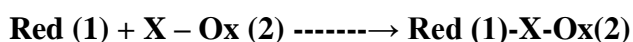


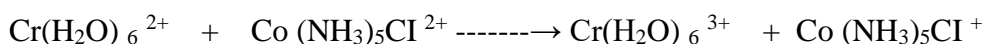
Лекция 11.

Ішкі сфералық Red-Ох механизмі

Ішкі сфера механизмі

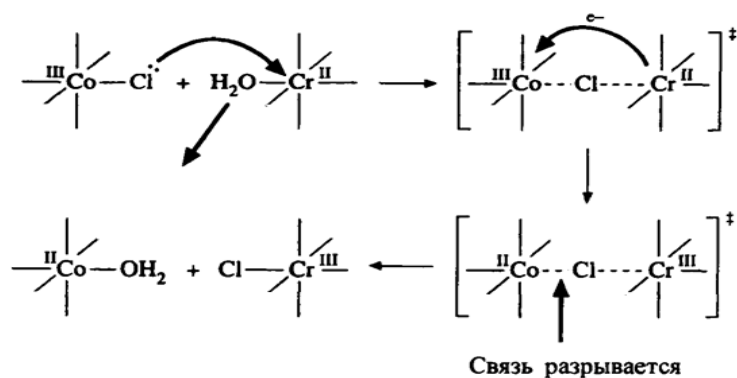
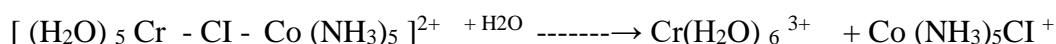
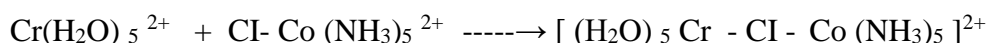


Классикалық реакция теңдеуі:



$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (d^2) - алмастыру реакцияларына қатысты лабильді кешен.

$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ (d^6) – инертті кешен

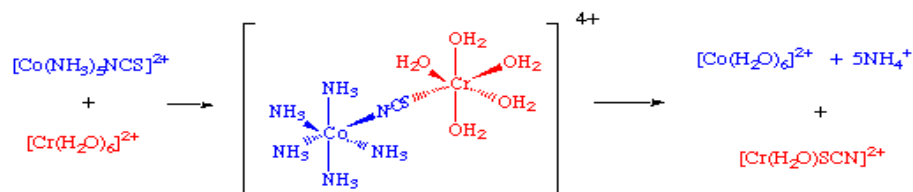


Внутрисферное восстановление катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ комплексом $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ комплексіндегі катионының ішкісфералық тотықсыздануы $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$

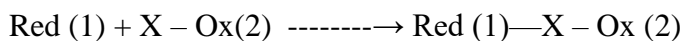
Ішкі сфера электронды тасымалдау

Ішкі сфера механизмі - бұл реактив пен тотықтырғыштың ішкі немесе бастапқы үйлестіру салаларында ортақ лигандасы бар, электрон көпір тобы арқылы өтетін механизм.

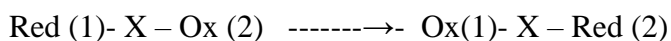


Тотығу-тотықсыздану реакциялары. Ішкі салаға көшу

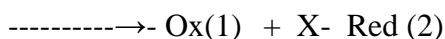
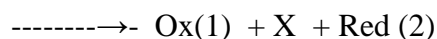
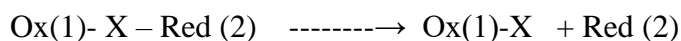
Осылайша, реакцияны ішкі сфераға берудің бүкіл механизмін бірқатар дәйекті кезеңдер түрінде ұсынуға болады:



Көпір байланысын қалыптастыру. X-лиганд



Электронды тасымалдау



Көпір қосылымының үзілуі

Ішкі сфераның механизмі

Жылдамдықты анықтау кезеңі-көпірдің қалыптасу кезеңі.

1. Бұл екі кешендегі алмастыру реакциясы салыстырмалы түрде баяу болған кезде байқалады. Жылдамдық көпір лигандының салыстырмалы түрде аз тұрақты компоненттің үйлестіру саласына енуімен анықталады

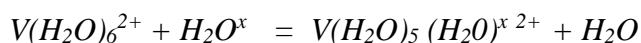
$$V = k [\text{Red(1)}][\text{X-Ox(2)}]$$

Алайда, кинетикалық заңға сәйкес, анықтайтын жылдамдық көпір қосылысының пайда болуы деп айту мүмкін емес.

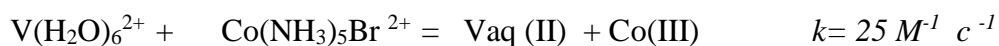
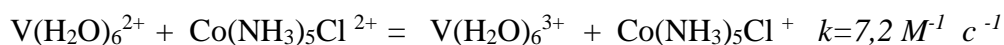
Мұны реакция жылдамдығының константасын және оған әртүрлі параметрлердің әсерін анықтау арқылы жасауға болады.

Мысал: қатысатын реакциялар $V^{2+}(\text{aq}) d^6$

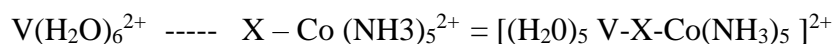
Ішкі сферадағы су молекулаларының алмасу жылдамдығы $k = 100 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$



$d3$ more labile $d6$ inert



Vaq (II) ішкі сфераны қалпына келтіруші ретінде әрекет етеді



Кешеннің пайда болу жылдамдығы су алмасудың 1/6 бөлігіне тең болуы керек = 100/6 = 16 M⁻¹ s⁻¹.

Реакция жылдамдығы лигандтың ішкі сфераға ену жылдамдығымен анықталады V (aq).

Тотығу-тотықсыздану реакциялары V (II)

V (II) қатысуымен Тотығу реакциялары көбінесе ішкі сфера механизмі арқылы жүреді, бірақ сыртқы сфера механизмі де мүмкін V (II) (aq) + Fe(III) (aq) -----> V(III) + Fe (II) k= 1,8 10⁴ M⁻¹c⁻¹

Жылдамдық V (II) (aq) су молекулаларының алмасу жылдамдығынан әлдеқайда жоғары, ал V (II) (aq) координациялық қабығында алмасу кезінде өзгеруге уақыт жоқ.

Әр түрлі тотықтырғыштармен V (II) (aq) реакциясы үшін кинетикалық деректерді алу үшін Келесі кестедегі деректерді қараңыз.

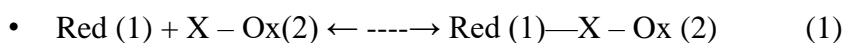
Тотығу реакциясының жылдамдығы

Константы скорости реакций окисления (растворитель — вода, температура 25°C)

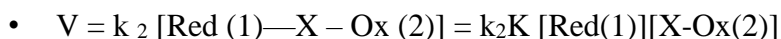
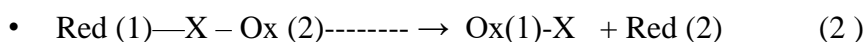
Окислитель	k ₂ , (моль/л) ⁻¹ ·с ⁻¹	ΔH [≠] , ккал·моль ⁻¹	ΔS [≠] , кал·град ⁻¹ ·моль ⁻¹
Cu ²⁺	26,6	11,4	-13,8
Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	7,6	7,4	-30
Co(NH ₃) ₅ Br ²⁺	25	9,1	-22
Co(NH ₃) ₅ N ₃ ²⁺	13	11,7	-14
Co(NH ₃) ₅ C ₂ O ₄ H ²⁺	12,5	12,2	-13
цис-[Coen ₂ NH ₃ N ₃] ²⁺	10,3	12,6	-12
цис-[Coen ₂ H ₂ ON ₃] ²⁺	16,6	12,1	-12
Co(CN) ₅ N ₃ ²⁻	110		
Fe ³⁺	1,8 · 10 ⁴		
FeCl ₄ ²⁺	4,6 · 10 ⁵		
Ru(H ₂ O) ₅ Cl ²⁺	1,9 · 10 ³		
Ru(NH ₃) ₅ O ₂ CCH ₃ ²⁺	1,3 · 10 ³		
Ru(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	3,0 · 10 ³	3,0	-30
Ru(NH ₃) ₅ Br ²⁺	5,1 · 10 ³	2,8	-34
Ru(NH ₃) ₅ py ²⁺	1,2 · 10 ⁵		
IrCl ₆ ²⁻			

жылдам

тепе-теідңк



баяу



Реакция жылдамдығы 1) көпір қосылысының табиғатына; 2) тотықсыздандырғыш пен көпірді жабатын лигандтың электронға жақындығына; 3) көпір қосылысының электронды беру кезінде делдал ретінде әрекет ету қабілетіне байланысты.

Мысал:

Cr(II қалпына келтіргіші; Cr(H₂O)₆ лабильді үйлестіру саласы

1. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} = \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ жылдам тепе-теңдік
2. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} + \text{X} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+} \text{ ----- } [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr} - \text{X} - \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ баяу кезең
3. Реакция жылдамдығы тотықтырғыштың табиғатына, лигандтың электрондарды өткізу қабілетіне байланысты.
4. Электрондардың берілуін көпір байланысын қолдана отырып, энергия тосқауылы арқылы электрондардың туннельдеу проблемасы және электрондардың көпір байланысының ең төменгі бос емес молекулалық орбиталдары арқылы өту проблемасы ретінде қарастыруға болады.

Семинар 11 Ішкі сферадағы Red-Ox жылдамдығына әсер ететін факторлар

Ішкі сферадағы электронды тасымалдау жылдамдығына әсер ететін факторлар

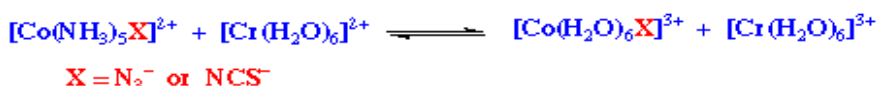
Ішкі сфераның реакциясы көпір лигандының табиғатына өте сезімтал

Байланыстырушы лиганд екі рөл атқарады:

1. Металл орталықтарды бір-бірімен байланыстырады (термодинамикалық салым), маңызды фактор-аралық қосылыстың тұрақтылығы және M-L байланысының беріктігі;
2. Кинетикалық салым-электрондардың ауысуы, донор мен акцептор молекулаларының сәйкес келуі маңызды фактор болып табылады. Көпір лигандтары органикалық немесе бейорганикалық болуы мүмкін.

Көпір лигандының табиғаты

Бұл тасымалдау ішкі немесе сыртқы ма? Реакцияны ескеретін пайдалы тест жасалды;



Азид ионы тиоцианатқа қарағанда аралық түзе алады.



Төмендеу жылдамдығын стерильді эффекттер, көпірдің электронды құрылымы, көпірге шабуыл нүктесі және оның қалпына келтірілуі арқылы басқаруға болады.

N3 және NCS кешендерінің салыстырмалы төмендеу жылдамдығы (тест)

ТОТЫҚТЫРҒЫШ	қалпына келтіргіш	k_{N3^-}/k_{NCS^-}
$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$	Cr^{2+}	104
$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$	V^{2+}	27
$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$	Fe^{2+}	$>3 \times 10^3$
$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$	$Cr(bipy)_3^{2+}$	4
$[Co(H_2O)_5X]^{2+}$	Cr^{2+}	4×10^4

Жылдамдық:

N3-NCS-пен салыстырғанда-сыртқы сфера механизмі үшін қатынасы ~ 1
ішкі сфера үшін $\gg 1$