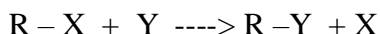


Лекция 6 . Октаэдрлік Со(III) кешендердегі орынбасу реакцияларының механизмдері

Реакциялардың үш түрін қысқаша қарастырамыз:

- еріткіштермен алмасу реакциясы,
- еріткіш молекуласын реагентпен алмастыру (*анаңия* немесе комплексті қалыптастыру немесе комплекстердің пайда болуы) және
- лигандты еріткішпен алмастыру (*сольволиз* немесе гидролиз , H₂O жағдайында)

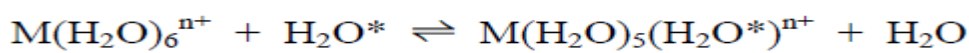
Орын басу реакциялардың түрлері



- Егер Y is H₂O - қышқылдық гидролиз
- Егер Y is OH⁻ - негіздік гидролиз
- Егер Y is anion - *anation* (реакция аннации)

Еріткіштермен алмасу реакциясы

Сулы немесе сулы емес ерітіндідегі металл ионының бірінші және екінші координациялық сфералары арасындағы еріткіш молекулаларының алмасуы:



бұл алмасу кешендердің түзілуі мен биологиялық жүйелердегі металдың реакциялық қабілетін бақылауда маңызы зор өте қарапайым процесс.

Реакцияда ешқандай химиялық өзгерістер болмайды, сондықтан Гиббстің бос энергиясының өзгерісі ΔG° нөлге тең болады.

Осылайша, жүйелер кіруші және шығушы топтардың концентрациясының немесе табиғатының өзгеруі туралы, не болмаса стереохимиялық өзгерістер, өнімдердің таралуы туралы механистикалық ақпарат алуға мүмкіндік бермейді.

Алайда, мұндай реакцияларды периодтық кестенің барлық элементтеріне пайдалануға болады және осы тұрғыда активтендіру көлемінің мәні механизмді анықтауда ең пайдалы диагностикалық құралға айналады.

Активтендіру көлемі

Активтендіру көлемі, ΔV^\ddagger (см³ моль⁻¹ бірлігінде) реакция мен әрекеттесуші заттар үшін өтпелі күйдің ішінара молярлық көлемдерінің арасындағы айырмашылық ретінде анықталады және тұрақты температурада T жылдамдық константасының қысым өзгеруімен байланысты келесі теңдеумен анықталады:

$$\left(\frac{\partial \ln(k)}{\partial P}\right)_T = -\Delta V^\ddagger / RT$$

An approximate solution of the above differential equation is

$$\ln k_p = \ln k_0 - \Delta V^\ddagger P / RT$$

мұндағы k_0 - нөлдік қысым кезіндегі жылдамдық константасының мәні

Осылайша, ΔV^\ddagger көбінесе $\ln k$ vs P көлбеу арқылы бағалануы мүмкін.

Айтарлықтай әсер ету үшін бірнеше кбар (100 МПа) жоғары қысым қажет, ал температура қатаң түрде тұрақты болуы керек.

Ассоциативті процесс қысымға байланысты жылдамдық константасының жоғарылауымен және ΔV^\ddagger теріс мәнімен байланысты.

Керісінше, диссоциативті процесс қысымға байланысты жылдамдық константасының төмендеуімен және ΔV^\ddagger оң мәнімен байланысты.

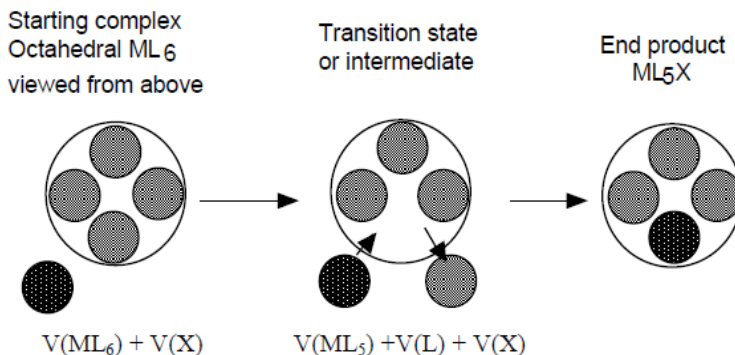
Екі компонент эксперименталды түрде анықталған активтендіру мәніне сәйкес келеді: ΔV_{int}^\ddagger , ол әрекеттесуші заттардан өтпелі күйге өту кезінде ядроаралық қашықтық пен бұрыштардың өзгеруін көрсетеді және механизм үшін диагностикалық болып табылады, ал ΔV_{solv}^\ddagger өтпелі күй мен әрекеттесуші заттар арасындағы электр кедергісінің өзгеруі нәтижесінде пайда болады.

Зарядталған әрекеттесуші заттар тартылған кезде ΔV_{solv}^\ddagger мәні ΔV^\ddagger мәніне қатарғанда үстемдік етуі мүмкін және барлық механистикалық ақпарат жоғалады.

Бүгінгі таңда өлшеулер тек ЯМР әдісімен жүзеге асырылады және қазіргі уақытта бірқатар зертханаларда жоғары қысымды зондтар қолданылады, бұл жүздеген мегапаскальға дейінгі қысым кезінде ЯМР әдістерін қолдануға мүмкіндік береді.

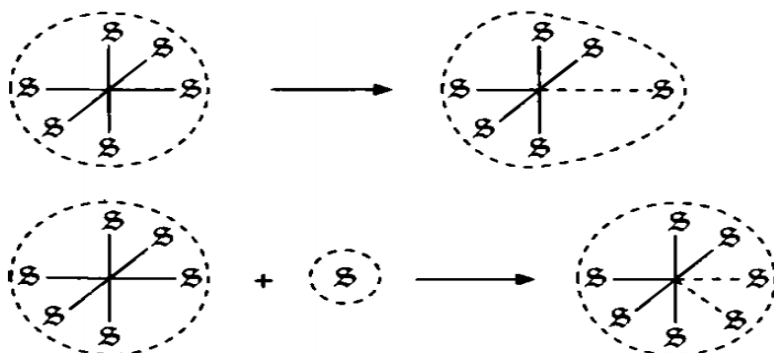
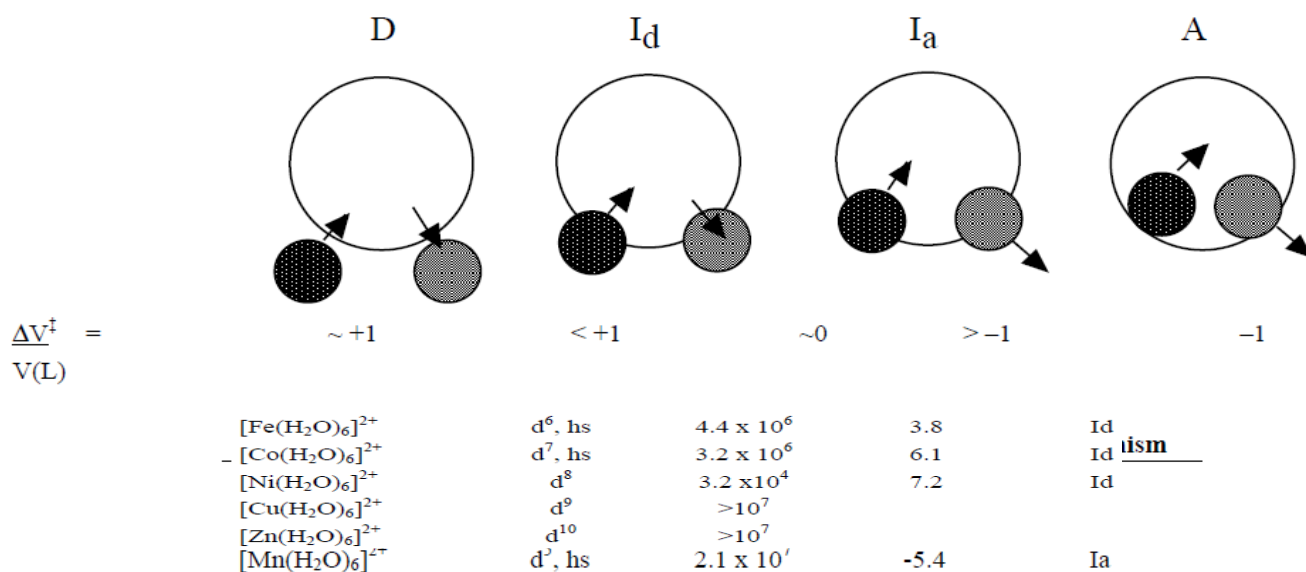
ML_6 диссоциативті механизм бойынша X-пен әрекеттеседі.

ML_6 молярлық көлемі $V(ML_6)$, X молярлық көлемі $V(X)$, ал 5 координаталық өтпелі күйдің немесе аралық күйдің молярлық көлемі $V(ML_5)$



Тәжірибелік деректер көрсеткендей, ML_5 шығаратын көлем ML_6 көлемімен бірдей. Осылайша, $V[Ni(NH_3)_6^{2+}] = 138 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ және $V[Ni(NH_3)_5^{2+}] = 137.9 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$

Осылайша, диссоциативті процесс үшін өтпелі күйдің молярлық көлемі негізгі күйге карағанда жоғары болады. Активтендіру көлемі (ΔV^\ddagger негізгі күй мен өтпелі күй немесе аралық күй арасындағы көлемнің өзгерісі ретінде анықталады) *диссоциативті*



(а) диссоциативті және (б) ассоциативті еріткіш алмасуы үшін өтпелі күйдің түзілуі кезіндегі көлемнің өзгеруі

Металдардың жіктелуі

4 класқа жіктеледі:

- **Өте жылдам**, бақыланатын диффузия жылдамдығы ($> 10^8 \text{ c}^{-1}$): 1, 2 топ (Be^{2+} , Mg^{2+} есептемегенде), Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+}
- **Орташа жылдам** ($10^4 - 10^8 \text{ c}^{-1}$): 1-қатардағы ауыспалы металдар (V^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} есептемегенде), Mg^{2+} және Ln^{3+}
- **Баяу орынбасу** $1 - 10^4 \text{ c}^{-1}$ Be^{2+} , Al^{3+} , V^{2+} және кейбір ауыспалы металдар³⁺
- **Өте баяу орынбасу** (10^{-3} -тен 10^{-6} c^{-1}): Cr^{3+} , Co^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , және Pt^+

Семинар 6. Реакция жылдамдығына d электрондардың әсері

Дәрісте келтірілген мәліметтерді талдау және оларды жүйелеу

(a) Металл заряды мен өлшеміне байланысты жылдамдықтың өзгеруі

өлішем / заряд қатынас барлық ауыспалы емес металдардың әрекетін түсіндіруі мүмкін.

M-OH₂ байланысының беріктігі металл зарядының өсуімен жоғарылайды және M-OH₂ металл өлішемінің ұлғаюымен байланыс беріктігі төмендейді.

Үлкен моновалентті иондар үшін лигандтың орынбасу жылдамдығы да үлкен:

Осы бақылаулардан біз M-OH₂ байланысының бұзылуы өтпелі күйдегі M-^{*}OH₂ байланысының түзілуінен гөрі маңызды деп тұжырымдай аламыз.

Бұл диссоциативті механизмді білдіреді (Id немесе D).

Естеріңізге сала кетейік, диссоциативті механизм үшін байланыстың бұзылуы өтпелі күйде маңызды, ал ассоциативті механизм үшін байланыстың түзілуі өтпелі күйде маңызды.

(b) d электрондарының санына байланысты жылдамдықтың өзгеруі

- орынбасу жылдам жүретін металдар (Cu²⁺, Cr²⁺)

Бұл d⁹ және d⁴ металдарында Ян-Теллердің белсенді бұрмалануы бар.

Я-Т теоремасын есіке түсірейік: - егер сызықты емес молекуланың негізгі күйдегі электронды конфигурациясы дегенерацияланса? (вырождение), молекула дегенерациялануды жойып, тұрақты болу үшін бұрмаланады.

Теорема бұрмалаудың өлшемі мен/немесе сипатын емес, тек бұрмалауды болжайды.

Cu²⁺ және Cr²⁺ жағдайында тәжірибе жүзінде бұрмалану әдетте осьтік (аксиалды) болатыны анықталды, яғни бұның нәтижесінде екі су молекуласымен ұзынырақ байланыс пайда болады да, олардың байланысы әлсіз болып, орнын басу оңайырақ болады.

Cu²⁺ және Cr²⁺ үшін H₂O жылдам алмасу реакциясы **диссоциативті механизмді (Id)** ұсынады

- Cu²⁺ және Cr²⁺-тен басқа металдар

Келесі түсінік Басоло мен Пирсонға тиесілі (1967).