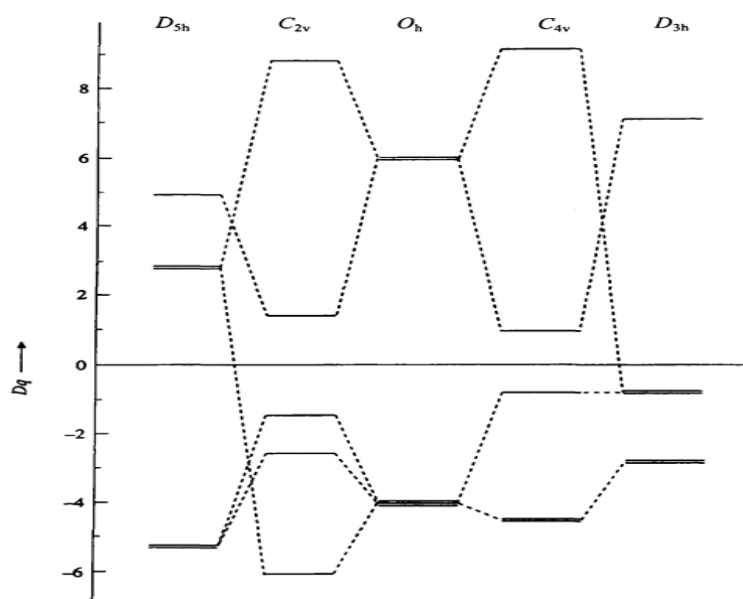


Лекция 3. Октаэдрлік өрістегі орын басу реакцияларындағы активтену энергиясы. Бейорганикалық реакциялардың түрлері

Октаэдр (негізгі күйдегі) және барлық мүмкін болған ауыспалы геометриялар үшін кристалды өрістің тұрақтандыру энергиясын (CFSE) есептеңіз (*crystal field stabilization energy (CFSE)*)

- Қазіргі уақытта тек **төмен спиндік** кешендер талқылануда
- Кристалл өріс параметрінің шамасы (Δ немесе Dq) геометрия мен металға инвариантты деп есептейік
- Активтендіру энергиясы негізінен d орбитасының энергиясының негізгі және активтендірілген күйлер арасындағы өзгеруіне тәуелді болады делік
- Dq бірліктерінде активтендіру энергиясын есептеңіз



Расщепление уровней энергии d -орбиталей в октаэдрическом основном состоянии ($10Dq$) и в возможных интермедиах для ассоциативного и диссоциативного замещения:
 D_{5h} – пентагональная бипирамида (К.Ч. 7);
 C_{2v} – одношапочный октаэдр (К.Ч. 7);
 D_h – октаэдр (К.Ч. 6);
 C_{4v} – квадратная пирамида (К.Ч. 5);
 D_{3h} – тригональная бипирамида (К.Ч. 5).

Кристалдық өріс теориясына сәйкес активтендіру энергиясы

Негізі: негізгі күйден ауыспалы күйге өту кезінде кристалл өрісінің тұрақтану энергиясының (CFSE) өзгеруі кристалл өрісінің активтену энергиясына (AECF) айтарлықтай үлес қосады.

$$AECF = CFSE(\text{ауысп. комп.}) - CFSE(\text{негізгі комп.})$$

Ауыспалы күйде (n-1) лиганд, немесе (n + 1) лиганд және әртүрлі геометрия болуы мүмкін.

AECF мәні есептелуі мүмкін.

CFAE есептеу мысалы

- түрлі симметрия өрістеріндегі орбиталар энергиясы (кванттық-химиялық есептеулер бойынша)
- Конфигурацияның өзгеруі кристалл өрісінің тұрақтандыру энергиясын өзгертеді (CFSE) .
- Қазіргі уақытта тек төмен спиндік кешендер үшін анықталады.

$$\text{CFSE (Oh)} = 3 (-4Dq) = -24 Dq \quad \text{октаэдр}$$

$$\text{CFSE (C}_{4v}) = 2 (4,57 Dq) + (-0,82Dq) = -20Dq \quad \text{шаршы пирамида}$$

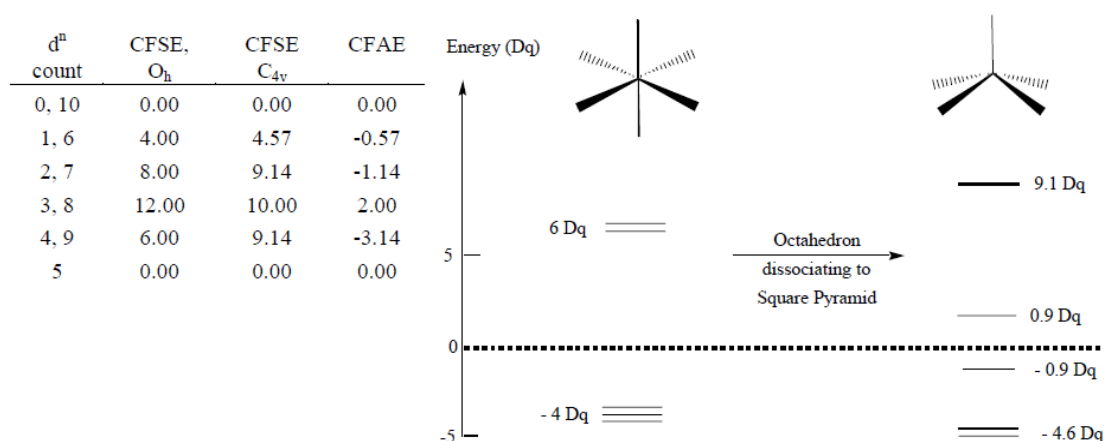
Осы екі CFSE мәндерінің арасындағы айырмашылық-кристалл өрісінің активтену энергиясы (CFAE).

$$\text{CFAE} = \text{CFSE (шар. Пир.)} - \text{CFSE (Октаэдр)} = -20Dq - (-24 Dq) = 4Dq$$

ЕАСР неғұрлым жоғары болса, кедергі соғұрлым жоғары болады, орынбасу жылдамдығы соғұрлым төмен болады (кешен инертті)

Кристалды өрістің бөліну модельдері

Кестеде әр геометриядағы әр d^n конфигурациясы үшін алынған кристалл өрісінің тұрақтандыру энергиясы (CFSE) көрсетілген. Осы екі CFSE мәндерінің арасындағы айырмашылық-бұл кристалл өрісінің активтену энергиясы (CFAE) немесе лигандтың диссоциативті алмастыру реакциясында ауыспалы күйге ауысқан кезде октаэдр бір лигандты диссоциациялау үшін қажет энергия



Кестедегі мәндерді талдау

- d^3, d^8 конфигурациялы әлсіз өрістер үшін *AECF* оң мәні. Жылдамдық төмен.
- d^3, d^4, d^5, d^6, d^8 күшті өрістер үшін *AECF* оң мәні;
ең инертті d^6 кешендері.

- d^0, d^1, d^2 кешендері кез-келген механизмге сәйкес келеді.
- Лигандты алмастыру процесінің активтену энергиясы бірқатар факторлардан тұрады, олардың ішінде **кристалл өрісінің үлесі біреу ғана**
- *Басқа әсерлер барлық ауыспалы қатарларда тұрақты болады деп болжанады*, сондықтан ауыспалы металл аквокомплекстерінде лигандтардың орынбасу жылдамдығына бейімділікті CFAE (төменгі CFAE = жоғары жылдамдық) негізінде түсіндіруге болады.
- Жоғарыдағы сурет пен кесте тек лигандты алмастыру процесіне қатысты, ол төмен координациялық санды аралық (D) немесе ауыспалы күйді (Id) қамтитын диссоциация процесі арқылы жұмыс істейді (D немесе Id).
- Ұқсас CFAE мәліметтер жиынтығын жоғары координациялық саны бар ауыспалы күйлер немесе аралық күйлерді қамтитын ассоциативті процестер үшін алуға болады. (Мұндай кестелерді құру мен төмен спинді кешендерді қарастыру студенттерге жаттығулар ретінде қалдырылды).

complex	d count	rate (s ⁻¹)	Есептеулер жоғары спинді Oh - C4v лигандтың диссоциативті орынбасудың салыстырмалы жылдамдығы төмендегідей өзгереді деп болжанады: (d ⁴ , d ⁹) > (d ² , d ⁷) > (d ¹ , d ⁶) > (d ⁰ , d ⁵ , d ¹⁰) > (d ³ , d ⁸)
[V(H ₂ O) ₆] ²⁺	d ³	87	
[Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺	d ⁴ , hs	> 10 ⁸	
[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	d ⁵ , hs	2.1 x 10 ⁷	
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	d ⁶ , hs	4.4 x 10 ⁶	
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	d ⁷ , hs	3.2 x 10 ⁶	
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	d ⁸	3.2 x 10 ⁴	
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	d ⁹	> 10 ⁷	
[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	d ¹⁰	> 10 ⁷	

d электрондар өтпелі металл кешендерінің қасиеттерін басқарады

- Орталық металл атомының d электрондарының саны өте маңызды. Ауыспалы металдар әртүрлі тотығу күйлерінде, яғни d электрондарының саны әртүрлі болуы мүмкін.
- Лигандтардың саны мен түрі тұрақты металл атомының тотығуы немесе тотықсыздануы кезінде кешеннің көптеген қасиеттері өзгереді, мысалы: стереохимиясы, тұрақтылығы, спектроскопиясы, магнетизмі және реактивтілігі.

Қорытынды. Кристаллдық өріс теориясы

Бұл теорияның бірқатар артықшылықтары бар:

- Ni(II) және V(II) ең баяу, ал Cr(II) және Cu(II) ең жылдам болуы керек деп дұрыс болжайды

d^3 орынбасу баяу болуы керек және егжей-тегжейлі қарастыру төмен спинді d^6 орынбасу төмен болады деп болжайды. Бұл электронды конфигурациялардың классикалық жағдайлары (мысалы Cr^{3+} және Co^{3+})

Теорияның шектеулері:

- Теория Co(II), Fe(II), Mn(II) және Zn(II) нақты реттілігіне қатысты жұмыс істемейді.
- Жылдамдық /активтендіру энергиясының абсолютті мәндерін нашар болжайды, мысалы, Ni(II) және V(II) жылдамдықтар бойынша айтарлықтай ерекшеленеді (заряд/өлшем қатынасы?)
- Жоғарыда келтірілген талқылауда диссоциативті механизм қарастырылған және оның дұрыс емес екендігі туралы көптеген дәлелдер бар. Диссоциативті және ассоциативті механизмдерді қарастыру октаэдрлік геометрия бойынша орынбасу (7 координат) (ассоциативті A немесе Ia) теория бойынша d^1 , d^6 және (d^3 , d^8) үшін жылдам болады деп болжағнады, ал бесбұрышты пирамида арқылы (7 координат) ассоциативті процесс (d^2 , d^7) үшін жылдам болады.

Кристаллдық өріс теориясы ауыспалы металл кешендері инертті немесе тұрақсыз болуы керек сапалық реттілігін тиімді түрде болжайды. Алайда, диссоциативті немесе ассоциативті механизмдерді болжағанда теория өте жақсы емес.

Семинар 3. Реакциялардың номенклатурасы және олардың кинетикалық көрінісі

Келтірілген реакциялардың түрін келтіріңіз

1. $\text{cis-}[\text{Co en}_2 \text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{COO C}_2\text{H}_5]\text{Cl}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co en}_2 \text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{COO C}_2\text{H}_5]^{2+} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Cl}^-$
2. $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$
3. $[\text{Co}(\text{CN})_5 \text{Cl}]^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{CN})_5 \text{H}_2\text{O}]^{2-} + \text{Cl}^-$
4. $\text{Trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2] + \text{HCl} \rightarrow [\text{IrCl}_2(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$
5. $\text{Cis-}[\text{Coen}_2(\text{OH})_2]^+ \rightarrow \text{trans-}[\text{Coen}_2(\text{OH})_2]^+$
6. $\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+} + \text{Os}(\text{bipy})_3^{3+} \rightarrow \text{Os}(\text{bipy})_3^{3+} + \text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$
7. $\text{BF}_3 + (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O} \rightarrow \text{F}_3\text{BO}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
8. $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}^+\text{BF}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow ((\text{C}_6\text{H}_5)\text{COH} + \text{BF}_4^- + \text{H}^+$
9. $\text{PtCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2^{2+} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{PtCl}(\text{COOCH}_3)(\text{PPh}_3)_2$

1. Скорости обмена свободного X- с координированным X в PtX_4^{2-}

Возрастает с следующей последовательности $\text{CN} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Термическая стабильность комплексов PtX_4^{2-} уменьшается в том же порядке. Покажите, что эти два факта не противоречат друг другу.

2. Ответьте на вопрос: какова ценность информации, полученной при изучении зависимости скорости реакции от температуры?

3. Перечислите те ограничения, которые имеют место при определении механизма реакции, если отсутствуют кинетические данные.

