

Лекция 9.

Координациялық суды алмастыру реакциясы (анаңия реакциясы)

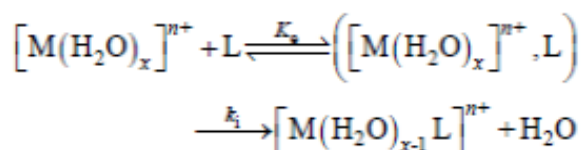
Кешен түзілуі. Анаңия реакциясы

Еріткіш катионындағы бір немесе бірнеше еріткіш молекулаларды лигандпен алмастыру өте маңызды және кең таралған реакция болып табылады. Типтік және мұқият зерттелген реакция

Бастапқыда Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} және т.б. сияқты металл орталықтар үшін диссоциативті механизмнің күтілуі мен комплекстердің пайда болу жылдамдығының эксперименталды Заңы арасында айқын сәйкессіздік байқалды.

$$d[\text{complex}]/dt = k_c [\text{metal ion}][\text{ligand}]$$

Мәселені шешу үшін Эйген мен Уилкинс механизмдегі алғашқы қадам-су ионы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ және кіретін топ бірге таралып, байланысқа түсетін кездесу ұсынды.



Екінші кезең- реакцияның жылдамдығын анықтайтын баяу реакциясы

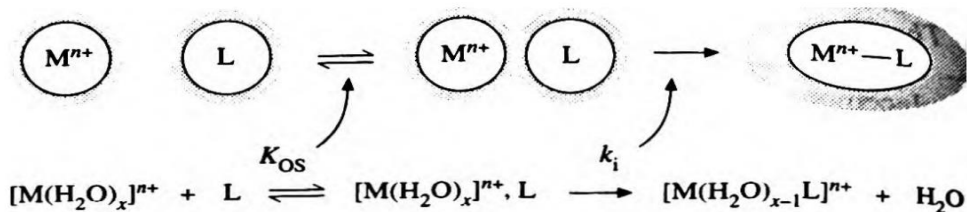
Эйген – Уилкинс механизмы

Реакция механизмдерін зерттегені үшін Эйген Норриш пен Портермен бірге 1967 жылы Нобель сыйлығын алды

Алмасу реакциялары нәтижесінде өнімдердің құрамына енетін қарсы кешеннің түзілуіне әкелетін алдын-ала тепе-теңдік арқылы жүреді.

Эйген-Уилкинс механизмін ерітіндідегі барлық молекулалық реакцияларға қолдануға болады, егер олардың жылдамдығы диффузия шегінен төмен жүретін болса.

The Eigen-Wilkins complex



KINETICS:

General rate law:

$$-\frac{d[M^{n+}]}{dt} = \frac{K_{os} k_i [M^{n+}] [L]}{1 + K_{os} [L]}$$

Under usual experimental conditions, of $[M^{n+}] \gg [L]$:

$$-\frac{d[M^{n+}]}{dt} = K_{os} k_i [M^{n+}] [L]$$

Whence: $k_i = K_{os} k_i$

Орынбасу реакцияларының жалпы механизмі Эйген-Уилкинс Механизмі

Кешеннің қалыптасуы екі релаксация процестерімен сипатталады.

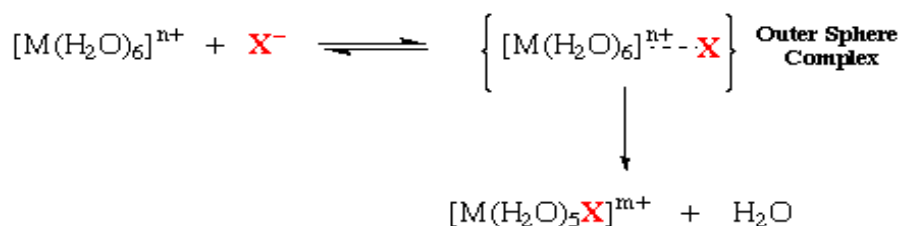
- Бірінші саты: - жылдамдығы диффузиямен анықталатын процесс, релаксация кезеңі $10^{-8} - 10^{-10}$ с. Бұл бөлшектерді тасымалдау процесіне қатысатын зарядтарға және еріткіштің табиғатына тәуелді (егер тек сулы ерітінділермен шектелмесе).
- Екінші саты баяуырақ, оның жылдамдығы лигандтың табиғаты мен концентрациясына тәуелді емес, бірақ металл ионы мен еріткіш табиғатына өте сезімтал.

Анация реакциясы

Қазіргі уақытта *анация реакциясы* екі түрлі механизммен жүреді деп жалпы қабылданған:

- Өзара алмасу механизмі бойынша сыртқы сфералық кешенін түзумен, т. SN1 (Jd).
- 5 координацияланған SN1 (lim) (D) интермедиат түзетін шынайы диссоциативті механизм

Анация реакцияның механизмы

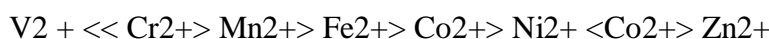


$$\text{Rate} = k_{obs}[\text{complex}][X]$$

Октаэдрлік кешендердің орынбасу реакцияларына d орбитальдардың толымдылығының әсері

ҚОРЫТЫНДЫ

- Орынбасу реакциясындағы активация энергиясына кешеннің негізгі күйінен өтпелі күйге (ЭАКП) өту кезінде d-орбитальдық энергияның өзгеруі елеулі үлес қосатындығы негізгі болжам болып табылады.
- Энергияның кез-келген жоғалуы активтендіруге ықпал етеді (және жылдамдықты баяулатады)
- Осы әдісті қолдана отырып, $[M(H_2O)_6]^{2+}$ иондары келесі салыстырмалы жылдамдықты көрсетеді;

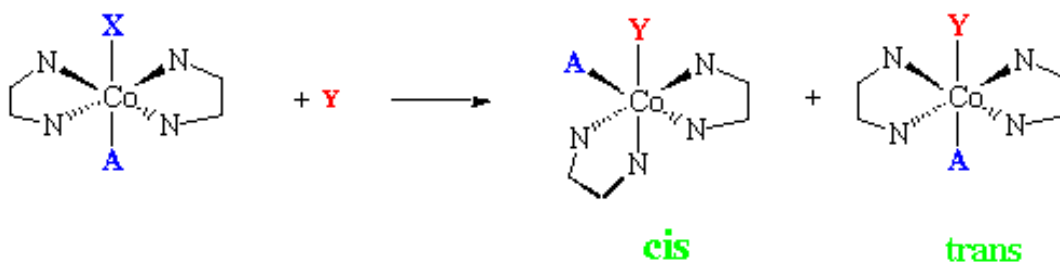


Жалпы ескертулер

- Тұтастай алғанда, серия эксперименттік мәліметтермен жақсы үйлеседі.
- d³ иондары инертті деп болжанады.
- Ni²⁺ (d⁸) қоспағанда, d⁴-d¹⁰ M²⁺ жоғары спинді иондары болжав бойынша C_{4v} немесе D_{3h} өтпелі күй жолдары арқылы тұрақсыз болады.
- Қосымша түсіндіруді қажет ететін кейбір ауытқулар; әсіресе Cr²⁺ (d⁴) және Cu²⁺ (d⁹) комплекстері тұрақсыз. Бұл, бұрын айтылғандай, Ян-Теллер әсеріне байланысты.
- Mn²⁺, Fe²⁺ және Co²⁺ бірдей тұрақтылыққа ие болады деп болжануда, бірақ біз алмастыру коэффициенттері бүкіл қатарда төмендейтінін байқаймыз. Бұл E(M-L) өсуіне байланысты.

Семинар 9. Анация реакциясының механизмі. Транс әсері

Октаэдрлік комплекстерді алмастырудың стереохимиясы



Сtereохимия туралы жалпы ережелер

- Әдетте *транс*-[Co(en)₂ACl]₂⁺ гидролиз кезінде стереохимиялық өзгерістерге ұшырайды, сол кезде *цис*- [Co(en)₂ACl]₂⁺ бастапқы хиральдылығын сақтай отырып реакцияға түседі.
- *цис* изомерлері әдетте *транс* изомерлерге қарағанда тезірек әрекет етеді
- *Транс* сериясында стереохимиялық өзгерістерге әкелетін А лигандтары- *p*-орбитальдары бар лигандтар.
- Егер реакция пирамидалық квадрат аралық арқылы өтсе, конфигурацияның сақталуы байқалады.
- 75% ықтималдығы бар тригональды бипирамидадан өту стереохимиялық өзгерістерге әкелуі мүмкін.