

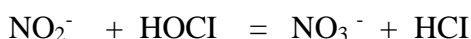
## Лекция 10.

### Тотығу-тотықсыздану реакциялары. Red-Ox реакцияларының түрлері

Тотығу реакциясы ғылымның әртүрлі салаларында (биология, химия және т.б.) маңызды.

Тотығу реакциясы туралы түсінік

*Тотығу реакциялары электрондардың жоғалуы мен қосылуымен жүреді деген болжам реакция механизмін қарастырған кезде расталмауы мүмкін.*



Жалпы жағдайда оң топтың немесе атомның ауысуы электрондардың берілуіне тең, ал теріс топтың немесе атомның берілуі электрондардың қосылуына тең.

#### Тотығу-тотықсыздану реакциялары

Тотығу реакцияларының механизмін зерттеу кезінде міндеттер:

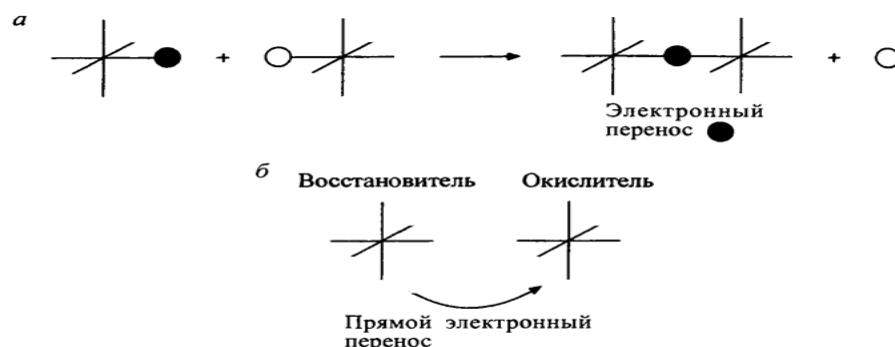
- Атомның немесе электронның берілетінін анықтаңыз
- Қандай атомдар тасымалданады, қанша электрон тасымалданады
- Қандай аралық қосылыстар түзіледі (тұрақты, тұрақсыз) және т. б.

Толық зерттеу барлық сатылардағы өтпелі күйді егжей-тегжейлі зерттеуді қамтиды (реакция механизмін зерттеуді қараңыз).

#### Тотығу-тотықсыздану реакциялары

Күрделі қосылыстардың қатысуымен тотығу реакциялары екі түрлі механизмде жүруі мүмкін:

- ішкі сфера
- сыртқы сфера



Два механизма электронного переноса от восстановителя к окислителю:  
 а) внутрисферный; б) внешнесферный.

Электронды тотықсыздандырғыштан тотықтырғышқа берудің екі механизмі

а) ішкі сфера; б) сыртқы сфера

### Тотығу-тотықсыздану реакциялары

- *Ішкі сфера механизмінде* электронды тасымалдаудан бұрын пайда болатын лигандты ауыстыру маңызды рөл атқарады.
- *Сыртқы сфера механизмі* тек электронды тасымалдау кезеңін қамтиды.
- Өтпелі күйлерде екі жағдайда да электрондардың немесе атомдардың ауысуы мүмкін
- Сонымен қатар, осы механизмдердің арасындағы айырмашылықтарға қатысты белгісіздік бар:

- егер реактивтер мен өнімдер тұрақсыз болса, механизмді ішкі сфера ретінде біржақты белгілеу мүмкін емес;

- егер бұл сыртқы сфераның механизмі болса (механизмнің табиғаты осындай), онда механизм басқа кезеңдерді қамтымайтынын дәлелдеу қиын.

### Ішкі сфера механизмі

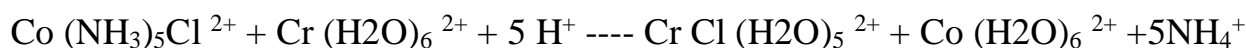
- **Ішкі сфера механизмінің** қажетті шарты-серіктестердің бірінің үйлестіру қабығының жауапкершілігі, сондай-ақ тиісті байланыстырушы лигандтың болуы. 16-шы және 17-ші топтағы донорлық атомдарда (галогендер, оттегі, күкірт) екінші металл ионымен байланысатын бос электрондар жұбы болады.
- Алайда, бос жұптың болуы ішкі сферада электронды тасымалдаудың қатаң шарты емес. Мысалы,  $\text{CN}_3$  тобы көпір бола алады.
- Көпір кешенінің электронды құрылымы электронды бір донорлық орталықтан екіншісіне беруге ықпал етуі керек.

**Семинар 10. Тауб эксперименті.** электронды тасымалдау және лигандты ауыстырудың уақытша сипаттамалары

СУММАРНАЯ РЕАКЦИЯ	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 5\text{H}^+ \longrightarrow [\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 5\text{NH}_4^+$			
ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ	Низкоспиновая $d^6$	$d^4$	$d^3$	$d^7$
ХАРАКТЕРНЫЕ ВРЕМЕНА ПРОЦЕССОВ ЗАМЕЩЕНИЯ	Часы	$10^{-9}$ с	Часы	$10^{-6}$ с
ХАРАКТЕРНЫЕ ВРЕМЕНА РЕДОКС-ПРОЦЕССОВ			Доля секунды	

Эксперимент Таубе: характерные времена процессов переноса электрона и замещения лигандов.

$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  катионының кешенін қалпына келтіру өнімдерінің табиғаты қышқыл сулы ерітіндідегі  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  хлордың кобальттан хромға ауысуын анық көрсетеді:



Лигандтарды тасымалдау реагенттер мен өнімдердің кинетикалық тұрақтылығын қарастырудан туындайтын электронды тасымалдау процесі үшін жүзеге асырылады.

Тотығу-тотықсыздану реакциясының жылдамдығы екінші ретті тұрақты  $6 \times 10^5$  л.моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> (менмен сипатталады, бұл тоқтату ағынының қалыпты жағдайында 1 мс-ден аз жартылай түрлендіру уақытына сәйкес келеді. Екінші жағынан,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  кешеніндегі  $\text{Cl}^-$   $\text{H}_2\text{O}$  алмасуы 298 К температурада  $1,7 \times 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> бірінші ретті жылдамдық константасымен сипатталады, яғни. жартылай түрлендіру уақыты 4 күннен асады.

Сондықтан әрбір дерлік кобальт атомы хлорид – ионымен байланысқан кезде әрекеттеседі. Қалыптасу жылдамдығы  $\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  бастап

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  және  $\text{Cl}^-$   $3 \times 10^{-8}$  л.моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> тұрақтылығымен сипатталады, яғни.  $\text{Cl}^-$  редокс процесі аяқталғаннан кейін  $\text{Cr}(\text{III})$ -мен байланыса алмайды. Бұл реакцияның жартылай түрлендіру уақыты бірнеше күн, ал  $\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  өнімін реакция басталғаннан кейін бірнеше минут ішінде анықтауға болады. Әлбетте,  $\text{Cl}^-$  процестің редоксының өтпелі күйі өнімдерге ыдырамай тұрып хроммен және осы өтпелі күй пайда болған кезде кобальтпен – байланысуы керек.

Басқаша айтқанда, өтпелі күй құрылымында хлорид ионы екі металл центрмен де байланысуы керек (Франк-Кондон принципі бойынша

электронның тасымалдануы ядролардың айтарлықтай ығысуынсыз жүреді), ал  $\text{Cl}^-$  және электрондарды тасымалдау процестері тығыз байланысты болуы керек.

$\text{Cr(II)}$  және  $\text{Co(II)}$  кешендері өте лабильді, бұл процестің жүруіне қиындық тудырмайды.  $\text{Co(II)}$  комплекстері  $\text{Cr(III)}$  комплекстерінен әлдеқайда лабильді болғандықтан, байланыс үзілгенде өтпелі күй ыдырайтыны анық, ал қышқыл сулы ерітіндідегі  $\text{Co(NH}_3)_5^{2+}$  бастапқы өнімі  $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 5\text{NH}_4^+$  жылдам айналады