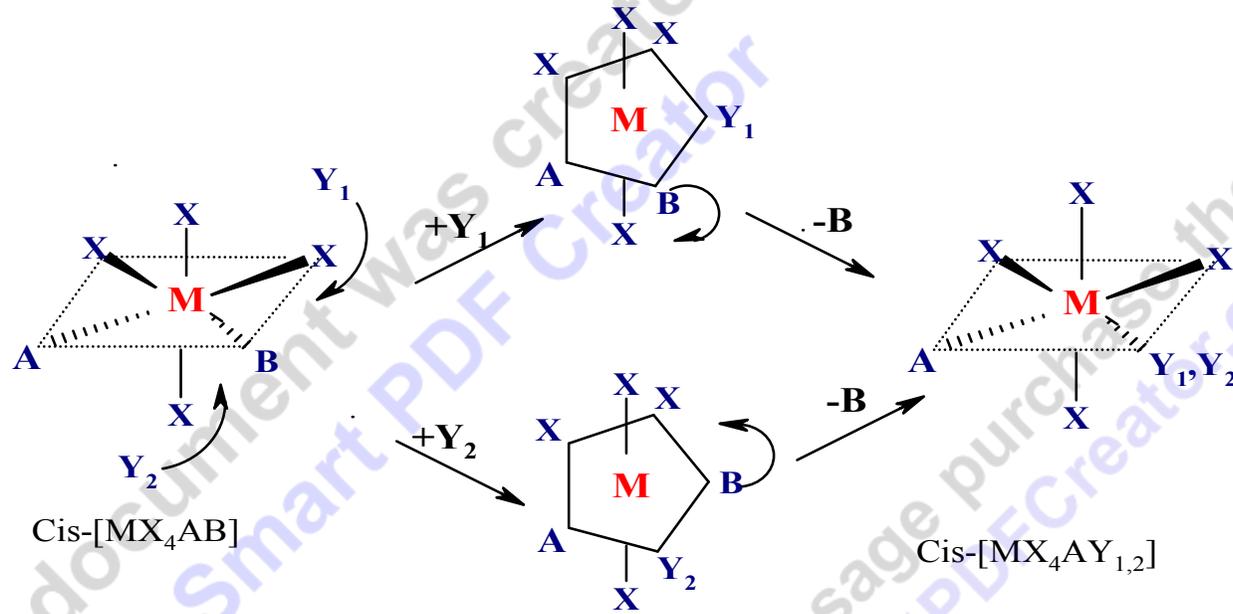
في هذا النوع من التفاعلات يكون المتراكب الوسيط ذو رقم تناسق سبعة ويكون له الشكل التركيبي الهرمي المزدوج ذو القاعدة الخماسية .

وعندما يقترب المرتبط الجديد **Y** من المتراكب ثماني الأوجه **[MX₄AB]** يمكن أن يدخل في الوضع سيس حيث يستبدل المرتبط **B** (هجوم - سيس) كما يمكن أن يدخل في الوضع ترانس مستبدلاً المرتبط **B** (هجوم - ترانس)

التفاعلات التي لها ميكانيكية S_N2 (الاستبدال على المترابكات ثمانية الأوجه):

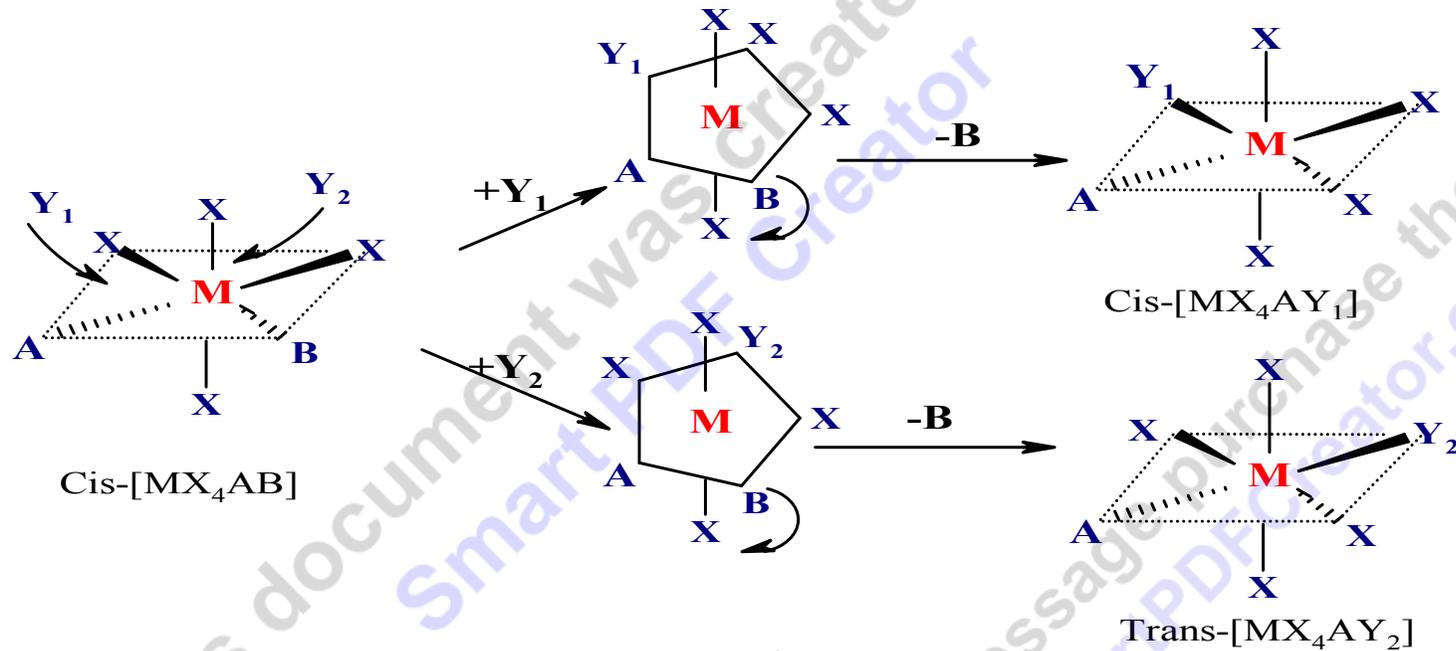


التفاعلات التي لها ميكانيكية S_N2 (الاستبدال على المترابكات ثمانية الأوجه):



مخطط يوضح استبدال مترابط عن طريق الميكانيكية S_N2 حيث يكون الهجوم من النوع سيس و ترانس

التفاعلات التي لها ميكانيكية S_N2 (الاستبدال على المترابطات ثمانية الأوجه) :



مخطط يوضح استبدال مترابط عن طريق الميكانيكية S_N2 حيث يكون الهجوم من النوع سيس و ترانس



التفاعلات العامة للاستبدال في المتراكبات ثمانية الأوجه

وهكذا نرى أنه لكي نحدد ميكانيكية الاستبدال في المتراكبات ثمانية الأوجه يجب معرفة التركيب الفراغي للمتراكبات التي يتم عليها الاستبدال وكذلك التركيب الفراغي للمتراكبات الناتجة.

إذا بدأنا بمتراكب ترانس وكان الناتج من عملية الاستبدال هو المتراكب ترانس أيضاً فإن هناك احتمالين :

الاحتمال الأول : هو أن التفاعل يسير بالميكانيكية S_N1 عن طريق المتراكب الوسيط ذي الشكل التركيبي الهرمي مربع القاعدة .

الاحتمال الثاني : هو أن التفاعل يسير بالميكانيكية S_N2 وعن طريق هجوم سيس للمتراكب الجديد و للحصول على الميكانيكية المناسبة للتفاعل يلزم معرفة رتبة التفاعل من القياسات الكينيتيكية الأخرى.



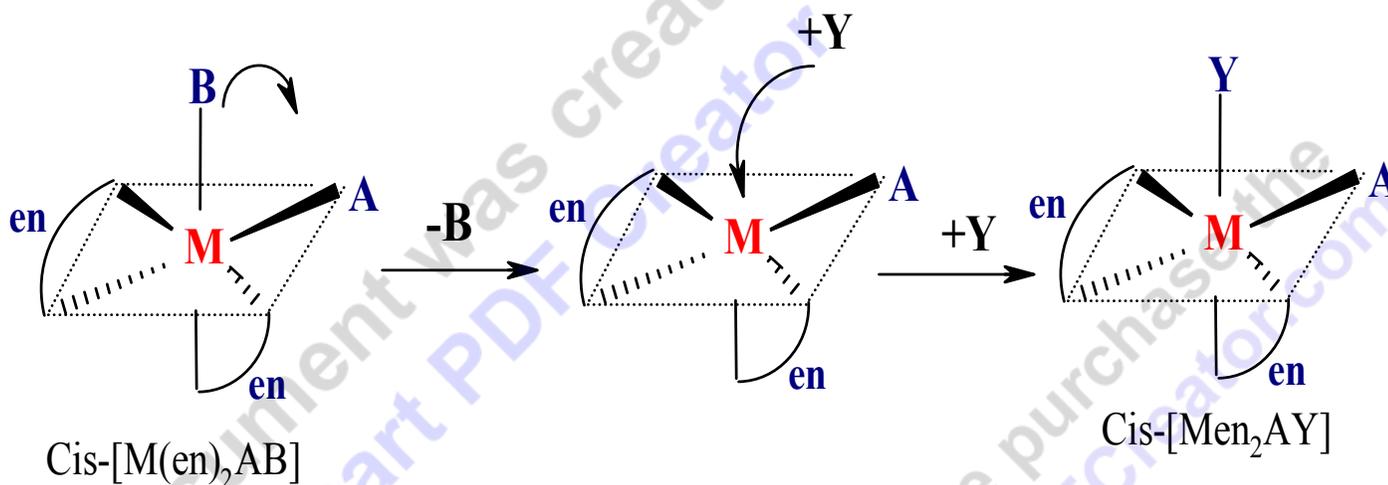
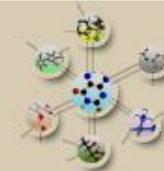
تفاعلات الاستبدال على المتراكبات ثمانية الأوجه ذات النشاط الضوئي

تشبه ميكانيكية عملية الاستبدال على المتراكبات ذات النشاط الضوئي الميكانيكية التي سبق الإشارة إليها بالنسبة للمتراكبات التي ليس لها نشاط ضوئي. ومن المتراكبات التي تم دراستها هي المتراكبات ذات الصيغة العامة



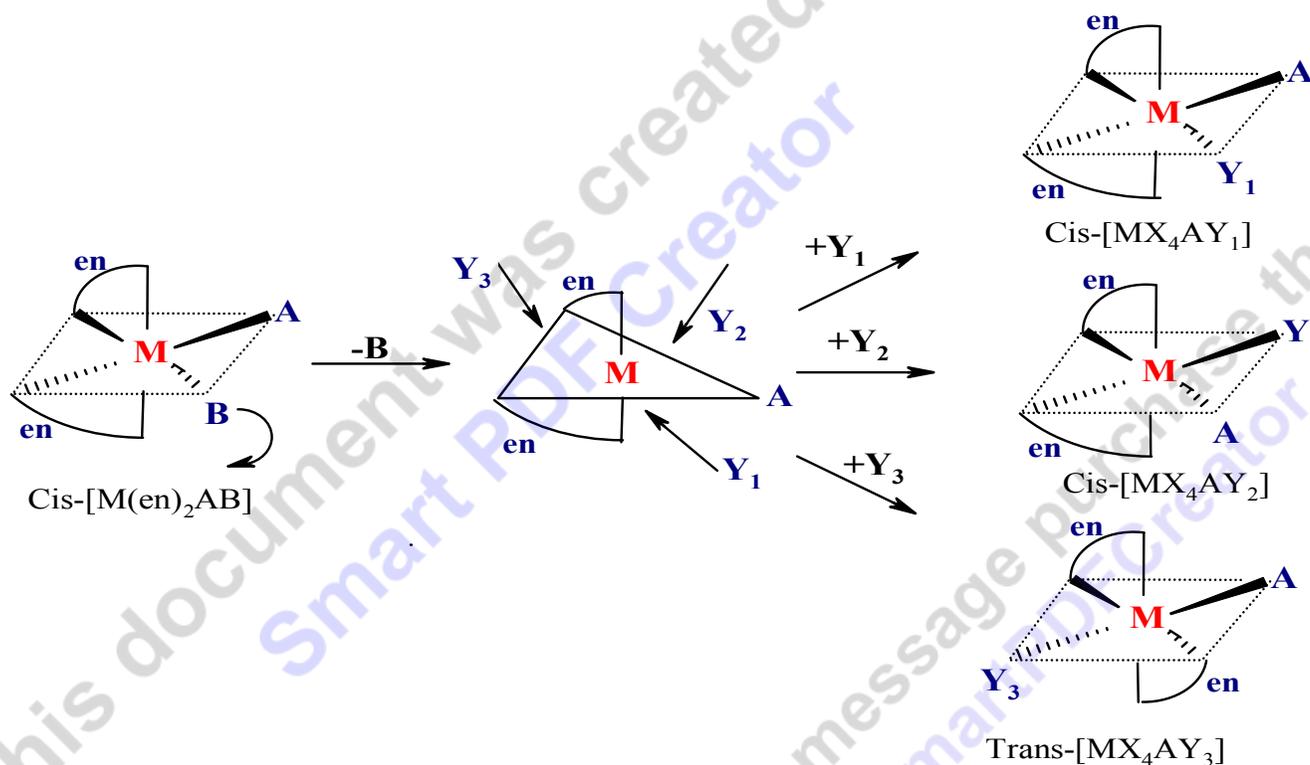
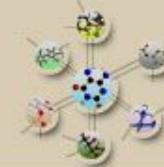
عندما تكون ميكانيكية الاستبدال من النوع S_N1 فقد لا يحدث تغير في التركيب الفراغي وإنما قد يحدث فقد للنشاط الضوئي ، فعندما تتم عملية الاستبدال عن طريق المتراكب الوسيط ذي الشكل التركيبي الهرمي المزدوج ثلاثي القاعدة فقد يتكون خليط من النواتج السيس و الترانس.

التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



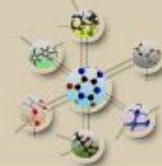
مخطط يوضح استبدال مترابط على مترابك نشط ضوئياً تبعاً لميكانيكية S_N1 وعن طريق مترابك وسيط ذي الشكل الهرمي مربع القاعدة

التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



مخطط يوضح استبدال مترابط على مترابك نشط ضوئياً تبعاً لميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$
وعن طريق مترابك وسيط هرمي مزدوج ثلاثي القاعدة

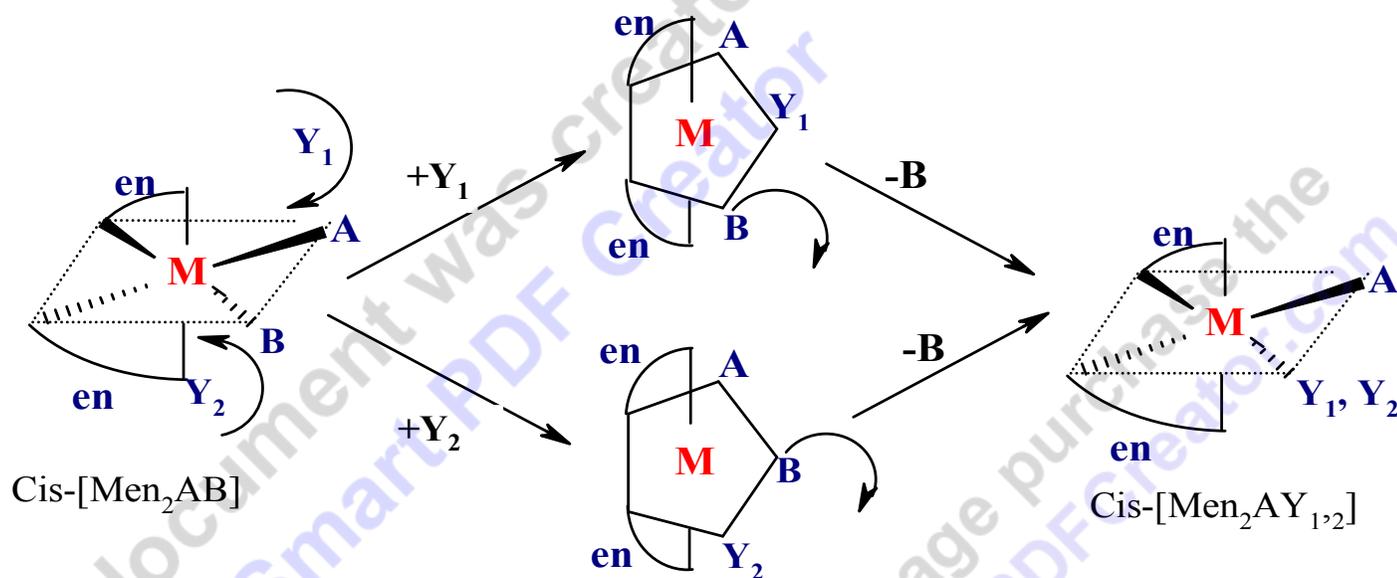
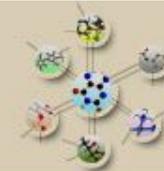
التفاعلات العامة للاستبدال في المتراكبات ثمانية الأوجه



أما إذا سار تفاعل الاستبدال بالميكانيكية S_N2 عند تفاعل متراكب من النوع $cis-[M(en)_2AB]$ والذي له نشاط ضوئي فإننا نحصل على متراكب يحتفظ بنفس التركيب الفراغي وذلك عندما يكون هجوم الليجند الجديد Y من النوع هجوم - سيس.

أما إذا كان الهجوم من النوع هجوم - ترانس فإننا نحصل على الناتج سيس بالإضافة إلى احتمالية تكون الناتج ترانس.

التفاعلات العامة للاستبدال في المترابكات ثمانية الأوجه



مخطط يوضح استبدال مترابط على مترابك نشط

ضوئياً تبعاً لميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$

وعن طريق مترابك وسيط هرمي مزدوج ثلاثي

القاعدة