

Лекция 5.

Қышқылдық гидролизі, Қышқылдық гидролизінің механизмін анықтау

Гидролиз реакциялары



A - электронейтралді лиганд (*электрлік бейтарап лиганд*);

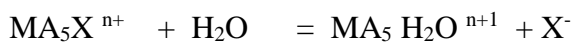
X – анионды лиганд

Егер реакция өнімі аквакомплекс болса, онда реакция **қышқылдық гидролиз** реакциясы деп аталады.



Егер өнім гидроксокомплекс болса, онда реакцияны **негіздік гидролиз** реакциясы деп атайды.

Қышқылдық гидролиз



- Кинетиканың бірінші ретті реакцияға сәйкес келетіні анықталды

pH 0-2 ; $V = k$ [комплекс]

- Бірінші рет механизм туралы ақпарат бермейді, себебі $[H_2O] = 55$ моль / л өзгермейді және одан да көп [комплекс]

Реакция механизмін түсіндіру үшін қосымша эксперименттер жүргізілді.

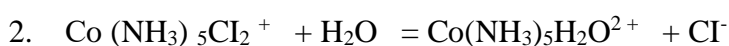
Қышқылдық гидролиз механизмін анықтау

- Комплекс зарядының әсері.
- Лиганда мөлшерінің әсері
- Орталық атомның табиғатының әсері
- Шығу тобының табиғатының әсері

Комплекстер зарядтарының әсері



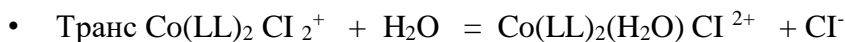
$$Q = 2 \quad k = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$$



$$Q = 1 \quad k = 1800 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$$

- Комплекстен теріс зарядты алып тастау, жоғарыдағы осы комплекс зарядын алу нәтижесінен де қиын болады
- Бұл байланыстың үзілуінің маңызды рөлінің тікелей көрсеткіші.

Инертті лигандалардың өлшемдерінің әсері (бақылаушы лигандалар)



LL- диамин

Влияние замещения метильной группы на константы скорости реакции гидратации для комплексов Co(III) $[\text{Co}(\text{LL})_2\text{Cl}_2]^+$ (все значения получены для водных растворов при 298 K^a)

LL	$k \times 10^5, \text{ c}^{-1}$	LL	$k \times 10^5, \text{ c}^{-1}$
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	3.2		
$\text{H}_2\text{NCHMeCH}_2\text{NH}_2$	6.2	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$	1.7
$\text{H}_2\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	22	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHEt}$	6.0
$\text{H}_2\text{NCHMeCHMeNH}_2$	42	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^{\text{op}}\text{Pr}$	12.0
$\text{H}_2\text{NCMe}_2\text{CMe}_2\text{NH}_2$	3200		

^a Данные взяты со с. 162 работы [7].

Кесте деректерінен алынған қорытындылар

- * Лиганд мөлшері ұлғайған сайын гидролиз жылдамдығы артады. Бұл диссоциативті механизмнің дәлелі.
- * Бақылаушы лигандтың көлемін ұлғайту арқылы біз H₂O-ның орталық ионға кіруін азайтамыз.
- * Лиганд мөлшерінің ұлғаюы диссоциативті механизмнің жүзеге асуын жеңілдетеді, онда координациялық саны 5 -ке дейін қысқарады және олар еркін орналасады және кеңістіктік кернеулер алынып тасталады.

Зависимость константы скорости реакции гидратации $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ от природы уходящей группы X

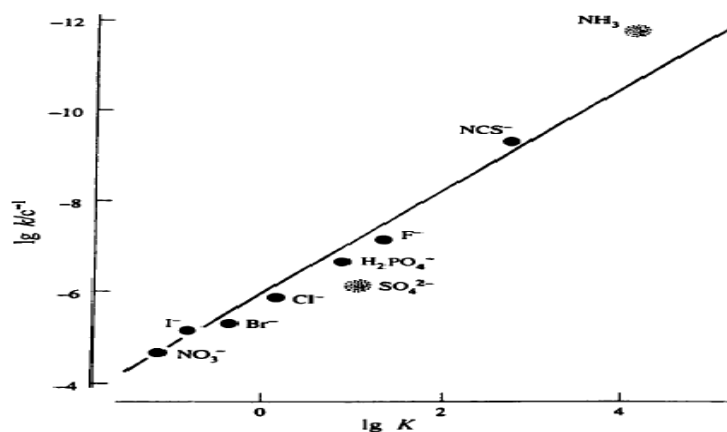
X	$k_{\text{гидр}} \times 10^7, \text{c}^{-1}$	X	$k_{\text{гидр}} \times 10^7, \text{c}^{-1}$	X	$k_{\text{гидр}} \times 10^7, \text{c}^{-1}$
ClO_4^-	810 000	Me_2SO	180	CF_3CO_2^-	1.7
CF_3SO_3^-	270 000	I^-	83	CH_3CO_2^-	0.27
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	6300	H_2O	59	NO_2^-	0.12
ReO_4^-	3120	Br^-	39	HCO_2^-	0.026
$(\text{MeO})_3\text{PO}$	2500	Cl^-	18	N_3^-	0.021
MeSO_3^-	2000	HCONMe_2	15	NCS^-	0.0037
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	510	SO_4^{2-}	8.9	PO_4^{3-}	0.0033
NO_3^-	240	$\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$	5.8	NH_3	0.000 058

Реакция жылдамдығының кететін топтың табиғатына тәуелділігі

- Реакция жылдамдығының кететін топтың табиғатына тәуелділігі SN1 механизмін көрсетеді. Әр жолы жаңа байланыс үзіледі.
- SN2 механизмінде жылдамдық Co-H₂O байланысының түзілуімен анықталатын болады және кететін топтың табиғатына тәуелді болмайды.

Сонымен қатар SN1 lgk-нің lgK тепе-теңдігіне тәуелділігін көрсетеді (еркін энергияның сызықтық принципі).

Еркін энергияның сызықтық принцип



Корреляция между константами скорости реакции гидратации и константами устойчивости для комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$.

Гидратация жылдамдығының тұрақтысы мен тепе -теңдік тұрақтыларының арасындағы корреляция

$lgk - \Delta G^\ddagger$ -мен (активация) байланысқан кинетикалық фактор

$$k = A e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

$$\Delta G^\ddagger (\text{активация}) = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

lgK - бастапқы және соңғы күйді ,тепе-теңдік константасын, кешеннің тұрақсыздық константасын анықтайды

$$\Delta G^0 (\text{реакция}) = -RT \ln K$$

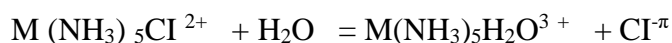
$$\Delta G^0 (\text{реакция}) = \Delta G^0 (\text{reaction}) = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\Delta H^0 (\text{reaction}) = \Delta H^0 (\text{Co} - \text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0 (\text{Co} - \text{X})$$

Байланыс неғұрлым әлсіз болса, реакция соғұрлым тез жүреді.

Реакция жылдамдығының орталық атомның табиғатының тәуелділігі

- d^6 Co(III), Rh(III) және Ir(III) үштігі тұрақтылықтың төмендеуін және инерттіліктің жоғарылауын көрсетеді.



$$k = 10^7 \text{ c}^{-1} \quad 17 (\text{Co(III)}); \quad 0,6 (\text{Rh(III)}); \quad 0,001 (\text{Ir(III)})$$

ЭАКП = октаэдр – квад.пирамида = $4 Dq$

- Екінші қатар үшін Dq бірінші $Dq(II) = 1,5 Dq(I)$ - ге қарағанда 50%-ға көп;
- ал үшінші қатар үшін $Dq(III) = 2,0 Dq(I)$; яғни күшті ажыратылу арқылы кристалдық өрістің активтену энергиясы артады.

Жылдамдықтың орталық атомның табиғатына тәуелділігі

2. Co (III) и Cr (III)

Кристалдық өріс теориясына сәйкес Co (III) d^6 үшін

$$\text{ЭАКП} = 4Dq$$

Cr(III) d^3 үшін ЭАКП = $2Dq$ яғни d^3 орбиталі, d^6 орбиталіне қарағанда тұрақсыздық.

Комплекстің лигандаларының әсері .
 π -байланыстың әсері.

Лигандтардың *табиғатына* реакция жылдамдығының тәуелділігінің кем дегенде **екі нұсқасы** бар.

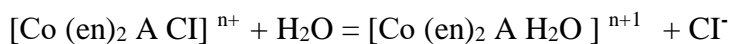
1-тип. Жылдамдық лигандтың табиғатына тәуелді болады, бірақ бұл лигандтың кететін топқа қатысты орналасуына сезімтал емес.

2-тип. Жылдамдық ол кететін топқа *транс* күйінде орналасқан лигандтың табиғатына тәуелді, бірақ *цис* лигандтар тарапынан қатты әсерін сезбейді.

1 ТИП тәуелділігі Co (III) және Cr (III) комплекстеріне тән, бірақ реакцияның барысын өзгертпей бақылаушы лигандтарды өзгерту мүмкін емес деп қабылдау керек.

Комплекстің басқа лигандаларының әсері. π –байланыстың әсері

Төмендегі кестеде реакцияға арналған мәліметтер берілген



Константы скорости первого порядка реакции аквотации *цис*- и *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{A Cl}]^{n+}$

A	$10^3 k, \text{c}^{-1} (25^\circ\text{C})$	
	<i>цис</i>	<i>транс</i>
OH	1200	160
Cl	24	3,5
Br	14	4,5
NCS	1,1	0,005
NH ₃	0,05	0,034
OH ₂	0,16	?
CN	?	8,2
N ₃	20	22
NO ₂	11	98

Комплекстің басқа лигандаларының әсері. π –байланыстың әсері

Кестеде A әр түрлі лиганд

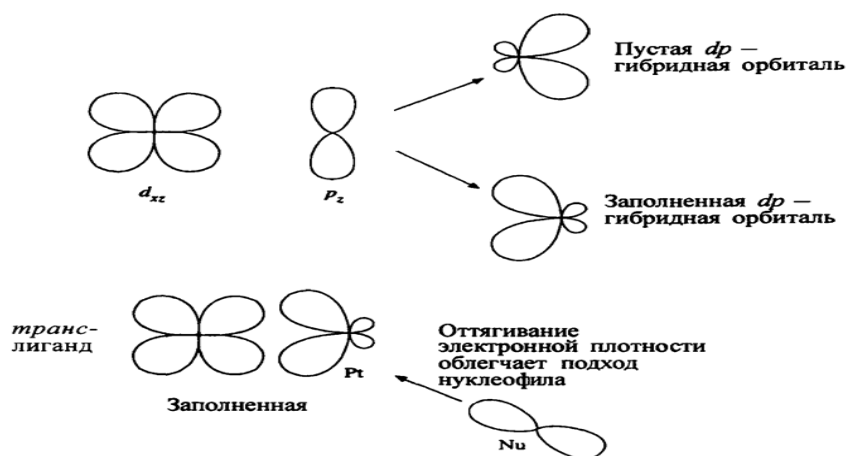
NCS қоспағанда, *цис* пен *транс* изомерлерінің гидролизінің жылдамдығы реті бойынша ерекшеленеді (10 аспайды)

A тобы электрондарды кобальтқа ығыстыру тенденциясын азайту және электрондарды қабылдау тенденциясын арттыру тәртібімен орналастырылған. Мысалы, OH⁻ гидроксил тобы *сигма* арқылы ғана емес, сонымен қатар *п* байланыс арқылы да күшті электрон доноры.

Электронды жұптың доноры ретінде әрекет ететін лигандтардың құбылмалылық қабілеті бар, ол олардың *п*-донорлық күшінің өсуіне қарай артады: NCS- <CH₃COO- <Br- ~ Cl- <OH- <NRR

Электронды-акцепторлық топтар t_{2g}-ға CN⁻ және NO₂⁻ кобальт ионынан тартылады, нәтижесінде *транс* күйіндегі топтың айналасындағы электронды тығыздық айтарлықтай төмендейді.

Электрондарды π -акцепторлы лигандпен тарту арқылы транс-эффектті түсіндіретін Чат моделі



Модель Чатта, объясняющая *транс*-эффект оттягиванием электронов π -акцепторным лигандом.

Комплекстің басқа лигандаларының әсері. π –байланыстың әсері

Бұл жағдайда *цис* күйіндегі лиганд аз дәрежеде электронды тығыздықтың төмендеуін сезінеді, бұл еріткіш молекуласының (немесе басқа нуклеофилге) Со-қа оңай қосылуына мүмкіндік береді және егер СГ бөлшегі NO_2 бөлшегіне қатысты *транс* күйінде орналасса онда $\text{S}_{\text{N}}2$ механизміне сәйкес СГ *цис*-орынбасу тудырады.

Электронды-донорлық орынбасарлар (мысалы , OH^-) Со-та үлкен теріс зарядтардың құрылу жылдамдығын арттырады, соның арқасында басқа топтардың диссоциациялануының жеңілдігін арттырады және $\text{S}_{\text{N}}1$ механизмін іске асыру оңайырақ болады, онда байланыс үзілуінің рөлі маңызды. $\text{Co} \leftarrow : \text{OH}$

Семинар 5. Кешенді зарядтың, лиганд мөлшерінің, шығатын топтың сипатының әсерін талдау

Қандай факторлар кышқылдық гидролиздың жылдамдығыеы әсер етеді және оларды түсүндіріп беріңіз.

Гидратация жылдамдығының тұрақтысы мен тепе -теңдік тұрақтыларының арасындағы корреляция неге орындалады?

Еркін энергияның сызықтық принципын қалай түсүнесіз?

Кестеде 25°C (M-1c-1) кезінде $[\text{ML}_5\text{Cl}]^+$ кешені үшін гидролиз жылдамдығының тұрақтылары көрсетілген

L_5	k_{Cr}	k_{Co}
$(\text{NH}_3)_5$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,06
fac-(en)(dien)	$1,56 \cdot 10^{-2}$	4,71
fac-(NMe ₂ n)(dien)	$2,21 \cdot 10^{-1}$	7,57
$(\text{NH}_2\text{Me})_5$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^2$
mer-(en)(dpt)	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^3$

mer-(tn)(dpt)	6,06 10 ⁻¹	2,8 10 ³
mer-(en)(2,3-tri)	7,35 10 ⁻¹	1,24 10 ³

NMetn = MeNH(CH₂)₃NH₂ ; dpt = NH₂(CH₂)₃NH(CH₂)₃NH₂ ;

tn = NH₂(CH₂)₃NH₂ ; 2,3-tri = NH₂(CH₂)₃NH(CH₂)₃NH₂

Екі деректер жиынының байланысы қандай және бұл Cr(III) кешені үшін негізгі гидролиз механизмдері туралы не айтады?

