

تفاعلات الأكسدة والاختزال

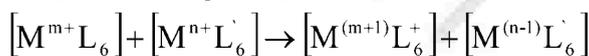
REDOX REACTIONS

إن تفاعلات الأكسدة والاختزال لمعدّات الفلزّات الانتقالية تأخذ طريقها عبر مسارين آليين أساسيين هما:

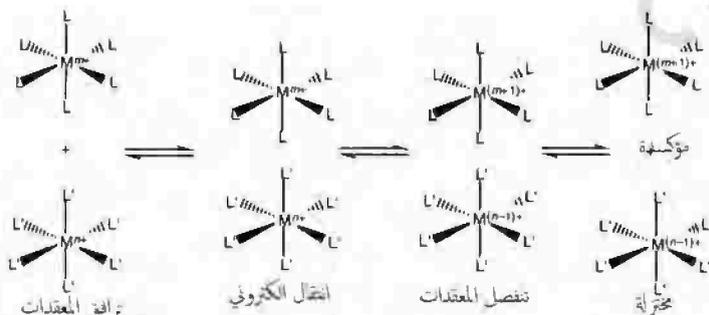
تفاعلات المحيط الكروي الخارجي والداخلي.

تفاعلات الأكسدة والاختزال للمحيط الكروي الخارجي

تحدث آلية المحيط الخارجي عندما ينتقل إلكترون بين معقدين تساهميين في محلول ويبقى كلا المحيطين الكرويين التناسقيين سليمين ولا يوجد ليجاند منقول بينهما. وبالإمكان ترسيخ مثل هذه الآلية بوضوح فقط عندما يكون كلا المعقدين التناسقيين خاملة تجاه الاستبدال. الآلية العامة بالنسبة إلى تفاعل أكسدة واختزال:



موضحة بالشكل رقم (١٠،١):



الشكل رقم (١٠،١). آلية لتفاعل أكسدة واختزال عبر المحيط الكروي الخارجي.

يعتمد معدل سرعة التفاعل على الطاقة اللازمة لجمع المعقدات المشحونة في الحالة الانتقالية معاً مع الطاقات المقترنة اللازمة لإعادة تنظيم أغلفتها التميؤية (ΔG^*) ومعدل سرعة عملية انتقال الإلكترون.

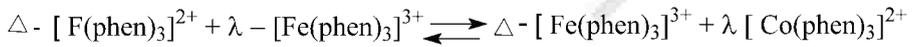
إذا تم النظر إلى عملية انتقال الإلكترون وكأنها عملية أنبوية، فإن معامل البث لعملية انتقال الإلكترون، K ، تظهر في معادلة ثابت معدل السرعة:

$$K_{\text{obs}} = KZe^{-\Delta G^*/KT}$$

في المعادلة فإن K هو معامل البث و Z هو تردد الاصطدام الفعال. لقد تم الحصول على رؤية معتبرة داخل هذه الآلية عن طريق دراسة التفاعلات حيث أن ΔH للتفاعل يكون صفر وتحكم ثيرموديناميكية التفاعل بالحدود الأنتروبية. أمثلة لمثل هذه التفاعلات من أزواج من المركبات التي لها ليجاندات متماثلة ولكن بأعداد أكسدة مختلفة هي:



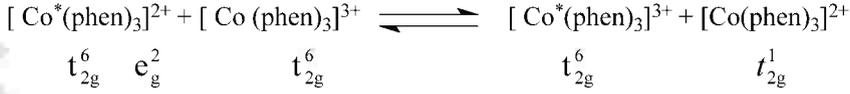
حيث يمثل Fe^* نظيراً مشعاً:



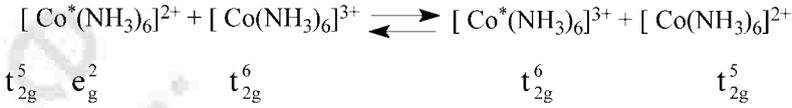
يؤدي تفاعل الأكسدة والاختزال إلى الراسيمية (recomization) الذي يمكن أن يتبع في جهاز المقطاب.

إن مثل هذه التفاعلات محكومة بقيود فرانك - كوندون، لأن عملية انتقال الإلكترون تحدث عند معدل سرعة عالي (10^{-15} s) مقارنة بذلك اللازم للاهتزازات الذرية (10^{-13} s). وهذا يعني أنه يجب أن يكون للمعقدين بنيت هندسية متشابهة في الحالة الانتقالية. كذلك طالما أن ليس هناك اندفاع زاوي قد نقل في الحالة الانتقالية فلا يمكن أن يقرن انتقال الإلكترون بتغير في الحالة المغزلية.

مثال لذلك ، فإن التفاعل :



له ثابت معدل سرعه. بمضروب قدره 10^4 أسرع من ذلك للتفاعل :



وهذا لأنه في الحالة الأولى ينتقل الإلكترون من المدار e_g لواحد من المعقدات إلى المدار e_g للمعقد الآخر، في حين أن التفاعل الثاني يتطلب تغييراً في التعددية المغزلية. عموماً فإن المعقدات ثمانية الأوجه التي لها بنية الكترونية تتضمن فقط تغيرات في الكثافة السكانية لمدارات t_{2g} تميل إلى أن تكون لها البنيات الهندسية ذات الروابط المتقاربة الأطوال وبالتالي لها طاقات تنشيط منخفضة. ولكن، إذا كانت تختلف في الكثافة السكانية بمدارات e_g فإن بنيتها الهندسية تتضمن فروق عالية في أطوال الروابط والطاقات تنشيط عالية. إن معدلات السرعة المعطاة بالجدول رقم (١٠،١) قد تفسر بتوظيف تبعات قيود فرانك - كوندون. تشير المعطيات في الجدول أيضاً إلى أن التأرجح الموقعي لليجانداً شيئاً مهماً أيضاً لأن الكثافة الالكترونية في مركز الفلز يجب أن تنتقل إلى سطح الليجانداً قبل الانتقال الالكتروني.

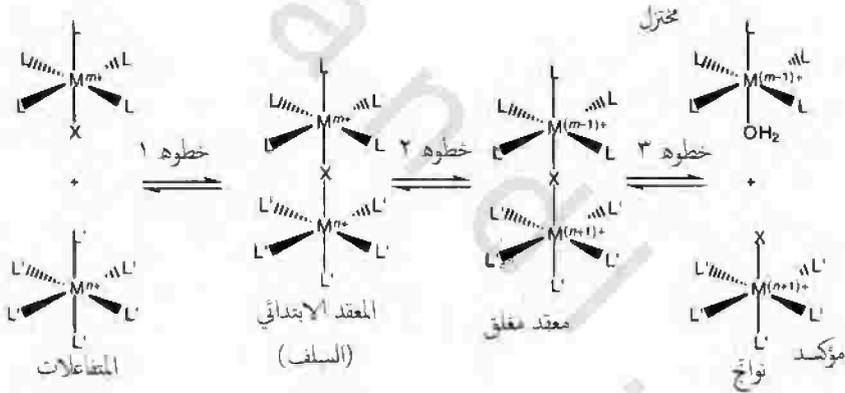
الجدول رقم (١٠،١). بعض معطيات معدل السرعة لتفاعلات الأكسدة والاختزال للمحيط الخارجي.

| الزوج المتفاعل | الترتيب الالكتروني | K 25 °C/ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ * | التألق المداري | M- L الفرق / pm |
|---|--------------------------------|---|-----------------------------|--------------------|
| [Ru(bipy) ₃] ^{2+/3+} | t_{2g}^6/t_{2g}^5 | 4.2×10^8 | $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ | V. small |
| [Os(bipy) ₃] ^{2+/3+} | t_{2g}^6/t_{2g}^5 | 2.2×10^7 | $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ | V. small |
| [Fe(bipy) ₃] ^{2+/3-} | t_{2g}^6/t_{2g}^5 | 3.7×10^6 | $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ | V. small |
| [IrCl ₆] ^{3-/2-} | t_{2g}^6/t_{2g}^5 | 2.3×10^5 | $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ | V. small |
| [Ru(NH ₃) ₆] ^{2+/3-} | t_{2g}^6/t_{2g}^5 | 4.0×10^3 | $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ | 4 |
| [Ru(OH ₂) ₆] ^{2+/3-} | t_{2g}^6/t_{2g}^5 | 20.0 | $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ | 9 |
| [Fe(OH ₂) ₆] ^{2+/3+} | $t_2^5 e_g^2 / t_{2g}^3 e_g^2$ | 4.0 | $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ | 13 |
| [Co(phen) ₃] ^{2+/3+} | $t_{2g}^6/t_{2g}^5/t_{2g}^6$ | 4.4×10^{-2} | $e_g \rightarrow e_g$ | 19 |
| [Co(en) ₃] ^{2+/3-} | $t_{2g}^5 e_g^2 / t_{2g}^6$ | 7.7×10^{-5} | $e_g \rightarrow e_g^*$ | 18 |
| [Co(NH ₃) ₆] ^{2+/3-} | $t_{2g}^5 e_g^2 / t_{2g}^6$ | 8.0×10^{-6} | $e_g \rightarrow e_g^*$ | 18 |

* التغير في التعددية المغزلية يتبع الانتقال.

آلية المحيط الكروي الداخلي

في آلية المحيط الكروي الداخلي فإن انتقال (تحويل) الإلكترون يسوى بليجاندا ثنائي المخلب قادر عمل جسرين مركزين فلزيين في الحالة الانتقالية ويحول أو ينقل من معقد إلى آخر أثناء مسيرة التفاعل. الليجاندا، X ثنائية المخلب القادرة أن تعمل بهذه الطريقة تشمل F^- ، Cl^- ، Br^- ، I^- ، NCS^- ، CN^- و NC_3H_4Y (حيث Y مجموعة قادرة أن تعمل ليجاند). هذه الآلية النوعية لتفاعل المحيط الكروي الداخلي موضحة بالشكل (١٠.٢) قد يمكن التحكم فيها بواسطة طاقات التنشيط النسبية للتفاعلات المساهمة الثلاثة.



الشكل رقم (١٠،٢). آلية لتفاعل الأكسدة والاختزال للمحيط الكروي الداخلي.

الخطوة ١:

معدل سرعة تكوين المعقد الابتدائي أو التمهيدي (السلف). إذا كانت الأيونات الفلزية M^{n+} و M^{m+} خاملة استبدالياً، أي لها الترتيب الإلكتروني d^3 ، d^8 أو d^6 منخفض المغزل، فإنه يصعب بالتالي على الليجاندا ثنائي المخلب أن يحل محل واحداً من

الليجانادات L. من أجل أن يكون المعقد التمهيدي (السلف) وتبعاً لذلك فإن هذه هي الخطوة المحددة لمعدل السرعة.

الخطوة ٢:

إذا كان تكوين المعقد السلف وتفكك المعقد المتعاقب (الخلف) سريعين، بالتالي فإن الخطوة المحددة لمعدل السرعة هي مرحلة انتقال أو تحول الإلكترون. معدل السرعة هذا يعتمد بدرجة حاسمة على المسافة بين الأيونات الفلزية في الحالة الانتقالية.

الخطوة ٣:

إذا كانت المعقدات المتكونة نتيجة لخطوة انتقال الإلكترون غير قابلة للاستبدال فبالتالي، فإن تفكك المعقد المتعاقب هو الخطوة المحددة لمعدل السرعة، مثلاً، إذا كان المعقد المتعاقب هو $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ فبالتالي فإن كلا الأيونين لهما الترتيب d^6 الالكتروني منخفض المغزل وكلاهما غير قابل للاستبدال.

يعطي الجدول رقم (١٠.٢) بعضاً من ثوابت معدلات السرعة لتفاعل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ مع الأيون $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ويؤكد على كيف يتأثر تفاعل المحيط الداخلي بنكليوفيلية الليجاندا X. إن معدل السرعة المنخفض للبريدين و NH_3 وكلاهما ليسا ثنائي الخالب، هو بالذات ملفت للانتباه ويؤشر إلى أنهما يتمان بألية بديلة هي آلية المحيط الكروي الخارجي.

الجدول رقم (١٠.٢). ثوابت معدلات السرعة لتفاعلات الأكسدة والاختزال بين مدى من المعقدات، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ مع الأيون $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ يستخدم الخط التحتي ليشير إلى ذرات الليجاندا الماخنة.

| الليجاندا، X | $k / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
|----------------------|----------------------------------|
| I^- | 120 |
| Br^- | 25 |
| Cl^- | 10 |
| SCN^- | 30 |
| NCS^- | 0.3 |
| N_3^- | 13 |
| MeCO_2^- | 1.2 |
| H_2O | 0.53 |
| Pyridine | 4.1×10^{-3} |
| NH_3 | 8×10^{-6} |

لنقاش متكامل لتفاعلات الأكسدة والاختزال وآلياتها، انظر:

R. A. Henderson, The Mechanisms of Reactions at Transition Metal Sites, OUP, Oxford, 1993, p 46-60.

o b e i k e n d i . c o m