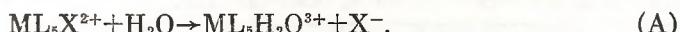


Э. Д. ГЕРМАН, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССОВ
ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 25 XII 1973)

В последнее время появился ряд работ (¹⁻⁵), посвященных экспериментальному исследованию влияния давления на скорость процессов замещения лигандов в октаэдрических комплексах металлов



При этом было показано, что для $X \neq H_2O$ и $M = Co, Cr$ скорость реакций акватации нелинейным образом зависит от давления P

$$\ln k_p = \ln k_0 + BP + CP^2,$$
 (1)

где k_0 — значение константы скорости при атмосферном давлении, а B и C — эмпирические константы (P — увеличение давления по отношению к атмосферному, т. е. $P = p - 1$). Константы B и C связаны с объемом активации при нулевом избыточном давлении ΔV_0^\neq и с коэффициентом сжимаемости активации $\Delta\beta^\neq$

$$B = \left(\frac{d \ln k_p}{dP} \right)_{p=0} = - \frac{\Delta V_0^\neq}{kT},$$
 (2)

$$C = \frac{1}{2} \frac{d^2 \ln k_p}{dP^2} = - \frac{d(\Delta V^\neq)}{2dP}.$$
 (3)

В связи с разработкой теории кинетики реакций замещения лигандов в координационной сфере комплексов металлов (⁶) представляет интерес провести теоретическое рассмотрение данного вопроса.

Согласно квантовой теории кинетики химических реакций в полярных средах (⁷), константа скорости реакции (A), протекающей по обменному механизму (I), может быть записана в виде

$$k_p = \frac{kT}{h} \exp \left\{ \ln \left(\alpha \frac{\hbar \omega_i}{kT} v_i \right) - \left[E_{aq} + \frac{(E_s + \Delta J_p + E_x - E_{aq})^2}{4E_s} \right] / kT \right\} = \\ = \frac{kT}{h} \exp \left\{ - \frac{\Delta G^\neq}{kT} \right\},$$
 (4)

где ω_i — эффективная частота флюктуаций всей классической подсистемы (т. е. растворителя и других классических степеней свободы, вдоль которых происходит переход) для начального состояния i , v_i — реакционный объем, E_s — энергия реорганизации растворителя, E_{aq} и E_x — вклады в энергию активации вдоль координат входящих и уходящих групп, U_c — энергия кулоновского взаимодействия для продуктов реакции. Величина ΔJ_p , представляющая разность минимальных значений на термах конечного f и начального состояний при постоянном внешнем давлении P , равна

$$\Delta J_p = \Delta J_g + P \Delta V = \Delta G - kT \ln \frac{\omega_i}{\omega_f},$$
 (5)

где ΔG — изменение свободной энергии реакции (A) при постоянном давлении P , ΔV — изменение молярного объема системы в процессе реакции (A).

Разложим выражение (4) в ряд по степеням P до квадратичных членов, введя следующие обозначения:

$$\gamma_0 = \frac{\partial}{\partial P} (1/\varepsilon_0), \quad (6a)$$

$$\gamma_s = \frac{\partial}{\partial P} (1/\varepsilon_s), \quad (6b)$$

$$E_s = Q_s (1/\varepsilon_0 - 1/\varepsilon_s), \quad (7)$$

где ε_0 и ε_s — оптическая и статическая диэлектрические проницаемости (запись энергии реорганизации растворителя в форме (7) соответствует использованию для вычисления этой величины модели металлических сфер (⁸), в которой фактор Q_s учитывает геометрические характеристики реагирующих частиц). Рассмотрим теперь зависимость от давления всех параметров, входящих в (4). В соответствии с оценками Стрэнкса (⁹), при давлениях, обычно используемых в экспериментах, комплексный ион можно считать практически несжимаемым по сравнению с массой растворителя. Указанное обстоятельство означает, что при дифференцировании E_s по давлению величину Q_s следует считать константой. Вследствие эффекта электрострикции молекулы растворителя (воды) второй координационной сферы находятся под давлением ~ 30 кбар (⁹). Соответственно сжимаемость второй координационной сферы в условиях экспериментов незначительна по сравнению с сжимаемостью всего объема растворителя. В связи с этим влиянием давления на параметры активации E_{aq} и E_x , отвечающие вхождению в комплекс из второй сферы молекулы растворителя при прямом процессе и иона X^- при обратном, можно пренебречь. По этой же причине можно полагать не зависящими от давления трансмиссионный коэффициент κ (если $\kappa=1$, это утверждение является строгим) и реакционный объем v_i . Зависимость ω_i от давления можно не принимать во внимание, если вклад от этого эффекта в ΔV_0^* мал по сравнению с полной величиной объема активации, т. е. если $kT |d \ln \omega / dP| \ll |\Delta V_0^*|$. При давлениях $P \leq 3-5$ кбар (обычно применяемые в экспериментах) это соотношение соответствует условию $|d \ln \omega / d \ln P| \ll 1$, которое, как показывают оценки, выполняется для рассматриваемых реакций. Дифференцирование (4) в указанном приближении с учетом (6a), (6b) и (7) приводит к следующему выражению для ΔV_0^* :

$$\Delta V_0^* = \alpha (1-\alpha) (\gamma_0 - \gamma_s) Q_s + \alpha (U_c' + \Delta V). \quad (8)$$

В формуле (8) через α обозначен фактор симметрии * при $P=0$, который равен

$$\alpha = \frac{1}{2} + (\Delta J_0 + U_c + E_x - E_{aq}) / 2E_s = \frac{1}{2} + \left(\Delta G_0 - kT \ln \frac{\omega_i}{\omega_f} + U_c + E_x - E_{aq} \right) / 2E_s, \quad (9)$$

где ΔG_0 представляет значение ΔG при $P=0$. Выражение (8) является корреляционным соотношением между ΔV_0^* и объемом реакции ΔV для реакционной серии (когда параметры Q_s , U_c , E_x , E_{aq} и ω можно считать мало меняющимися) и может быть сопоставлено с экспериментом. Как следует из (8), корреляция между константами скоростей ΔV_0^* и ΔV аналогична

* Выражение для фактора симметрии в виде (9) соответствует определению α_P при произвольном давлении как производной $\alpha_P = \partial(\Delta G^*) / \partial(\Delta J_P)$. Можно показать, что в сравнительно небольшом интервале ΔG введенный таким образом фактор α_P совпадает с экспериментально наблюдаемым фактором $\alpha_P = \partial(\Delta G^*) / \partial(\Delta G) = -\partial(\Delta H^*) / \partial(\Delta H)$.

корреляции между константами скоростей и равновесия (с тем же фактором α).

Второй член разложения (4) по степеням P равен

$$\Delta\beta^\neq = [\alpha(1-\alpha)(\gamma_0' - \gamma_s') + \alpha'(1-2\alpha)(\gamma_0 - \gamma_s)]Q_s + \alpha'(U_c + \Delta V) + \alpha(U_c'' + \Delta\beta), \quad (10)$$

где

$$\alpha' = 1/2E_s [U_c' + (1-2\alpha)(\gamma_0 - \gamma_s)Q_s] + \Delta V/2E_s, \quad (11)$$

а $\Delta\beta = \partial^2(\Delta G)/\partial P^2$ — коэффициент сжимаемости реакции. Согласно (10), при постоянных значениях параметров системы между коэффициентами сжимаемости реакции и активации также имеется корреляция, характеризуемая фактором α .

Для сопоставления теоретических выражений (8) и (10) с экспериментом следует задаться явным видом для U_c . В растворах небольших концентраций можно пренебречь эффектом дебаевского экранирования, представив U_c для продуктов реакции в виде $U_c = Z_{ML_5X} \cdot Z_x / R\epsilon_s = Q_c / \epsilon_s$. При этом $U_c' = Q_c \gamma_s$ и $U_c'' = Q_c \gamma_s'$. Величина $\Delta\beta$, необходимая для расчетов коэффициента сжимаемости активации ($\Delta\beta^\neq$), может быть измерена экспериментально. Приближенно для теоретической оценки $\Delta\beta$ можно воспользоваться борновской моделью. С этой целью запишем ΔG как

$$\Delta G = \Delta E + \Delta G^s = \Delta E + \Delta G_{ML_5H_2O}^s + \Delta G_x^s - \Delta G_{H_2O}^s - \Delta G_{ML_5X}^s, \quad (12)$$

где ΔE — разность внутренних энергий ML_5H_2O и ML_5X , а ΔG^s — свободная энергия сolvатации участвующих в реакции молекул. В рамках модели Борна свободная энергия сolvатации равна

$$\Delta G^s = [(Z_{ML_5H_2O}^2 - Z_{ML_5X}^2) / 2r_k + Z_x^2 / 2r_x] / \epsilon_s - \Delta G_{H_2O}^s, \quad (13)$$

(r_k и r_x — радиусы комплекса и иона X^-). Пренебрегая сжимаемостью комплекса по сравнению с сжимаемостью среды ⁽⁹⁾, а также весьма малым вкладом в ΔG^s от сolvатации нейтральной молекулы H_2O находим, что

$$\Delta V = [(Z_{ML_5H_2O}^2 - Z_{ML_5X}^2) / 2r_k + Z_x^2] \gamma_s = Q_B \gamma_s, \quad (14)$$

$$\Delta\beta = Q_B \gamma_s'.$$

Поскольку, как хорошо известно, вычисление энергий сolvатации по Борну дает завышенные значения, то расчет $\Delta\beta$ в рамках этой модели позво-

Таблица 1

Объем активации и коэффициент сжимаемости активации для реакций замещения $ML_5X^{2+} + H_2O \rightarrow ML_5H_2O^{3+} + X^-$

ML ₅	X	ΔV , см ³ ·мол ⁻¹	ΔV_0^\neq , см ³ ·мол ⁻¹ :		$10^3\Delta\beta^\neq$, см ³ ·мол ⁻¹ ·бар ⁻¹		Источник
			эксп.	теор.	эксп.	теор.	
Cr(NH ₃) ₅	Cl	-8,4	-10,6 ± 0,3	-10,1	1,04 ± 0,19	1,5	(5)
	Br	-7,2	-9,9 ± 0,3	-9,5	1,04 ± 0,14	1,36	
	J	-6,0	-9,2 ± 0,2	-8,9	0,96 ± 0,13	1,24	(3)
	H ₂ O	0	-5,8 ± 0,2		0 ± 0,3		
	Cl	-11,6	-9,9 ± 0,5	-10,0	2,1 ± 0,2	1,82	(4)
	Br	-10,8	-0,7 ± 0,2	-9,3	2,0 ± 0,2	1,73	
	NO ₃	-7,2	-5,9 ± 0,4	-6,0	1,0 ± 0,2	1,13	»
	NCS	-	-4,0 ± 1,0	-	-	-	
	H ₂ O	0	1,2 ± 0,1		0 ± 0,1		»

ляет получить лишь качественно правильный результат. Однако, если известно экспериментальное значение ΔV , выражение (14) можно использовать для нахождения Q_b при расчетах сжимаемости $\Delta\beta$. При этом

$$\Delta\beta = (\gamma_s/\gamma_{s'}) \Delta V. \quad (15)$$

Результаты вычислений ΔV_0^\neq и $\Delta\beta^\neq$ по формулам (8), (10) и (15) приведены вместе с экспериментальными данными в табл. 1. При вычислении параметров активации для амминокомплексов хрома фактор α можно принять на основании анализа корреляций между константами скоростей и равновесия (¹⁰, ¹¹) равным $\sim 0,5$. В случае реакций замещения в комплексах $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}$ фактор α близок к единице (¹²) ($\alpha \sim 0,9 \pm 0,1$). Приведенные в табл. 1 теоретические значения ΔV_0^\neq и $\Delta\beta^\neq$ для амминокомплексов кобальта получены при $\alpha=0,9$. Согласно результатам работы (⁶), величина E_s и расстояние R приняты равными соответственно ~ 40 ккал/моль и $\sim 7 \text{ \AA}$. Значения констант γ_0 , γ_s и их производных заимствованы из работ (¹³, ¹⁴).

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. R. Carey, W. E. Jones, T. W. Swaddle, Inorg. Chem., v. 10, 1566 (1971).
² D. R. Stranks, T. W. Swaddle, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 2783 (1971). ³ T. W. Swaddle, D. R. Stranks, ibid, v. 94, 8357 (1972). ⁴ W. E. Jones, L. R. Carey, T. W. Swaddle, Canad. J. Chem., v. 50, 2739 (1972). ⁵ G. Gustalla, T. W. Swaddle, Canad. J. Chem., v. 51, 821 (1973). ⁶ E. D. German, R. R. Dogonadze, J. Res. Inst. Catal. Hokk. Univ., v. 20, 34 (1972); J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 34, 3915 (1972). ⁷ P. P. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки и техники, физическая химия, Кинетика, т. 2, 1973. ⁸ R. A. Marcus, J. Chem. Phys., v. 24, 966 (1956). ⁹ D. R. Stranks, Pure and Appl. Chem., v. 33, 527 (1973). ¹⁰ N. Duffy, J. Earley, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 272 (1967). ¹¹ S. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 32, 945 (1954). ¹² К. Лэнгфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, М., 1969. ¹³ S. D. Hamann, Physico-Chemical Effects of Pressure, London, 1957. ¹⁴ B. W. Owen, R. C. Miller et al., J. Phys. Chem., v. 65, 2065 (1961).