تفاعلات التأكسد اختزال:- Oxidation- Reduction Reactions

سوف نتكلم عن تفاعلات تأكسد اختزال التي تحدث بين معقدات العناصر الانتقالية بصورة عامة تفاعل تأكسد اختزال يتضمن انتقال الالكترونات مباشرة من العامل المختزل الى العامل المؤكسد ولكن في بعض الحالات يحدث انتقال ذرة او مجموعة من الذرات من العامل المختزل الى العامل المؤكسد لكل نوع من هذه التفاعلات ظروفه الخاصة والميكانيكية الخاصة به. حيث ان تفاعلات تأكسد اختزال في المعقدات تحدث من خلال نوعين من الميكانيكيات . في تفاعلات الانتقال الالكتروني المباشر تحصل عملية اكسدة اختزال من خارج كرتي تناسق المعقدين المتفاعلين وهذه التفاعلات قد تكون سريعة وقد تكون بطيئة في حالات اخرى. اما التفاعلات التي يحدث فيها انتقال ذرة او مجموعة من الذرات فتحدث عن طريق تكوين مركبات وسطية.

ابسط انواع تفاعلات تأكسد اختزال هو تفاعل انتقال الالكترونات المباشر بين $[Fe(CN)_6]^{-4}$ و $[Fe(CN)_6]^{-3}$ أو التفاعل بين $[MnO_4]^{-}$ و $[MnO_4]^{-2}$ أو التفاعل بين $[IrCl_6]^{-3}$ و $[IrCl_6]^{-2}$.

تتم دراسة معدل سرعة هذه التفاعلات بواسطة الاقتفاء النظائري (من خلال استخدام نظير العنصر) كما في تفاعل $[MnO_4]^{-}$ مع $[MnO_4]^{-2}$ وقد تتم قياس سرعة التفاعل من خلال قياس مقدار الخسارة في النشاط الضوئي كما في التفاعل $[Os(dipy)_3]^{+2}$ مع $[Os(dipy)_3]^{+3}$. (dipy هو ليكاند داي بريدين).

ميكانيكية تفاعلات تأكسد اختزال :- تصنف الى نوعين

أ- تفاعلات خارج كرة التناسق ب- تفاعلات داخل كرة التناسق

1- تفاعلات خارج كرة التناسق: Outer sphere Reactions

في هذه التفاعلات تحدث عملية الاكسدة- اختزال عن طريق انتقال الالكترونات بصورة مباشرة من العامل المختزل الى العامل المؤكسد كما في التفاعل بين المعقدين $[Fe(CN)_6]^{-4}$ و $[Fe(CN)_6]^{-3}$ والذي يكون سريعاً . وبصورة عامة تتصف المركبات التي يكون معدل سرعة تفاعل الانتقال الالكتروني المباشر لها كبيراً تتصف بكونها **ذات اشكال هندسية متشابهة واطوال**

الأواصر فيها متساوية تقريباً وانها تكون ذات برم واطئ وهي مركبات خاملة تجاه تفاعلات التعويض.

✓ *تفاعل انتقال الكتروني مباشر= ميكانيكية خارج كرة التناسق*

تتطلب تفاعلات خارج كرة التناسق **السريعة مقدارا ضئيلا من طاقة التنشيط (1)** لغرض التغلب على التنافر الكهروستاتيكي الناتج عن الشحنات المتشابهة **(2)** لغرض جعل اطوال الاواصر متساوي لكي يحدث انتقال الالكترونات.

يكون ايون العنصر الانتقالي ذو الشحنة الموجبة الاصغر هو العامل المختزل
ويكون ايون العنصر الانتقالي ذو الشحنة الموجبة الاكبر هو العامل المؤكسد

العامل المختزل لديه عدد اكبر من الالكترونات لذلك فهو يستطيع ان يفقد الكترون او اكثر.
اما العامل المؤكسد فهو لديه نقص بالالكترونات لذلك يميل الى اكتساب الكترون او اكثر.

العامل المختزل يتأكسد (تزداد حالة تأكسده) بعد حدوث التفاعل اما العامل المؤكسد فتحدث له عملية اختزال (تنقص حالة تأكسده) .

مثال// بالنسبة لتفاعل الانتقال الالكتروني بين المعقدين $[Fe(CN)_6]^{-4}$ و $[Fe(CN)_6]^{-3}$ لكي نحدد هل التفاعل بطئ ام سريع يجب ان نبين جميع المعلومات الخاصة بالمعقدين كالتالي :

1- يجب ان نحدد ايهما عامل مختزل وايهما عامل مؤكسد .

2- نوضح الترتيب الالكتروني للعامل المختزل والمؤكسد ونوع البرم .

3- نحدد هل المعقدات خاملة ام فعالة .

$[Fe(CN)_6]^{-4} \longrightarrow Fe^{+2}$ $[Fe(CN)_6]^{-3} \longrightarrow Fe^{+3}$

Fe^{+2}هو **العامل المختزل** (شحنته الموجبة **أصغر** فهو لديه الكترونات اكثر من Fe^{+3}).

Fe^{+3} هو **العامل المؤكسد** (شحنته الموجبة **اكبر** فهو لديه نقص بالالكترونات).

$Fe : [Ar]\ 4s^2\ 3d^6$

$Fe^{+2} : 3d^6 \longrightarrow t_2g^6$ (برم واطئ) $[Fe(CN)_6]^{-4}$

$Fe^{+3} : 3d^5 \longrightarrow t_2g^5$ (برم واطئ) $[Fe(CN)_6]^{-3}$

الليكاند ضاغط فتكون الالكترونات مزدوجة وبما ان الترتيب الالكتروني للفلز في المعقدين هو t_2g^6 و t_2g^5 على التوالي فأن المعقدين خاملان . وبالنسبة لأطوال الاواصر فهي متقاربة جدا في المعقدين حيث ان طول الاصرة فلز ليكاند Fe-C في المعقد الاول هي 1.95A وفي المعقد الثاني هي 1.92A.

<u>هذه الاسباب (المعقدين خاملان و البرم واطئ واطوال الاواصر متقارب جدا) تؤدي الى ان يكون التفاعل سريعا ؛ لان طاقة التنشيط للتفاعل تكون منخفضة نسبيا.</u>

وهناك تفاعلات تبادل الكتروني تكون بطيئة نسبيا كما في التفاعل بين $[Co(NH_3)_6]^{+2}$ و $[Co(NH_3)_6]^{+3}$.

$$[Co(NH_3)_6]^{+2} + [Co(NH_3)_6]^{+3} \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{+3} + [Co(NH_3)_6]^{+2}$$

$$Co^{+2} + Co^{+3} \longrightarrow Co^{+3} + Co^{+2}$$

❖ **التفاعل هو تفاعل انتقال الكتروني لذلك التغيير الحاصل فقط في حالة التأكسد للعامل المختزل وللعامل المؤكسد.**

$[Co(NH_3)_6]^{+2} \longrightarrow Co^{+2}$ $[Co(NH_3)_6]^{+3} \longrightarrow Co^{+3}$

$[Co(NH_3)_6]^{+2}$ هو **العامل المختزل** (الايون المركزي يحمل الشحنة الموجبة **الاصغر**).

$[Co(NH_3)_6]^{+3}$ هو **العامل المؤكسد** (الايون المركزي يحمل الشحنة الموجبة **الاكبر**).

$_{27}Co$: $[Ar]\ 4s^2\ 3d^7$

Co^{+2} : $3d^7 \longrightarrow \mathbf{t_2g^5eg^2}$ $[Co(NH_3)_6]^{+2}$

(برم عالي)

Co^{+3} : $3d^6 \longrightarrow \mathbf{t_2g^6}$ $[Co(NH_3)_6]^{+3}$

(برم واطئ)

من خلال الترتيب الالكتروني للمعقدين نستنتج ان العامل المختزل $[Co(NH_3)_6]^{+2}$ هو معقد فعال ، أما العامل المؤكسد $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ فهو معقد خامل .

أما اطوال الاواصر فهي مختلفة كثيرا بين المعقدين حيث إن طول الاصرة Co-N في العامل المختزل يبلغ 2.11A وفي العامل المؤكسد يبلغ 1.96A.

كما ان عملية انتقال الالكترون في هذا التفاعل تمت بين اوربيتالات **eg** حيث ان الالكترون ↑ انتقل من اوربيتال **eg** للعامل المختزل الى اوربيتال **eg** للعامل المؤكسد.

العامل المؤكسد العامل المختزل

هذا التفاعل يتطلب طاقة تنشيط **عالية** نسبيا **(1)** للتغلب على التنافر بين الشحنات المتشابهة **(2)** لجعل اطوال الاواصر متساوي **(3)** لاعادة الترتيب الالكتروني (بسبب الاختلاف في الترتيب الالكتروني بين العامل المختزل { $t_2g^5eg^2$ } و العامل المؤكسد { t_2g^6 } .

<u>ولكون التفاعل يحتاج طاقة تنشيط عالية وكذلك لكون الالكترون ينتقل من اوربيتال eg للعامل المختزل الى اوربيتال eg للعامل المؤكسد وايضا الاختلاف الكبير في اطوال الاواصر فأن هذا التفاعل يكون بطيئا نسبيا</u> .

✓ تفاعلات خارج كرة التناسق يمكن ان تحدث بين مركبين لفلزين مختلفين او بين مركبين مختلفين لنفس الفلز وهذه التفاعلات تكون **<u>سريعة جدا</u>** لكونها تتطلب طاقة تنشيط واطئة نسبيا ومن الامثلة على هذه التفاعلات :

$$[Fe(phen)_3]^{+3} + [Fe(CN)_6]^{-4}$$

$$[Fe(CN)_6]^{-4} + [IrCl_6]^{-2} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{-3} + [IrCl_6]^{-3}$$

وكدليل على سرعة هذه التفاعلات لوحظ ان سرعة انتقال الالكترون في التفاعل السابق عند درجة حرارة الغرفة تقدر بحدود $4x10^5$ $L.mol^-.sec^-$ في حين ان سرعة تفاعل استبدال جزيئة ماء للمعقدين المتفاعلين تقدر بحدود 10^{-13} $L.\ mol^-.sec^-$.

ملاحظات مهمة جدا عن ميكانيكية خارج كرة التناسق:-

1- عملية انتقال الالكترون من اوربيتال t_2g للعامل المختزل الى اوربيتال t_2g للعامل المؤكسد لا تؤدي الى حدوث تغيرات كبيرة في المعقدات (من حيث الحجم واطوال الاواصر فلز- ليكاند) لذلك يكون التفاعل **سريعا**.

2- عملية انتقال الالكترون من اوربيتال **eg** للعامل المختزل الى اوربيتال **eg** للعامل المؤكسد سوف تؤدي الى حدوث تغيرات كبيرة في المعقدات (من حيث الحجم واطوال الاواصر فلز – ليكاند) وبالتالي سيكون التفاعل **بطيئا**.

- ✓ **سرعة تفاعل الانتقال الالكتروني بين اوربيتالات t_2g اكبر من سرعة تفاعل الانتقال الالكتروني بين اوربيتالات eg .**

3- وجود **ليكاندات اروماتية** في المعقدات المتفاعلة يؤدي الى **زيادة سرعة** انتقال الالكترونات لأن نظام اواصر π يساعد على تسريع التفاعل من الامثلة على الليكاندات الاروماتية الفنيل والبريدين وثنائي بريدين وغيرها.

4- عندما تكون اطوال الاواصر فلز – ليكاند بين المعقدين المتفاعلين متساوية او متقاربة جدا فأن عملية انتقال الالكترونات سوف تحدث بسرعة كبيرة أما إذا كانت اطوال الاواصر غير متساوية فأن عملية الانتقال سوف تحدث بصعوبة كبيرة ويكون التفاعل بطيئا جدا.