

Р. К. МАЗИТОВ

**О ВРЕМЕНАХ ЖИЗНИ ЛИГАНДОВ В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСОВ  
В РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком И. В. Тананавым 26 III 1973)

Частицы в жидкости при своем поступательном движении преодолевают потенциальные барьеры. Попадание некоторой частицы в потенциальную яму, возникшую из-за ее притяжения к другой частице, означает их связывание в комплекс. Время пребывания  $\tau$  частицы в каком-либо положении в жидкости, в том числе и в составе комплекса, описывается соотношением <sup>(1)</sup>

$$\frac{1}{\tau} = \nu = \nu_0 e^{-E/hT} P, \quad (1)$$

где  $\nu$  — частота перескока через потенциальный барьер с энергией  $E$ ,  $P$  — вероятность того, что частица, обладающая энергией большей или равной  $E$ , преодолеет потенциальный барьер,  $\nu_0$  — частота подходов частицы к потенциальному барьеру, равная частоте колебаний частицы в потенциальной яме, если частица может совершать перескоки в любом направлении от точки равновесия, и равная половине от частоты колебаний частицы в потенциальной яме, в случае комплекса, разрушение которого связано с движением частицы (лиганда) от центра.

О. Я. Самойлов <sup>(2)</sup>, изучая водные растворы электролитов, показал, что время пребывания молекул воды в первой оболочке гидратного комплекса определяется не полной энергией взаимодействия между молекулой воды и центральным ионом  $W$ , а только изменением энергии взаимодействия на

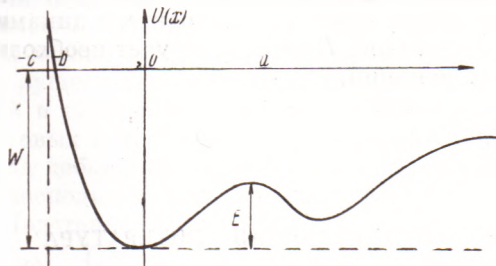


Рис. 1

малых расстояниях от частиц. Поэтому величина  $E$  оказывается меньше  $W$  (рис. 1), что обуславливает лабильность молекул воды в гидратных оболочках ионов. Можно это представление распространить и не только на гидратные комплексы. Из (1) следует, что при увеличении  $E$  уменьшается  $\nu$ . При этом считается, что  $\nu_0$  остается постоянным, или меняется <sup>(3)</sup>, но не столь сильно, чтобы это изменение стало доминирующим фактором в поведении  $\nu$  в зависимости от  $E$ .

Цель настоящей заметки состоит в том, чтобы показать, что существует такая область значений  $E$ , в которой рост  $E$  не только не обуславливает

уменьшение частоты перескоков через барьер (величины  $\nu$ ), но и вызывает увеличение  $\nu$ .

Воспользуемся для описания движения двух притягивающихся частиц в жидкости моделью одномерного гармонического осциллятора. Тогда их потенциал взаимодействия в некоторых пределах ( $-b < x < a$ ) можно представить параболой

$$U(x) = \chi x^2/2, \quad (2)$$

где  $\chi$  — силовая константа связи между двумя частицами в комплексе (между центральным ионом и лигандом, координаты которых в равновесии

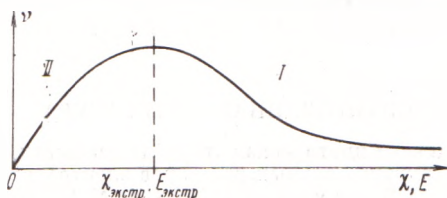


Рис. 2

на рис. 1 соответственно равны  $-c$  и  $0$ ) и частота подхода лиганда к барьеру  $\nu_0$  равна

$$\nu_0 = \frac{1}{2} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\chi}{\mu}}, \quad (3)$$

здесь  $\mu$  — приведенная масса,  $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ ;  $m_1$  и  $m_2$  — массы взаимодействующих частиц. Пренебрегая отклонением от параболичности в окрестностях точки  $a$  будем считать, что

$$E \cong U(a) = \chi a^2/2. \quad (4)$$

Подстановка (3) и (4) в (1) дает

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\chi}{\mu}} e^{-\chi a^2/2kT}. \quad (5)$$

Или, если выразить  $\chi$  через  $E$  с помощью (4), то

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2E}{\mu a^2}} e^{-E/kT}. \quad (6)$$

Графически зависимость  $\nu(\chi)$  или  $\nu(E)$  представлена на рис. 2.

Существенным в кривой на рис. 2 является наличие экстремума. Весь диапазон изменений значений  $\chi$  или  $E$  можно разбить на две области  $I$  и  $II$ . В области  $I$  с ростом силовой константы связи между лигандом и ядром комплекса или высоты барьера  $E$ , число перескоков через барьер уменьшается, т. е. время пребывания лиганда в комплексе растет. Такая ситуация обычно встречается. В области  $II$  с ростом  $\chi$  или  $E$ ,  $\nu$  растет, т. е. время пребывания лиганда в комплексе уменьшается. Итак, зависимости  $\nu(\chi)$  или  $\nu(E)$  в областях  $I$  и  $II$  противоположны. Здесь предполагается постоянство  $a$  и  $\rho$  при изменении  $\chi$ .

Экстремальные значения  $\chi$  и  $E$  оказываются равны:  $\chi_{\text{экстр}} = kT/a^2$ ,  $E_{\text{экстр}} = kT/2$ . При  $T = 300^\circ \text{K}$  такая энергия соответствует частотам колебаний осциллятора  $\sim 110 \text{ см}^{-1}$ ; т. е. при комнатных температурах среди лигандов, с частотами колебаний до  $110 \text{ см}^{-1}$ , будут дольше жить в составе комплекса те, у которых меньше частота колебаний. Для лигандов, с частотами колебаний большими  $110 \text{ см}^{-1}$ , эта связь противоположная.

Частоты колебаний  $\sim 110 \text{ см}^{-1}$  и меньше характерны для галогенидов рубидия и цезия, а также для иодида и бромиды калия, например, для  $\text{CsJ}$

$\nu_0 = 62 \text{ см}^{-1}$  (<sup>4</sup>). Уменьшение времени жизни лиганда в комплексах платины при росте энергии связи лиганда с ядром комплекса наблюдали Гринберг и Никольская (<sup>5</sup>). Тот факт, что энергия кванта колебаний осцилляторов в области II оказывается сравнима и даже меньше средней тепловой энергии одной степени свободы, не является свидетельством отсутствия таких осцилляторов в жидкости. Существование осцилляторов в области II определяется временем колебательной релаксации.

Автор искренне благодарен О. Я. Самойлову за полезные обсуждения и ценные советы.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
17 XI 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд. АН СССР, 1945.  
<sup>2</sup> О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, 1957. <sup>3</sup> О. Я. Самойлов, ЖСХ, 1, № 1 (1960). <sup>4</sup> M. N. Sharma, J. Chem. Phys., 52, 3846 (1970). <sup>5</sup> А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, ЖПХ, 24, 893 (1951).