

### Задача 11-1

#### Изомерные комплексы молибдена

Карбонильные комплексы переходных металлов и их производные представляют большой интерес с точки зрения органического катализа. Один из таких комплексов – **X** – был синтезирован из гексакарбонила молибдена посредством нескольких последовательных реакций замещения.

1. а) Установите формулу комплекса, если известно, что:

- комплекс – мооядерный,
- массовая доля молибдена равна 21.6%,
- в комплексе – лиганды только двух типов: CO и  $\text{PR}_3$ , где R – алкил,
- комплекс имеет пространственные изомеры.

б) Укажите валентность и степень окисления металла в комплексе **X**.

2. Сколько пространственных изомеров есть у данного комплекса? Какой из них самый устойчивый? Кратко объясните.

3. Менее устойчивый изомер, **X**<sub>1</sub>, получили по реакции замещения в кипящем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 40 °С. Навеску **X**<sub>1</sub> растворили в гептане, нагрели раствор до 65 °С и выдерживали его при этой температуре в течение 4 ч, при этом **X**<sub>1</sub> превращался в более устойчивый изомер **X**<sub>2</sub>. За ходом реакции следили, измеряя оптическую плотность раствора, *D*, на определенной длине волны, при которой поглощает только **X**<sub>1</sub>. Результаты представлены в таблице.

<i>t</i> , ч	0	1	2	3	4
<i>D</i>	0.87	0.28	0.17	0.15	0.15

а) Рассчитайте константу равновесия реакции **X**<sub>1</sub> = **X**<sub>2</sub>.

б) Оцените энтальпию реакции изомеризации, используя средние значения энергии связи:

$$E(\text{Mo}-\text{CO}) = 150 \text{ кДж/моль}, E(\text{Mo}-\text{PR}_3) = 100 \text{ кДж/моль}.$$

4. Опыт, описанный в п. 3, повторили с той же навеской **X**<sub>1</sub>, но при 80 °С. Как изменятся показания оптической плотности раствора через 1 ч и 4 ч по сравнению с первым опытом? Поставьте знаки >, < или = в соотношения

$$D(1 \text{ ч}, 80 \text{ °С}) \quad 0.28$$

$$D(4 \text{ ч}, 80 \text{ °С}) \quad 0.15$$

Кратко объясните (ответ без объяснения не оценивается).

5. Какой фактор – энтальпийный, энтропийный или и тот, и другой – определяет(ют) бóльшую устойчивость изомера **X**<sub>2</sub>? Объясните.

*Дополнительная информация.*

$$D \sim C \text{ (} C \text{ – молярная концентрация вещества в растворе)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

### Решение задачи 11-1 (автор: Ерёмин В.В.)

1. а) Общая формула комплекса  $\text{Mo}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{6-n}$ , где  $n = 2, 3$  или  $4$ , так как имеются пространственные изомеры.

Молярная масса комплекса:  $M(\text{X}) = 96 / 0.216 = 444$  г/моль.

$n = 2$ ,  $M(\text{R}) = (444 - 96 - 2 \cdot 28 - 4 \cdot 31) / 12 = 14$  – не подходит

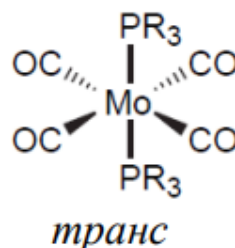
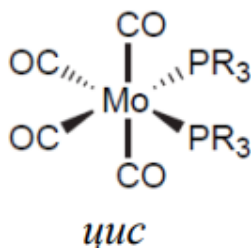
$n = 3$ ,  $M(\text{R}) = (444 - 96 - 3 \cdot 28 - 3 \cdot 31) / 9 = 19$  – не подходит

$n = 4$ ,  $M(\text{R}) = (444 - 96 - 4 \cdot 28 - 2 \cdot 31) / 6 = 29$  –  $\text{C}_2\text{H}_5$

Формула комплекса –  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2$ .

б) Валентность  $\text{MO}$  – VI, степень окисления – 0, так как лиганды – нейтральные частицы.

2. Октаэдрические комплексы типа  $\text{MX}_4\text{Y}_2$  имеют *цис-транс*-изомеры, но не имеют оптических:



*Транс*-изомер более устойчив из-за меньшего отталкивания объемных лигандов  $\text{PEt}_3$ .

3. а) Начальная концентрация  $\text{X}_1$ :  $C_0(\text{X}_1) = \text{const} \cdot 0.87$ ,

равновесная концентрация  $\text{X}_1$ :  $[\text{X}_1] = \text{const} \cdot 0.15$ ,

равновесная концентрация  $\text{X}_2$ :  $[\text{X}_2] = C_0(\text{X}_1) - [\text{X}_1] = \text{const} \cdot 0.72$ .

$$K = \frac{[\text{X}_2]}{[\text{X}_1]} = \frac{C_0(\text{X}_1) - [\text{X}_1]}{[\text{X}_1]} = \frac{0.87 - 0.15}{0.15} = 4.8$$

б) Число и тип связей в результате изомеризации не меняются, поэтому энтальпия реакции близка к 0.

4. При нагревании равновесие устанавливается быстрее, поэтому концентрация  $\text{X}_1$  при  $80^\circ\text{C}$  меньше, чем при  $65^\circ\text{C}$ :

$$D(1 \text{ ч}, 80^\circ\text{C}) < 0.28$$

При нулевой энтальпии реакции константа равновесия не зависит от температуры:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

поэтому равновесные концентрации не изменятся:

$$D(4 \text{ ч}, 80^\circ\text{C}) = 0.15$$

5. Раз энтальпия реакции равна 0, устойчивость определяется только энтропийным фактором.

**Ответ.**

1. а)  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2$ . б) Валентность VI, с.о. 0.
2. Два изомера. *Транс*-изомер устойчивее.
3. а)  $K = 4.8$ . б)  $\Delta H^\circ \approx 0$ .
4.  $D(1 \text{ ч})$  уменьшится,  $D(4 \text{ ч})$  не изменится.
5. Энтропийный.

**Система оценивания:**

<b>1</b>	молярная масса – 1 балл правильная формула – 2 балла валентность и с.о. по 0,5 балла – 1 балл	<b>4 балла</b>
<b>2</b>	число изомеров – 1 балл устойчивый изомер с объяснением – 1 балл (без объяснения – 0)	<b>2 балла</b>
<b>3</b>	выражение для константы равновесия – 1 балл правильное значение $K$ – 2 балла Оценка энтальпии (расчет или качественное обоснование) – 2 балла	<b>5 баллов</b>
<b>4</b>	правильный знак $D(1 \text{ ч}, 80^\circ\text{C})$ с объяснением – 1.5 балла правильный знак $D(4 \text{ ч}, 80^\circ\text{C})$ с объяснением – 1.5 балла (любой ответ без объяснения – 0)	<b>3 балла</b>
<b>5</b>	Роль энтропии. (без объяснения – 0)	<b>1 балл</b>
		<b>ИТОГО 15 баллов</b>