

## 2Л8. ММО.

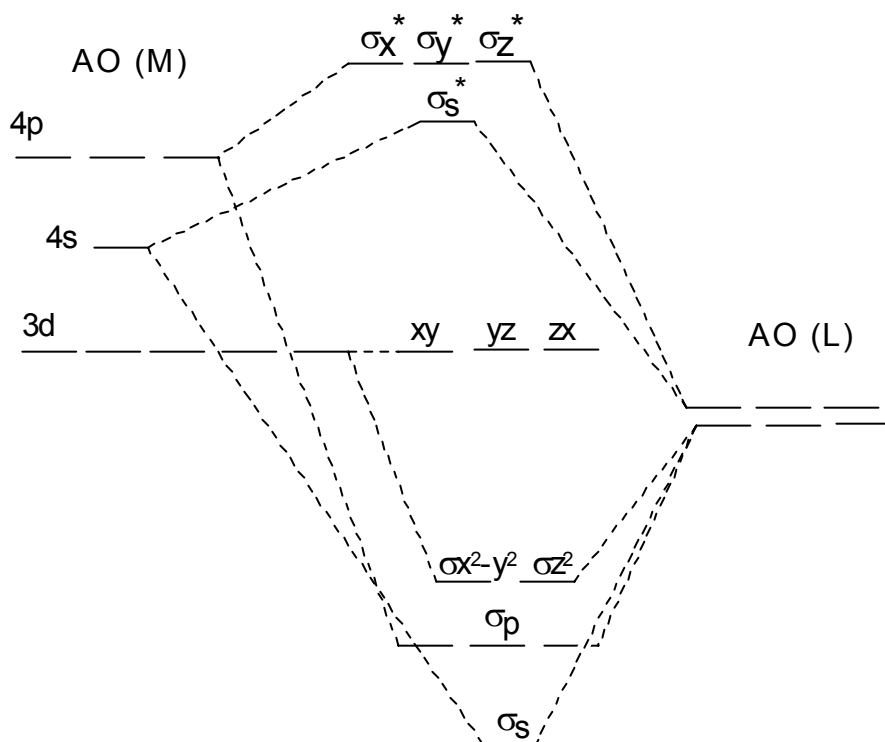


Рис.1. Схема молекулярных (граничных) орбиталей для октаэдрических комплексов (без  $\pi$ -связывания).

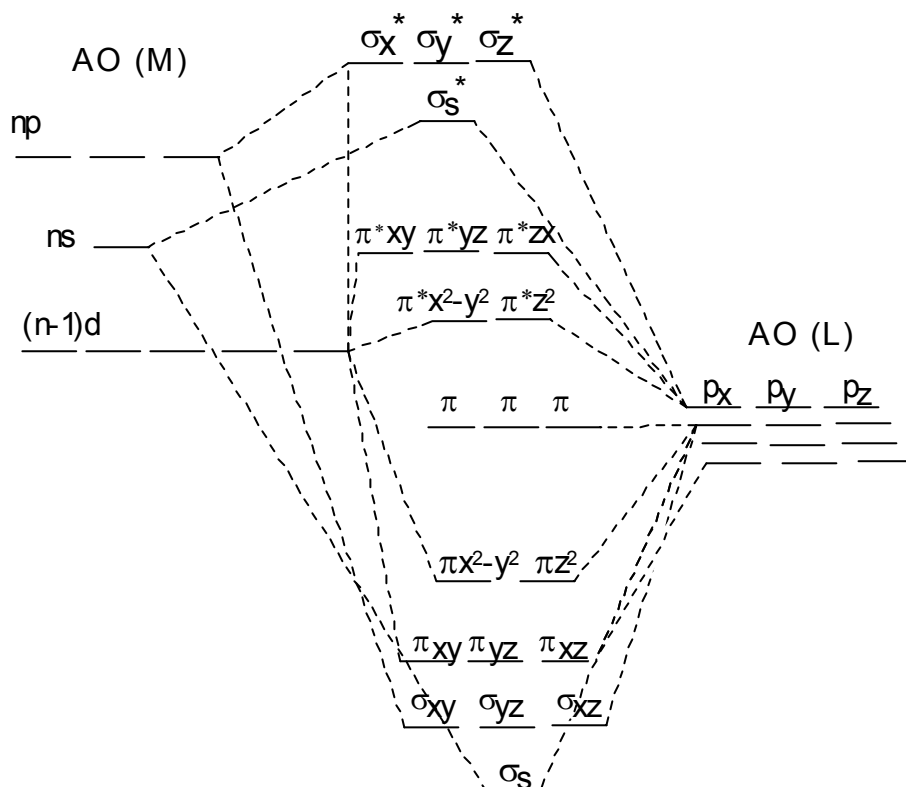


Рис.2. Схема молекулярных (граничных) орбиталей для тетраэдрических комплексов  $ML_4$  (с  $\pi$ -связыванием).

Полосы переноса заряда в тетраэдрических оксоанионах.

	Соединение	$\nu$ поглощения, $\text{см}^{-1}$	окраска
$d^0$	$\text{VO}_4^{3-}$	36 900	бесцветный
$d^0$	$\text{CrO}_4^{2-}$	26 800	желтый
$d^0$	$\text{MnO}_4^-$	18 700	фиолетовый
$d^1$	$\text{MnO}_4^{2-}$	14 000	зеленый
$d^0$	$\text{MoO}_4^{2-}$	43 200	бесцветный
$d^0$	$\text{WO}_4^{2-}$	50 300	бесцветный
$d^0$	$\text{TcO}_4^-$	34 600	бесцветный
$d^0$	$\text{ReO}_4^-$	43 700	бесцветный

Окрашенные пероксосоединения  $\text{O}_2^{2-}$  ( Ti(IV), V(V), Cr(VI) ), сульфосоли, сульфиды -  $\text{S}^{2-}$ .

### Реакционная способность комплексных соединений.

Параметры реакции обмена воды в  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ .

	$d^0$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
M	$\text{Sc}^{3+}$		$\text{V}^{3+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
$k, \text{сек}^{-1}$	$2 \cdot 10^7$		$1,2 \bullet$ $10^2$	$8,3 \bullet$ $10^9$	$3,1 \bullet$ $10^6$	$3 \bullet 10^6$	$2,5 \bullet$ $10^6$	$3,6 \bullet$ $10^4$	$7,4 \bullet$ $10^9$	$2 \bullet 10^7$
$\Delta H, \text{кДж/моль}$					8,1	8	11,5	12,3		
M		$\text{V}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$		$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$				$\text{Ga}^{3+}$
$k, \text{сек}^{-1}$		$3 \bullet 10^3$	$5 \bullet 10^{-7}$		$2,6 \bullet$ $10^3$	$\sim 10^3$				$2 \bullet 10^3$
$\Delta H, \text{кДж/моль}$			26,7							6,3
M						$\text{Rh}^{3+}$				$\text{In}^{3+}$
$k, \text{сек}^{-1}$						$4 \bullet 10^{-8}$				$2 \bullet 10^5$
$\Delta H, \text{кДж/моль}$						33				

### Реакции сольволиза.

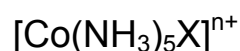


### 1. Влияние центрального атома:

M	$[M(NH_3)_5Cl]^{2+}$		цис- $[M(en)_2Cl_2]^+$		транс- $[M(en)_2Cl_2]^+$	
	$10^7k, c^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$10^7k, c^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$10^7k, c^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$
Co(III)	17	23	2500	22	320	27
Cr(III)	73	24	3300	21	220	23
Ru(III)	8,0	23	450	21	-	-
Rh(III)	0,6	24	10	-	0,9	25
Ir(III)	~0,001	-	-	-	0,005	29

Co(III) ( $d^6$ )~Cr(III) ( $d^3$ ) > Ru(III) ( $d^5$ ) > Rh(III) ( $d^6$ ) >> Ir(III) ( $d^6$ )

### 2. Природа уходящей группы:



X:  $HCO_3^- (1,6 \cdot 10^{-3}) >> NO_3^- (2,6 \cdot 10^{-5}) > I^- (8,3 \cdot 10^{-6}) \sim H_2O (6,6 \cdot 10^{-6}) \sim Br^- (6,3 \cdot 10^{-6})$   
 $> SCN^- (8 \cdot 10^{-7}) > F^- (8,6 \cdot 10^{-8}) > CH_3COO^- (1,6 \cdot 10^{-8}) > NCS^- (5 \cdot 10^{-10}) > NO_2^- >$   
 $NH_3 > OH^- > CN^- (k, c^{-1})$

$[Co(CN)_5X]^{3-} \quad F^- >> Cl^- > Br^- > SCN^-$

### 3. Влияние других лигандов комплекса.

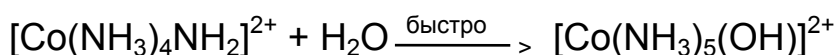
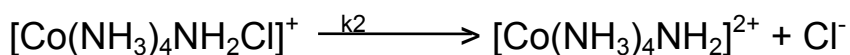
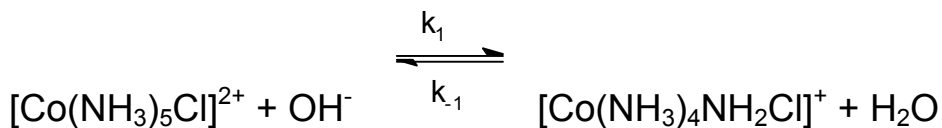
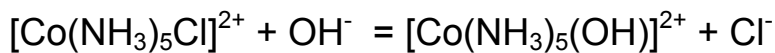
Константы скорости реакции аквафикации цис- и транс- $[Co(en)_2ACl]^{n+}$  ( $10^5k, c^{-1}$  25°).

A	цис-	транс-
OH	1200	160
Cl	24	3,5
Br	14	4,5
NCS	1,1	0,005
NH <sub>3</sub>	0,05	0,005
H <sub>2</sub> O	0,16	-
VN	-	8,2
N <sub>3</sub>	20	22
NO <sub>2</sub>	11	98

I тип. Скорость зависит от природы лиганда, но не чувствительна к по  
 $\pi$ -доноры ложению лиганда, относительно уходящей группы.

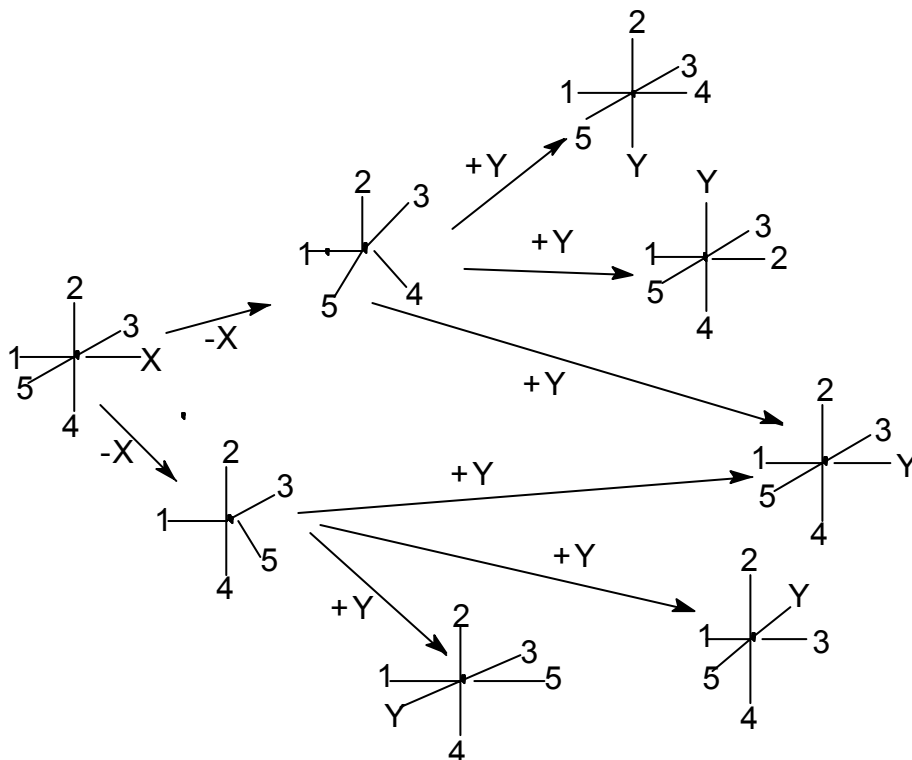
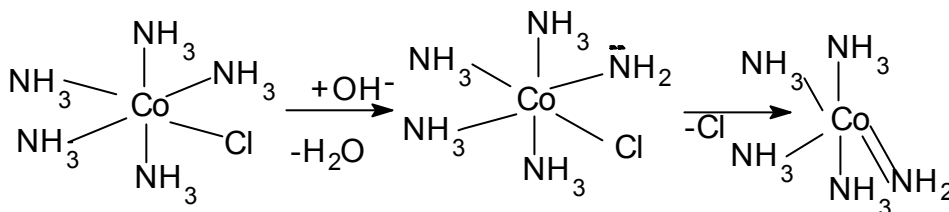
II тип. Скорость зависит от природы лиганда в транс-положении, но ма  
 $\pi$ -акцепторы ЛО ЗАВИСИТ ОТ ЦИС-ПОЛОЖЕНИЯ.

### Основной гидролиз.

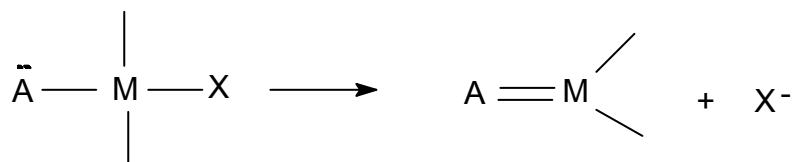


$$-d[\text{комп.}]/dt = k_2 K [\text{комп.}][\text{OH}^-]/(1 + K[\text{OH}^-])$$

$$\text{при } K[\text{OH}^-] \ll 1 \quad -dc/dt = K [\text{комп.}][\text{OH}^-]$$



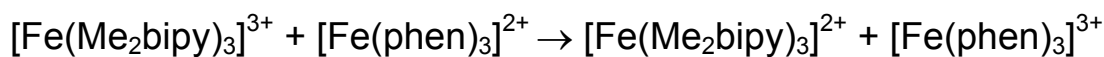
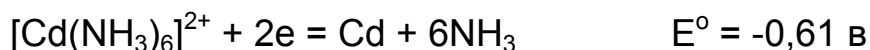
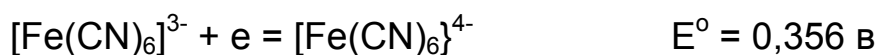
$\pi$ -донор (A)



Изменение конфигурации катионов транс-[CoL<sub>4</sub>AX]<sup>n+</sup> в реакции аквазации.

			Продукт реакции, %	
L <sub>4</sub>	A	X	цис-	транс-
NH <sub>3</sub>	Cl	Cl	55	45
en	OH	Cl	75	25
en	Cl	Cl	35	65
en	Br	Br	30	70
en	NCS	Br	45	55
en	CH <sub>3</sub> COO	Cl	75	25

### Окислительно-восстановительные реакции.



$$t = 25^{\circ}, k > 10^8 \text{ (моль/л)}^{-1} \bullet \text{с}^{-1}$$

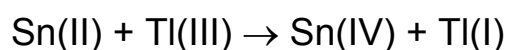
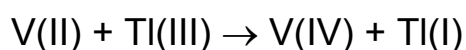
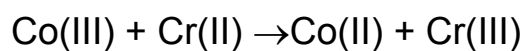
	Реагенты	электронная конфигурация	k <sub>2</sub> , (моль/л) <sup>-1</sup> •с <sup>-1</sup>
ΔG=0	[Fe(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> + [Fe(phen) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> t <sub>2g</sub> <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>
	[Os(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> + [Os(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> t <sub>2g</sub> <sup>5</sup>	5•10 <sup>4</sup>
	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> + [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> t <sub>2g</sub> <sup>5</sup>	7,4•10 <sup>2</sup>
	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> + [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> t <sub>2g</sub> <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup>
	[Co(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> + [Co(phen) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup> t <sub>2g</sub> <sup>5</sup>	1,1

$\Delta G \neq 0$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$10^8$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$3,8 \cdot 10^5$
	$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{RuCl}_6]^{3-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$2,5 \cdot 10^9$

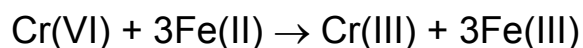
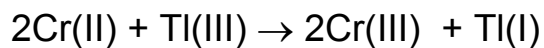
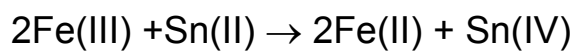
Мостиковая связь:  $M^I - L - M^{II}$ .

Комплиментарность реакций (red - ox).

комплиментарные:



некомплиментарные :



Катализ некомплиментарных реакций.

