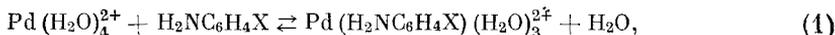


М. Н. ВАРГАФИК, Э. Д. ГЕРМАН, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ,  
академик Я. К. СЫРКИН

**КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
АКВАИОНА ПАЛЛАДИЯ(II) С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

С целью изучения реакционной способности комплексных соединений палладия(II) в реакциях замещения лигандов мы исследовали кинетику и равновесие комплексообразования иона тетрааквопалладия(II) с рядом близких по структуре незаряженных лигандов — производных анилина в водном растворе:



где X-*n*-OCH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *n*-CH<sub>3</sub>, H, *m*-Br, *m*-NO<sub>2</sub>, *n*-NO<sub>2</sub> при постоянной ионной силе раствора 2,0 M в интервале температур 5—35°.

При смешении растворов перхлората палладия (~10<sup>-4</sup> M) и анилина (~10<sup>-2</sup> M) в 2,0 M HClO<sub>4</sub> наблюдается возрастание во времени по экспоненциальному закону оптической плотности раствора, сопровождающееся появлением нового максимума поглощения при 290 мμ. Анализ зависимости равновесной оптической плотности от концентрации анилина указывает на то, что в комплекс входит одна молекула анилина, а константа устойчивости комплекса порядка 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>. При добавлении к раствору, в котором установилось равновесие, концентрированной HClO<sub>4</sub> оптическая плотность при 290 мμ понижается во времени по тому же экспоненциальному закону, что свидетельствует об обратимости комплексообразования. Аналогичные изменения оптической плотности в области 280—320 мμ наблюдаются и в случае других аминов данного ряда.

Высокие значения константы устойчивости позволяют изучать комплексообразование в сильно кислой среде, где ионы палладия(II) существуют только в аква-форме (1, 2), а равновесие ионизации аминов



сильно смещено вправо и концентрация основной формы амина находится в пределах 10<sup>-5</sup> — 10<sup>-8</sup> M при суммарном содержании ~10<sup>-2</sup> M амина в растворе. В этих условиях реакция (1) протекает со временем полупревращения 1—100 мин., и ее скорость можно измерять обычным спектрофотометрическим методом.

Кинетические опыты проводились в условиях нулевого порядка по амину, так как суммарная концентрация амина в 20—200 раз превышала концентрацию ионов палладия. Величина наблюдаемой константы скорости первого порядка *k*<sub>набл</sub> не зависит от начальной концентрации Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> при изменении ее в интервале 10<sup>-4</sup> — 10<sup>-3</sup> M, но возрастает при увеличении концентрации амина. Концентрацию основной формы амина вычисляли с учетом равновесия (2), пользуясь значениями р*K*<sub>a</sub> амина при данной температуре (3) и функции кислотности *H*<sub>0</sub> для водного раствора HClO<sub>4</sub> (4):

$$\lg \left( \frac{[\text{H}_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{X}]}{[\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}]} \right) = \text{p}K_a - H_0. \quad (3)$$

Линейный характер зависимости *k*<sub>набл</sub> от концентрации основной формы амина (рис. 1) подтверждает, что в реакции (1) принимает участие

одна молекула амина, так как зависимость  $k_{\text{набл}}$  от концентрации основной формы амина в условиях нулевого порядка по амину и  $\text{H}_2\text{O}$  удовлетворяет уравнению

$$k_{\text{набл}} = k_1[\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}] + k_{-1}, \quad (4)$$

где  $k_1$  — константа скорости реакции (1) в прямом, а  $k_{-1}$  — в обратном направлении. Константу устойчивости комплекса  $K_{\text{уст}}$  вычисляли как от-

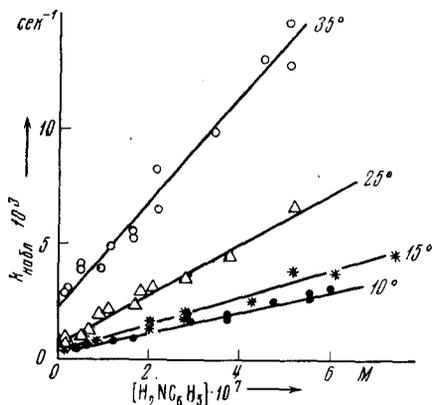


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости первого порядка  $k_{\text{набл}}$  от концентрации основной формы анилина

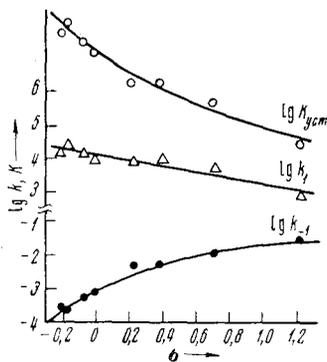


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма констант скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$  и константы равновесия  $K_{\text{уст}}$  реакции (1) от  $\sigma$ -констант Гамметта

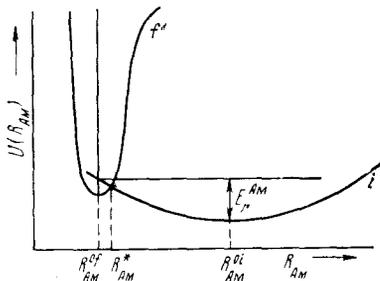


Рис. 3

Рис. 3. Сечение поверхности потенциальной энергии реакции (1) вдоль координаты, соответствующей движению входящей группы ( $R_{\text{AM}}$ ). Разность энергии между минимумами термов начального и конечного состояний отвечает теплотой реакции только вдоль указанной координаты; общая теплота реакции определяется положением минимумов многомерных термов

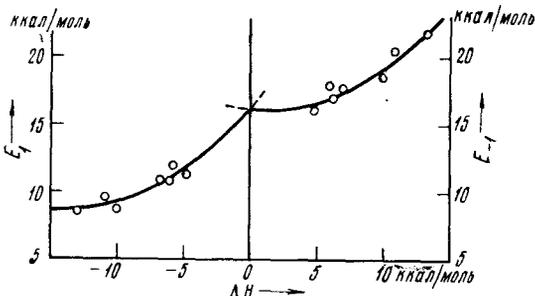


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость энергии активации реакции (1) в прямом и обратном направлениях от теплоты реакции. Кривые представляют собой графики функций (9) и (10), полученные обработкой опытных данных по методу наименьших квадратов

ношение  $k_1/k_{-1}$  (табл. 1). Значения  $K_{\text{уст}}$ , полученные этим методом, совпадают с величинами, найденными при анализе зависимости равновесной оптической плотности от концентрации амина.

Зависимость констант скорости прямой и обратной реакции (1) от температуры подчиняется уравнению Аррениуса для всего ряда аминов. Вычисленные значения энергии активации и теплоты реакции  $\Delta H = E_1 - E_{-1}$  приведены в табл. 1.

Значения  $k_1$  и  $K_{\text{уст}}$  возрастают с увеличением основности амина или электронодонорной способности заместителя в бензольном кольце, а величина  $k_{-1}$  в этом ряду уменьшается. Однако корреляция  $\rho$  близка к ли-

нейной лишь для  $k_1$ , а для  $k_{-1}$  и  $K_{уст}$  нелинейна (рис. 2). Данные табл. 1 показывают также, что изученная реакционная серия не является изотропной.

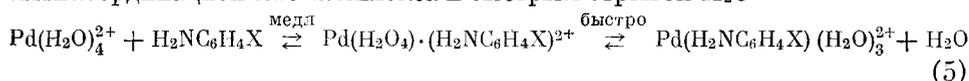
В настоящее время трудно дать четкое физическое обоснование корреляции свободных энергий для реакции рассматриваемого типа. Современная квантовомеханическая теория кинетики химических реакций в полярных средах (3) позволяет дать интерпретацию соотношения между

Т а б л и ц а 1

Значение X в $H_2NC_6H_4X$	$k_1$ (25°) $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_{-1}$ (25°) $\text{сек}^{-1}$	$K_{уст}$ (25°) $M^{-1}$	$E_1$ , ккал/моль	$E_{-1}$ , ккал/моль	$\Delta H =$ $E_1 - E_{-1}$ , ккал/моль	$\Delta S^{298}$ , э. е.
<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	$1,8 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^7$	11,9	17,8	-5,9	+16
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^7$	11,2	16,0	-4,8	+18
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	$2,3 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^8$	10,8	17,6	-6,8	+14
H	$1,1 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^7$	10,8	16,9	-6,1	+12
<i>m</i> -Br	$9,8 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^6$	8,5	18,5	-10,0	-5
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	$5,7 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^5$	9,6	20,4	-10,8	-10
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	$9,8 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^4$	8,5	21,7	-13,2	-23

энергией активации и теплотой реакции даже при отсутствии детальных сведений о форме поверхности потенциальной энергии. Характер такого соотношения зависит от механизма реакции. Рассмотрим три наиболее вероятных варианта механизма реакции (4):

1. Ассоциативный типа А (6) или  $S_N2_{lim}$  (7) с медленным образованием пятикоординационного комплекса и быстрым отрывом H<sub>2</sub>O



2. Ассоциативный механизм того же типа с быстрой первой и медленной второй стадией.

3. Синхронный обменный механизм типа  $I_a$  (6) или  $S_N2$  (7).

Оба варианта ассоциативного механизма описываются однотипной кинетической схемой, если в первом случае рассматривать реакцию в обратном, а во втором — в прямом направлении. При этом из условия стационарности по промежуточному продукту следует, что медленная стадия обратима в незначительной степени.

Общими для всех указанных вариантов механизма являются следующие особенности: 1) все участвующие в реакции степени свободы движения ядер являются классическими; 2) в ходе реакции происходит перераспределение зарядов, которое приводит к реорганизации растворителя около реагирующих частиц; при этом характерные частоты флуктуации поляризации остаются практически неизменными; 3) характерная частота, соответствующая связи металл — уходящая группа, резко понижается — от 300—500 см<sup>-1</sup> в комплексе до 1—10 см<sup>-1</sup> в растворителе; характерная частота, соответствующая движению входящей группы, резко возрастает.

При синхронном механизме в переходном состоянии резко изменяются частоты обеих групп — как входящей, так и уходящей. При этом связь металла с уходящей группой почти не растянута, а входящая группа находится на малом расстоянии от металла, почти совпадающем с конечным по этой координате (рис. 3). Вклад в энергию активации прямой реакции за счет уходящей группы равен нулю, а вклад от входящей группы равен  $E_r^{AM}$ . Аналогично для обратной реакции вклад в энергию активации от движения амина равен нулю, но появляется вклад  $E_r^{H_2O}$ , обусловленный движением молекулы H<sub>2</sub>O. Согласно квантовой теории (8), при синхронном механизме энергия активации реакции в прямом направлении выражается следующим образом:

$$E_1 = E_r^{AM} + (E_S + \Delta H - E_r^{AM} + E_r^{H_2O})^2 / 4E_S, \quad (6)$$

где  $E_s$  — энергия реорганизации растворителя. Второе слагаемое в (6) представляет собой вклад в энергию активации, обусловленный реорганизацией растворителя. Соотношение (6) остается справедливым и в том случае, когда в ходе реакции происходит некоторая реорганизация замещаемых групп, если соответствующие характерные частоты не претерпевают резкого изменения. При этом  $E_s$  включает также энергию реорганизации этих групп.

При двухстадийном механизме в медленной стадии происходит резкое изменение частоты только для одной из групп — либо уходящей, либо входящей. Наблюдаемая энергия активации равна сумме энергии активации медленной стадии и теплоты предшествующего равновесия. В первом варианте механизма энергия активации реакции (1) в обратном направлении выражается следующим образом:

$$E_{-1} = \Delta H' + (E_s + \Delta H'' + E_r^{AM})^2/4E_s, \quad (7)$$

где  $\Delta H'$  — теплота присоединения  $H_2O$  к иону аминотриаквапалладия, а  $\Delta H''$  — теплота стадии отрыва амина. При втором варианте ассоциативного механизма энергия активации реакции (1) в прямом направлении выразится следующим образом:

$$E_1 = \Delta H'' + (E_s + \Delta H' + E_r^{H_2O})^2/4E_s. \quad (8)$$

Как видно из формул (6) — (8), во всех трех вариантах механизма зависимость энергии активации реакции (1) от теплоты реакции выражается уравнением параболы. Обработка экспериментальных данных по зависимости энергии активации от теплоты реакции (рис. 4) по методу наименьших квадратов приводит к уравнениям этого вида:

$$E_1 = 8,5 + (0,195\Delta H + 2,75)^2 \text{ ккал/моль}, \quad (9)$$

$$E_{-1} = 16,1 + (0,195\Delta H - 0,181)^2 \text{ ккал/моль}. \quad (10)$$

При помощи численных значений коэффициентов в уравнениях (9) и (10) можно определить параметры, входящие в уравнения (6) — (8). При этом оказывается, что в случае обоих вариантов ассоциативного механизма стадия быстрого образования пятикоординационного промежуточного комплекса должна быть эндотермичной: для первого варианта (уравнение (7))  $\Delta H' = +8,5$  и для второго варианта (уравнение (8))  $\Delta H'' = +16,1$  ккал/моль. Отсюда следует, что энергия активации медленной стадии находится в пределах 0—3,4 ккал/моль (1-й вариант) или 0—5,6 ккал/моль (2-й вариант) и должна быть значительно ниже (соответственно на 8,5 или на 16,1 ккал/моль) энергии активации предполагаемой быстрой стадии. Кроме того, один из параметров, входящих в уравнения (7) или (8),  $E_s$ ,  $E_r^{AM}$  или  $E_r^{H_2O}$  должен быть отрицательным, что физически абсурдно.

Вместе с тем, уравнение (6) согласуется с уравнением (9) при физически разумных численных значениях параметров:  $E_s = +6,6$ ,  $E_r^{AM} = +8,5$  и  $E_r^{H_2O} = +16,1$  ккал/моль. Таким образом, с точки зрения квантовой теории кинетики в полярных средах (3) единственным механизмом, согласующимся с экспериментальными данными, следует считать синхронный обменный механизм типа  $I_a$  или  $S_N2$ .

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 V 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. И. Набиванец, Л. В. Калабина, ЖНХ, 15, 1595 (1970). <sup>2</sup> R. M. Izatt, D. Eatough, J. J. Christensen, J. Chem. Soc., A, 1967, 1301. <sup>3</sup> A. J. Biggs, J. Chem. Soc., 1961, 1572. <sup>4</sup> M. A. Paul, F. A. Long, Chem. Rev., 57, 1 (1957). <sup>5</sup> Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, в сборн. Итоги науки. Электрoхимия, 1967, М., 1969. <sup>6</sup> К. Лэнгфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, М., 1969. <sup>7</sup> Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, М., 1971. <sup>8</sup> R. R. Dogonadze, Z. D. Urushadze, J. Electroanal. Chem., 32, 235 (1971).