

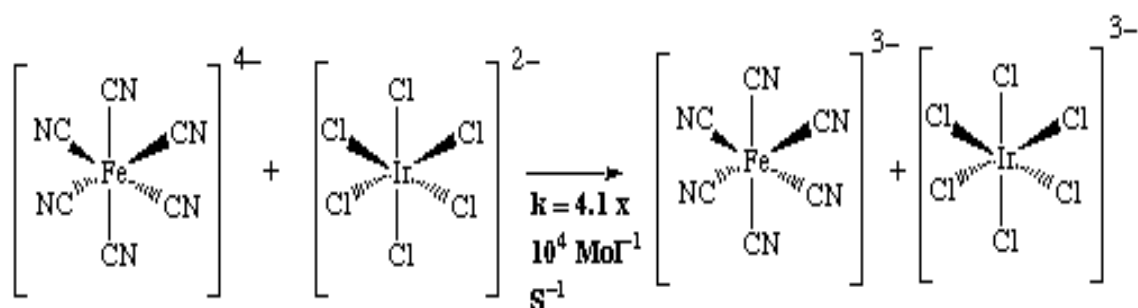
Лекция 12.

Сыртқы сфералық тотығу тотықсыздану реакция.

Сыртқы сферадағы электронды тасымалдау механизмі

- Электронның тотықсыздандырғыштан тотықтырғышқа ауысуы және олардың әрқайсысының координациялық қабықтары немесе сфералары өзгеріссіз қалады. (Бір реагент сыртқы сферамен немесе басқа реагенттің екінші үйлестіру сферасымен байланысты болады).
- Мұндай реакциялар инертті кешендерге қатысты электронды тасымалдау реакцияларында байқалады.

Электрондарды сыртқы сфераға беру



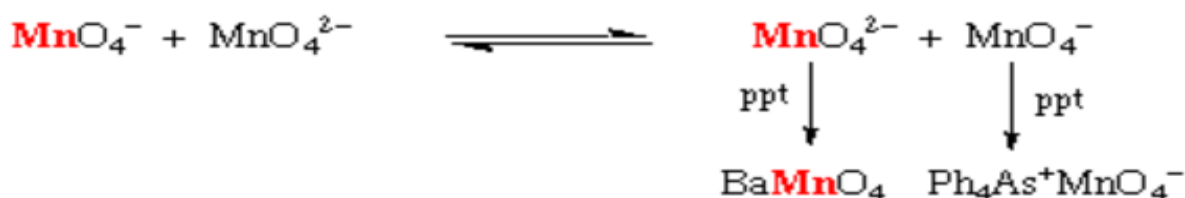
- Механизмді зерттеу үшін тотығу-тотықсыздану реакция жылдамдығы тотықтырғышты да, тотықсыздандырғышты да қамтитын кез-келген алмастыру процесіне қарағанда әлдеқайда жоғары болатын реакцияларды зерттеу керек.
- Қарапайым жағдай-бұл толық химиялық өзгеріс болмайтын реакциялар. Бірдей үйлестіру сферасы бар, бірақ әртүрлі тотығу дәрежелері бар кешендер арасындағы реакциялар

Сыртқы сферадағы электрондардың ауысуы

- Негізінде, электронды сыртқы сфераға берудің бүкіл механизмі координациялық қабықтарының өзара әрекеттесуін қамтиды, ал *координациялық сфералары өзгеріссіз қалады*;
- яғни, бір реагент басқа реагенттің сыртқы немесе екінші үйлестіру сферасына қосылады, ал электрон тотықсыздандырғыштан тотықтырғышқа өтеді.

Мұндай механизм өзара әрекеттесетін екі инертті комплекс арасында электронды жылдам беру кезінде орнатылады

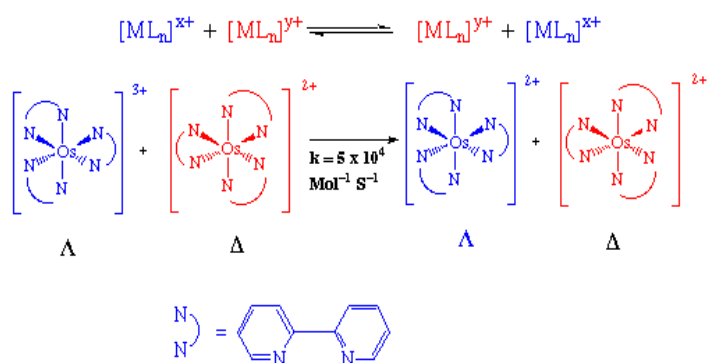
Изотоптық зерттеу әдісі



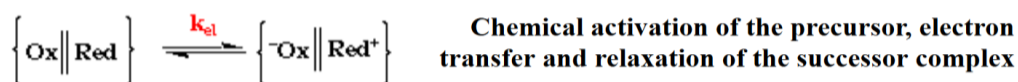
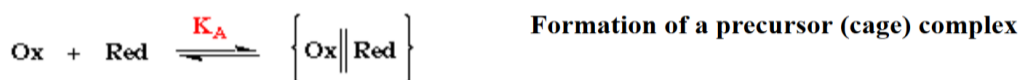
Изотоптық таңбалау ^{54}Mn ^{17}O ЯМР-зерттеулер

- Гиббс реакциясының энергиясы = 0
- Бұл қоспаны концентрацияға және NMR әдісіне байланысты зерттеу электронды тасымалдау процесі туралы қажетті кинетикалық мәліметтер береді. ^{54}Mn изотоптарының таралуын жауын-шашынмен оңай анықтауға болады.

Сыртқы сферадағы электронды тасымалдау механизмі



Сыртқы сфера механизмінің қарапайым кезеңдері



1 кезең. Прекурсор кешенін қалыптастыру.

Бұл кезең әрқашан жылдам деп саналады, жылдамдықты әдетте k_{el} анықтайды.

2 кезең. Химиялық активтендіру және электронды тасымалдау

3 кезең

Кешеннің ыдырауы

Маңызды факторлар:

- (i) Еріткішті қайта ұйымдастыру;
- (ii) электрондық қайта құрылымдау;

(iii) M-L қайта құру шағын болып табылады

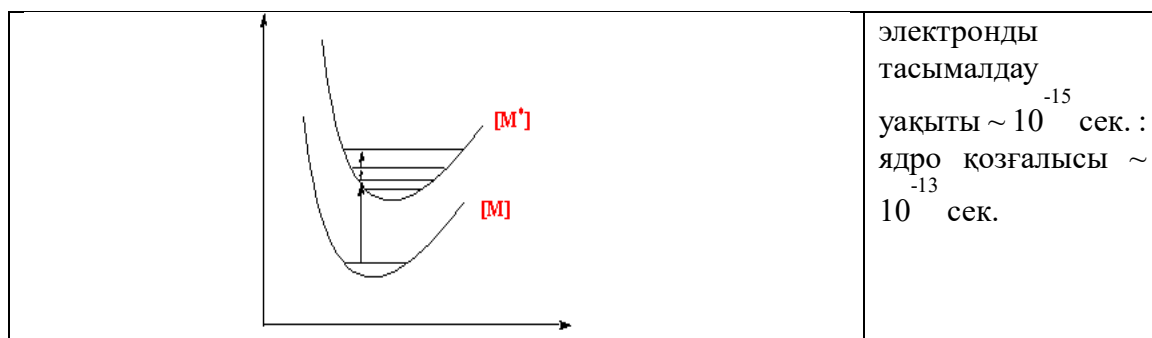
Семинар 12. Сырткі сфералық Red-Ox реакцияның жылдамдығына әсер ететін факторлар

Фрэнк Кондонның қағидасы

Электронды тасымалдау процестері франк-Кондонның шектеулерін қанағаттандыруы керек, яғни электронды тасымалдау әрекеті атомның қозғалысына қарағанда әлдеқайда қысқа.

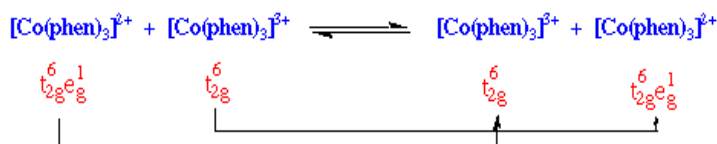
Салдары:

1. электронды тасымалдау кезінде ешқандай бұрыштық моментті өтпелі күйге немесе одан шығаруға болмайды;
2. айнарудың өзгеруіне шектеулер бар.

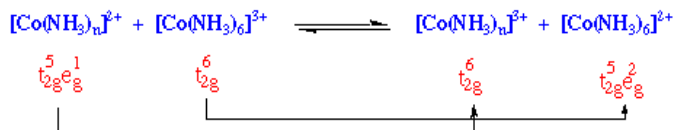


электронды тасымалдау кезінде атом ядроларының координаттары өзгермеуі керек

Көптікті сақтау принципі

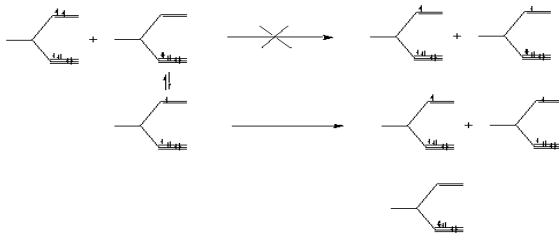


Ол сыртқы сферада электрондардың берілу жылдамдығына ие $K=10^{-9} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$, бұл үшін электронды беру қажет, мысалы, бір Co орбитасынан екіншісіне

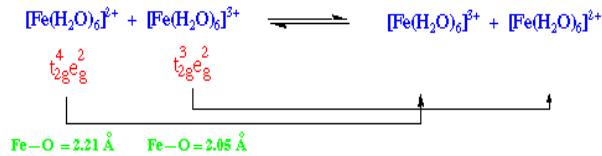


Жылдамдық өте баяу $k = 10^{-9} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, айналу жылдамдығының өзгеруі де қажет

Спинді сақтау

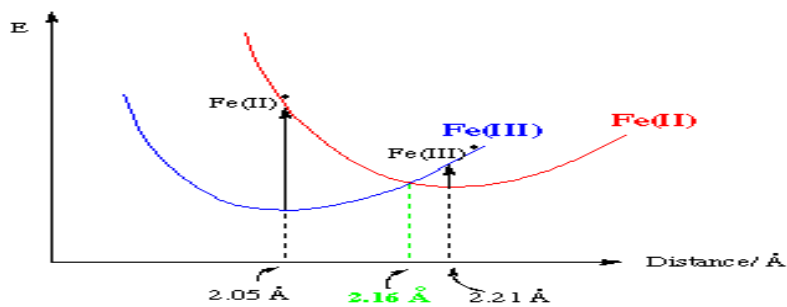


Фрэнк Кондонның қағидасы



Егер электрондардың ауысуы олардың тепе-теңдік күйінде болса, онда бізде *сығылған* Fe (II) ионы және *кеңейтілген* Fe (III) ионы болады. Олар тербелмелі қозған күйде болар еді, сондықтан термодинамикаға қайшы келетін энергия шығаруы керек

Сонымен қатар, тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыш электрондарды беру алдында олардың өтпелі күйлерінің энергиясы тең болатындай етіп құрылымдық түрде қайта құрылуы керек



Теория: $E_{\text{act}} \sim 25 \text{ kJ Mol}^{-1}$ эксп: $E_{\text{act}} \sim 44.1 \text{ kJ Mol}^{-1}$

Осылайша, электрондар тасымалы болмаудан бұрын реагенттер өздерінің энергиясына сәйкес келу керек.

Активтендірудің жалпы ережелері

Қарастырылған факторларды электронды құрылымның табиғатын қолдана отырып, электронды тасымалдау жылдамдығындағы тенденцияларды болжау үшін МО теориясымен біріктіруге болады.

Донорлық және акцепторлық МО бірдей π^* типті болған кезде электронды тасымалдауды оңай күтуге болады.

Электронды тасымалдау теориясы

Сыртқы сферадағы электронды тасымалдау реакцияларының теориясын жасауға түрткі болған эксперименттік факт келесідей болды.

Иондар арасындағы электронды тасымалдау реакциясын зерттеу барысында ион радиусының төмендеуімен активтендіру энергиясы көбейетіні анықталды. Интуитивті түрде, қарама-қарсы тәуелділікті жүзеге асыру керек сияқты. Осылайша,

электронды тасымалдау теориясының негізгі міндеті реакцияның энергетикалық тосқауылының табиғатын түсіндіру болып табылады