جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثالثة
المادة: الكيمياء التناسقية

عنوان المحاضرة: ميكانيكية تفاعلات المركبات التناسقية

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

الايميل الجامعي: deena3@tu.edu.iq

ميكانيكية تفاعلات المركبات التناسقية

تنقسم تفاعلات المركبات التناسقية الى نوعين هما:

- تفاعلات الاحلال.
- تفاعلات الاكسدة – الاختزال.

وفي كل نوع من هذه الأنواع توجد مسالك ميكانيكية متعددة.

ميكانيكية تفاعلات الاحلال (الاستبدال)

A. ميكانيكيـة SN^1 إحـلال نيوكليـوفيلي احـادي الجزيئـة Monomolecular Nucleophilic **Substitution**.

او تـدعى ميكانيكيـة التفكـك، فـي هـذه الميكانيكيـة يتفكـك المعقـد سداسـي التناسـق بخطـوة بطيئـة مولـداً معقداً وسطياً والذي يتحد مع ليكاند جديد Y بخطوة سريعة لتكوين معقد جديد كما موضح:

$$[ML_5X] \xrightarrow[-X]{\text{slow}} [ML_5] \xrightarrow[+Y]{\text{fast}} [ML_5Y]$$

C.N = 6	C.N = 5	C.N =6
المعقد المتفاعل	المركب الوسطي	المعقد الناتج

اذن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز المعقد المتفاعل فقط ولا تعتمد على تركيز الليكاند Y.

$$Rate = K [ML_5X]$$

ويـدعى التفاعـل نيوكليـوفيلي لان الليكانـد القـادم Y يبحـث عـن مركـز موجـب الشـحنة M^+. ونلاحـظ مـن التفاعـل ان العـدد التناسـقي للمركـب الوسـطي يقـل بمقـدار واحـد عـن العـدد التناسـقي فـي كـل مـن المادة المتفاعلة والناتجة مثال على ذلك:

$$[Cr(NH_3)_5Cl]^{+2} + OH^- \longrightarrow [Cr(NH_3)_5OH]^{+2} + Cl^-$$

mech:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} \xrightarrow[-Cl^-]{\text{Slow}} [Co(NH_3)_5]^{+3} \xrightarrow[+OH^-]{\text{Fast}} [Co(NH_3)_5OH]^{+2}$$

C.N = 6 C.N =5 C.N = 6

B- ميكانيكيـة SN^2 إحـلال نيوكليـوفيلي ثنـائي الجزيئـة Bimolecular Nucleophilic Substitution

وتـدعى بميكانيكيـة الاحـلال حيـث يتفاعـل المعقـد سداسـي التناسـق بخطـوة بطيئـة (تحـدد سـرعة التفاعـل) مـع الليكانـد الجديـد مولـداً معقـداً وسـيطاً عـدد تناسـقهُ 7 ثـم يفقـد هـذا المعقـد الوسـطي الليكانـد X بخورة سريعة مكوناً المعقد الجديد الناتج كما موضح:

$$[ML_5X] \xrightarrow[+Y]{\text{slow}} [ML_5XY] \xrightarrow[-X]{\text{fast}} [ML_5Y] + X$$

C.N = 6	C.N = 7	C.N = 6
المعقد المتفاعل	المعقد الوسطي	المعقد الناتج

سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع كل من تركيز المعقد المتفاعل $[ML_5X]$ وتركيز الليكاند Y

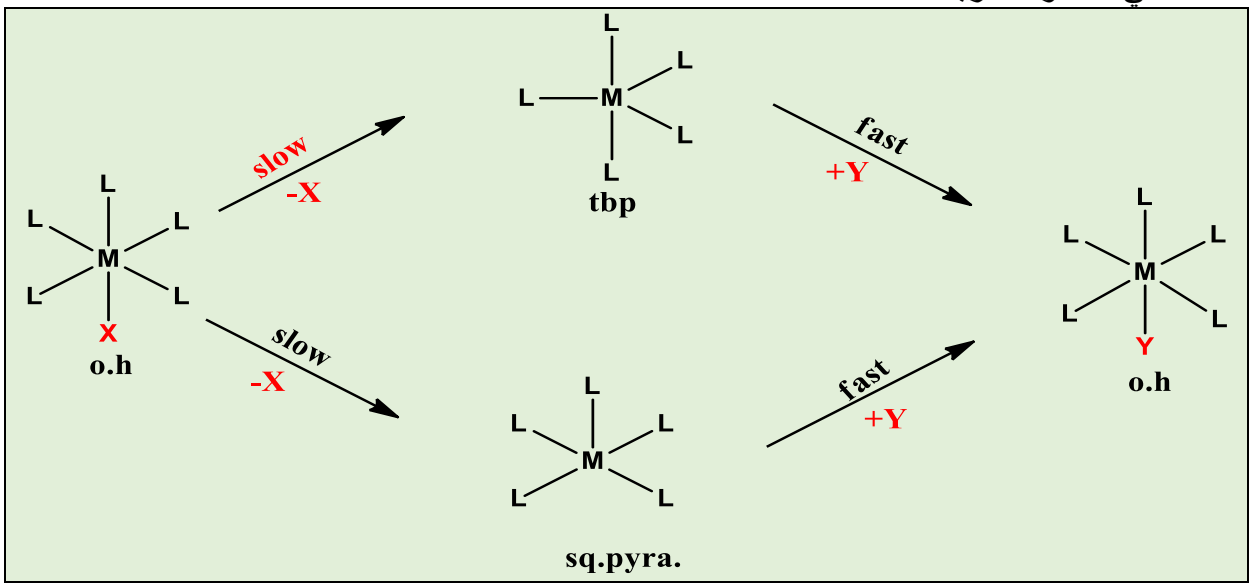
$$Rate = K [ML_5X] [Y]$$

نلاحظ من التفاعل ان العدد التناسقي للمعقد الوسطي يزيد بمقدار واحد عن كل من المعقد المتفاعل او المعقد الناتج ومثال على ذلك:

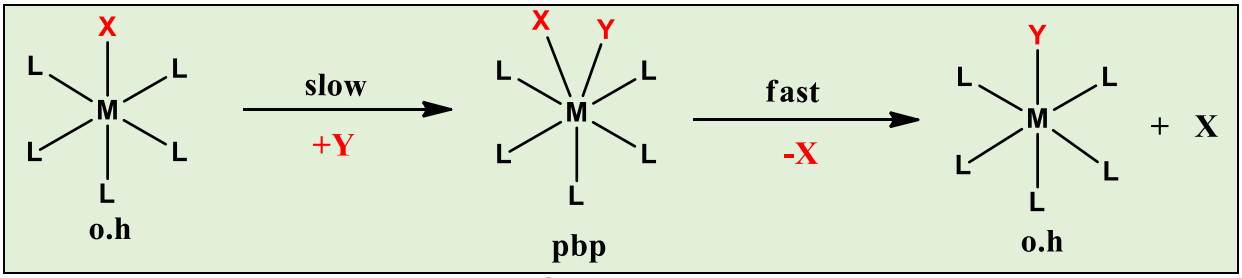
$$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} \xrightarrow[+OH^-]{slow} [Co(NH_3)_5ClOH]^{+} \xrightarrow[-Cl^-]{fast} [Co(NH_3)_5OH]^{+2} + Cl^-$$

ملاحظات مهمة:

- اهم شيء في الميكانيكيتين هو كسر الاصرة.
- في ميكانيكية SN^1 يحدث كسر الاصرة M-X في الخطوة البطيئة ويتكون المعقد الوسطي الموجب M^+ وتتكون الاصرة M-Y في الخطوة السريعة.
- في ميكانيكية SN^2 يحدث تكوين الاصرة M-Y في الخطوة البطيئة وكسر الاصرة M-X في الخطوة السريعة.



SN^1 Mechanism



SN^2 Mechanism

اما المعقدات التي يكون فيها العدد التناسقي اقل من 6 فتحصل تفاعلاتها بميكانيكية SN^2 مثل تفاعلات المربع المستوي، اذ درست تفاعلات الاحلال لمعقدات Pt^{+2} ذات الشكل الهندسي المربع المستوي حيث تحصل في وسط مائي حيث بينت الأدلة على انها تحصل حسب ميكانيكية SN^2 كما موضح:

$$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ \xrightarrow[+Br^-]{slow} [Pt(NH_3)_3ClBr] \xrightarrow[-Cl^-]{fast} [Pt(NH_3)_3Br]^+ + Cl^-$$

C.N = 4 C.N = 5 C.N = 4

* يمكن ان تحصل تفاعلات الاستبدال (الاحلال) بميكانيكية غير ميكانيكية (SN^1, SN^2) وقد وجد نوعان من الميكانيكية هما:

- **ميكانيكية القاعدة القرينة (اشتراك المذيب H_2O في الميكانيكية)**

يحصل التفاعل بميكانيكية اشتراك المذيب (الماء) وذلك للأسباب الاتية:

1- تجري تفاعلات استبدال الليكاند في الماء.
2- جزيئة الماء تستطيع ان تتناسق مع الفلز M.
3- وجود الماء في محلول التفاعل بتركيز بفوق تركيز أي نوع اخر.

أيضا هذا النوع من الميكانيكية يجري بخطوتين:

$$[ML_5X] + H_2O \xrightarrow{slow} [ML_5H_2O] + X$$

C.N = 6 C.N = 6

$$[ML_5H_2O] + Y \xrightarrow{fast} [ML_5Y] + H_2O$$

C.N = 6 C.N = 6

- **ميكانيكية القاعدة القرينة**

في هذه الميكانيكية ينتزع البروتون H^+ من المعقد المتفاعل بعملية سريعة مولداً القاعدة القرينة للمعقد المتفاعل والتي تتفكك بخطوة بطيئة مكوناً معقداً وسطياً والذي يتفاعل بدورهُ بخطوة سريعة مكوناً المعقد الجديد مثال على ذلك:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} + OH^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{+2} + Cl^-$$

وفيما يلي توضيح خطوات هذه الميكانيكية:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^+ + OH^- \xrightarrow{fast} [Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ + H_2O$$

القاعدة القرينة

$$[Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ \xrightarrow[-Cl^-]{slow} [Co(NH_3)_4NH_2]^{+2} + Cl^-$$

القاعدة القرينة المركب الوسطي

$$[Co(NH_3)_4NH_2]^{+2} + H_2O \xrightarrow{fast} [Co(NH_3)_5OH]^{+2}$$

المركب الوسطي المعقد الناتج