

Лекция 11 Внутрисферный механизм Red-Ox реакций

Стадии внутрисферного механизма

1. Образование первичных комплексов

В большинстве внутрисферных редокс реакций образование ассоциата и образование первичного комплекса являются быстрыми и обычно обратимыми стадиями, которые предшествуют скоростьопределяющей стадии переноса электрона

В настоящее время есть доказательства образования ассоциатов с коротким временем жизни.

2. Место атаки восстановителя

Многие потенциально мостиковые лиганды имеют несколько мест свободных донорных мест, к которым может присоединиться комплекс восстановитель. Место присоединения нередко определяется как стерическими факторами (гораздо легче присоединиться к более удаленному от окислителя донорному центру), так и легкостью переноса электрона с места наиболее близкого к акцепторному центру. .

3. Перенос электрона на мостиковый лиганд

Внутрисферный механизм включает связывание двух металлических центров с атомами и орбиталями мостикового лиганда. Перенос электрона можно поэтому рассматривать как последовательность элементарных окислительно-восстановительных реакций. Если скорость дрейфа электрона невелика, то образуется интермедиат, в котором оба металлических центра связаны лигандом радикалом. Этот механизм называют химическим.

Для большинства внутрисферных реакций перенос электрона через мостиковый лиганд происходит адиабатически, т.е. слишком быстро чтобы считать стадию химически значимой.

Однако известны несколько примеров «химического механизма».

-Интермедиаты с радикальным мостиком

- Перенос электрона с радикального лиганда на металл
- Перенос электрона через мостиковый лиганд
- Получение биядерных интермедиатов и комплексов со смешанной валентностью

4. Интермедиаты, образующиеся после переноса электрона

В зависимости от лабильности к замещению и инертности образующихся металлических центров могут возникать следующие ситуации:

1. Если оба металлических центра лабильны после переноса электрона, комплекс, образующийся после переноса электрона,

невозможно обнаружить и не удастся установить происходит ли перенос электрон;

2. Если центр N^{n-1} инертен, перенос лиганда легко обнаруживается;
3. Если N^{n+1} инертен, то перенос лиганда не происходит;
4. если об центра N^{n-1} и N^{n+1} инертны, то биядерный комплекс образующийся после переноса электрона будет медленно диссоциировать на конечные моноядерные продукты.
5. Объясните различие в константах скоростей следующих реакций
6. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cl}^- = [\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}_2\text{O} \quad k = 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
7. $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{Cl}^- = [\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}_2\text{O} \quad k = 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$