

تفاعلات استبدال الليجانند

LIGND SUBSTITUTION REACTIONS

تصنف تفاعلات الاستبدال في التفاعلات غير العضوية بالتجميعية (A) والتبادلية (I) والتفككية (D) بإتباع التسمية التي أقترحها كل من لانقفورد وجراي.

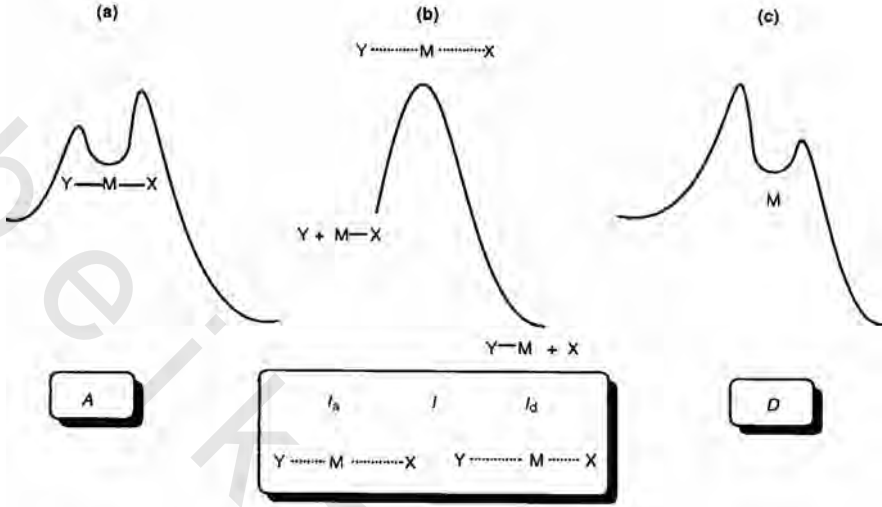
يرتبط في الآلية التجميعية (A)، فإن الليجانند الداخل، y بالذرة المركزية M ، قبل أن يحدث أي إضعاف معتبر لرابطة المجموعة الراحلة X . (الشكل رقم ١، ١٧).

و يعطي تكوين الرابطة $M-Y$ الجديدة ناتجاً وسطياً بعدد تناسق أعلى ويتضمن شكل التفاعل حالتين انتقاليتين - تؤدي الأولى إلى تكوين الناتج الوسطى وتؤدي الثانية إلى فقدان X لتكوّن ناتج الإحلال أو الاستبدال MX . بالنسبة للآلية التفككية D ، فإن الليجانند X ، يرحل قبل أن تكوّن المجموعة الداخلة، Y ، أي رابطة مع M . وبذا يتكون ناتج وسيط بعدد تناسق أقل. إن تكوين مثل هذا الوسيط ينتج كذلك قمتين في شكل التفاعل (الشكل رقم ٢، ٧ج)، ولكن طاقة التنشيط المؤدية إلى الناتج الوسيط أكبر من طاقة تكسره. إن عمق المنخفض بين القمتين يحدد تركيز الحالة الثابتة للناتج الوسيط وإذا كان معتبراً فيمكن استبيان أو كشف الناتج الوسيط بالطرق الطيفية.

عملياً فإن كشف الناتج الوسيط مهم للتعرف على الآلية إما A أو D .

إذا كانت عمليات تكوين وكسر الرابطة تحدث تزامنياً فبالتالي توصف الآلية التفاعل المتناغم الناتج تفاعل تبادلي I .

يتضمن شكل التفاعل (الشكل رقم ١، ٧ب) قمة وحيدة فقط ولا يتكون ناتج وسيط.



الشكل رقم (١، ٧). تسمية تفاعلات الاستبدال: $Y+M-X \rightarrow Y-M+X$.

في الممارسة فإن دراسة التفاعلات غير العضوية قد قادت إلى طيف سلوكي كامل من A إلى I وإلى D ، وافترضت الحاجة إلى تقسيم جزئي للفئة I . إذا كانت عملية تكوين وكسر الرابطة ليست مترامنة تماماً فقد ينشأ ناتج وسيط ولكن قد لا تكون طاقة استقراره كبيرة بما يكفي ليتكون بتراكيز وافرة تسمح بكشفه طيفياً. إذا حدث تكوين الرابطة بطريقة ما أكثر سرعة من كسرها فإن الآلية تعرف بـ: I_a ، في حين أنه إذا حدث كسر الرابطة بسرعة أكثر من تكوينها فإن الآلية تعرف بـ: I_d .

بجانب كشف الناتج الوسيط، فإن حجم التنشيط للتفاعل الذي يتم الحصول عليه بدراسة أثر الضغط على معدل سرعة التفاعل، قد يوفر دلالة إذا ما كانت الآلية تصنف أحسن كـ: A ، I_a ، I ، I_d أو D . للتفاعلات التفككية أحجام تنشيط موجبة كبيرة لأن تكوين الناتج الوسيط يستلزم تحرير ليجاند، في حين أن للتفاعلات التجميعية أحجام تنشيط سالبة، بالنسبة إلى تفاعلات التبادل فإن أحجام التنشيط قريبة من الصفر، مع I_d موجبة قليلاً و I_a سالبة قليلاً.

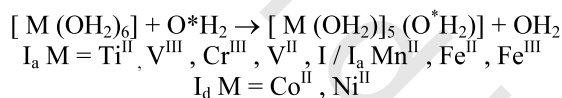
يمكن أن توفر إن إنتروبيا التنشيط طريقة للتمييز بين الآليات (الجدول رقم ٧.١ للأمثلة).

الجدول رقم (٧, ١). بعض إنتروبيا ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$) وأحجام ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) التنشيط لمبادلة ثنائي ميثيل الفورماميد (DMF) في معقدات ثمانية الأوجه عالية المغزل.

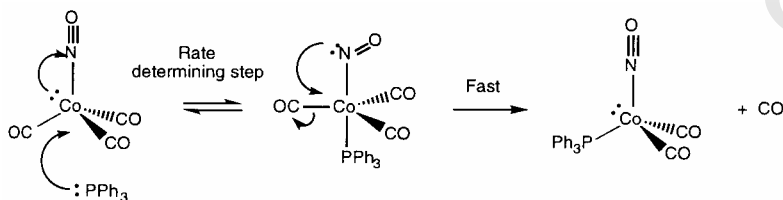
	ΔS^{++}	ΔV^{++}
$[\text{Al}(\text{dmf})_6]^{3+}$	28	+13.7
$[\text{Cr}(\text{dmf})_6]^{3+}$	-43	-6.3
$[\text{Fe}(\text{dmf})_6]^{3+}$	-69	-0.9
$[\text{Fe}(\text{dmf})_6]^{2+}$	+14	+8.5
$[\text{Ni}(\text{dmf})_6]^{2+}$	+34	+9.1

أمثلة محددة

تفاعل التبادل التالي:



يتم من خلال آلية تبادلية، ولكن حجم التنشيط يختلف تماثلياً على طول السلسلة الانتقالية الأولى من $-12 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ بالنسبة إلى أيونات فلزية على الجانب اليسار من السلسلة الانتقالية (مقترحة الآلية I_a) إلى $+7 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ لأيونات فلزية على الجانب الأيمن من السلسلة الانتقالية (مقترحة الآلية I_d). انظر الشكل رقم (٧.٢) لتفسير هذا التغير في الآلية.



الشكل رقم (٧, ٢). الاستبدال النيكلوفيلي بجزء الماء الموسم يفضل على طول المحور ثلاثي الطيات بشماني الأوجه لأسباب تعوقية.

تتوجه المدارات dz^2 و $-y^2 - dx^2$ بالفلز مباشرة نحو الليجانندات وللمدارات dxy ، dxz ، dyz قمة بين المحاور. إذا كان مداراً واحداً أو أكثر من هذا المدارات فارغة فإن الزوج الحر على جزيء الماء الداخل يستطيع أن يدخل في تداخل مفضل استقرارياً بمدارين وإلكترونين. هذا يشجع على الآلية I_a . ولكن إذا كانت ممتلئة تماماً فسيكون بالتالي تداخلاً تنافياً من الزوج الحر والمدار d الممتلئ وتصبح الآلية I_a أقل تفضيلاً.

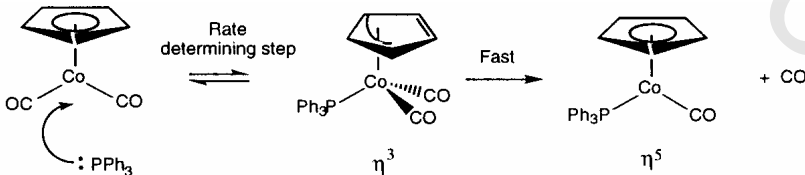
تفاعلات تجميعية

تتم تفاعلات الاستبدال للمركبات رباعية الأوجه لعناصر المجموعة 14 و 15 مثل MR_3Cl ($M=Si, Ge, Sn$) وتفاعلات استبدال الفوسفين لمعقدات الفلزات الانتقالية رباعية الأوجه مثل $MCl_2(PR_3)_2$ ($M=Co, Ni$) بطريقة آلية تجميعية.

تفاعلات الاستبدال لمعقدات d^8 المربعة المسطحة

قد تتضمن هذه إما هجوماً مباشراً بالليجاند أو جزيء المذيب النيكليوفيلي. والنتج الوسيط خماسي التناسق قد يُتبع كآلية A . والشائع أكثر أنه ليس كآلية (I_a) . وتقع أحجام التنشيط في المدى بين 10- إلى $5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$.

وتقوم معقدات الفلزات الانتقالية العضوية ذات الـ 18 إلكترون التي لها ليجانندات قادرة أن تعمل إما كما نحة n أو $(n-2)$ إلكترون مثل NO و C_5H_5 بتفاعلات استبدال تجميعية.



وبتلك الوسيلة فإن المعقد الابتدائي والنتج النهائي ومعقد الحالة الانتقالية يعمل وفق قاعدة (EAN) العدد الذري الفعال.

تفاعلات تفككية

تتم تفاعلات الاستبدال لمعقدات الفلزات الانتقالية العضوية ذات الـ 18 إلكترون وبصفات منح الكتروني غير مكتسبة مثل CO ، PR_3 ، NH_3 ، عن طريق آلية تفككية، مثلاً، فإن تفاعلات $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، $\text{Ni}(\text{P}(\text{OEt})_3)_4$ ، $\text{Cr}(\text{CO})_6$ و $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ لها عامة قانون معدل سرعة من الرتبة الأولى (معدل السرعة = K (معقد).

إذا وجد ناتج وسيط بعدد تناسق منخفض وهناك حجم تنشيط موجب كبير فإن الآلية هي D. إن غياب الناتج الوسيط وبقانون لمعدل السرعة من النوع: معدل السرعة = K [معقد] [ليجاندا] سويماً مع حجم تنشيط موجب قليل، كل ذلك يقترح الآلية I_d .

معدلات سرعة استبدال ليجاندا المعقدات الفلزية

يلخص الجدول رقم (٧.٢) ثوابت معدل سرعة لتبادل الماء في سلسلة من المعقدات. من الواضح أن الأيونات M^{2+} (المائية) أكثر قابلية بكثير من الأيونات M^{3+} (المائية)، وتزداد معدلات السرعة مع ازدياد حجم الأيون بالنسبة للعناصر غير الفلزية. وتعتمد معدلات السرعة داخل السلسلة M^{2+} (المائية) كثيراً جداً على الترتيب d الإلكتروني للأيونات.

إن أكثر الأيونات خمولاً هو Ni^{2+} (المائي)، d^8 ، الذي له أعلى طاقات استقرار المجال الليجاندي لمعقد عالي المغزل. إن إضافة الليجاندا أو فقده سيؤدي إلى بعض الفقد لطاقة الاستقرار هذه. إن المعقدات d^3 و منخفض المغزل d^6 كذلك خاملة بسبب فقد طاقة الاستقرار عند تحقيق الحالة الانتقالية.

للأيونات d^5 ، d^6 و d^7 معدلات سرعة تبادلية بقيمة $10^6 - 10^7 \text{ s}^{-1}$ تقريباً وهي في المدى المتوقع للأيونات M^{2+} المائية بناءً على حجم الآثار.

بالنسبة لهذه الأيونات فإن طاقات استقرار المجال الليجاندي لثمانية الأوجه هي صفر (d^5 ، Mn^{2+}) أو صغيرة (d^7 ، Co^{2+} ، d^6 ، Fe^{2+}). وعلى العكس فبالنسبة إلى معقدات

d^9 ، d^4 ، Cu^{2+} ، Cr^{2+} فهي بالذات قابلة (معدلات سرعة $\approx 10^9 s^{-1}$) لأن معقدات بمثل هذا الترتيب الالكتروني معروفة لها بنيات هندسية ثمانية الأوجه غير منتظمة. عموماً، فإن لهذه المعقدات بنيات هندسية رباعية الأوجه مشوهة. ينشأ هذا التشوه من استقرار مدار d_{z^2} في مجموعة e_g لمدارات ثماني الأوجه.

يمكن استخدام نموذج الاثنلاف الزاوي لحساب طاقات البنيات الهندسية ثمانية الأوجه المغطاة. إن الفرق في الطاقة أصغر بالنسبة إلى معقدات d^2 ومعقدات d^4 منخفضة المغزل.

الجدول رقم (٢، ٧). ثوابت معدلات السرعة، k لمبادلة OH_2 عند $25^\circ C$.

Metal Ion	D''	k/s^{-1}
$[Na(OH_2)_6]^+$	0	8×10^9
$[Mg(OH_2)_6]^{2+}$	0	1×10^5
$[Ca(OH_2)_6]^{2+}$	0	2×10^8
$[Sr(OH_2)_6]^{2+}$	0	4×10^8
$[Al(OH_2)_6]^{3++}$	0	1.8
$[Ga(OH_2)_6]^{3+}$	0	1×10^3
$[In(OH_2)_6]^{3+}$	0	2×10^5
$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$	3	3×10^{-6}
$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	4	7×10^9
$[Mn(OH_2)_6]^{2+}$	5	3×10^7
$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$	5	3×10^3
$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	6	3×10^6
$[Co(OH_2)_6]^{2+}$	7	1×10^6
$[Ni(OH_2)_6]^{2+}$	8	3×10^4
$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$	9	8×10^9
$[Zn(OH_2)_6]^{2+}$	10	2×10^7

لنقاش أكمل لطاقات استقرار المجال الليجاندي انظر صفحة ١٩ و ٢٠:

R. A. Henderson, The Mechanism of Reaction at Transition Metal Sites, OUP, Oxford, 1993, p 27-28.