

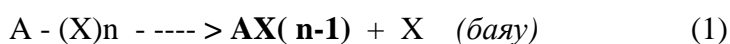
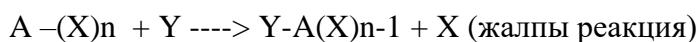
Лекция 4 Орынбасу реакциясының жалпы механизмі. Реакциялардың кинетикасы және механизмі

Орынбасу реакцияларының кинетикасы

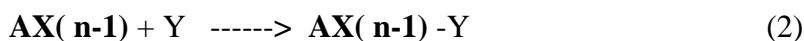
1 сценарий

- Ескі байланыстың бұзылуы жаңа байланыстың түзілуінен бұрын болады

Жалпы



A – координациялық саны кіші аралық өнім (n-1)



$V = k_1 [AX]$ бірінші ретті реакция

S_N1 (lim) мономолекулалық нуклеофильді орынбасу реакциясы (егер аралық өнім байқалса) (Ингольд);

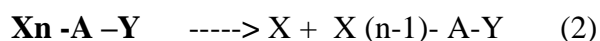
D – Диссоциативті механизм (Грей)

2 сценарий

Жаңа байланыстың түзілуі ескі байланыстың бұзылуына дейін



жоғары координациялық саны бар аралық өнім (n+1)



$V = k_1 [AX] [Y]$ екінші ретті реакция

A – Ассоциативті механизм (Грей)

S_N2 (lim) (Ингольд) екі молекулалық нуклеофильді орынбасу реакциясы

3 сценарий

Ескі байланыстың бұзылуы мен жаңа байланыстың түзілуі бір уақытта жүреді.

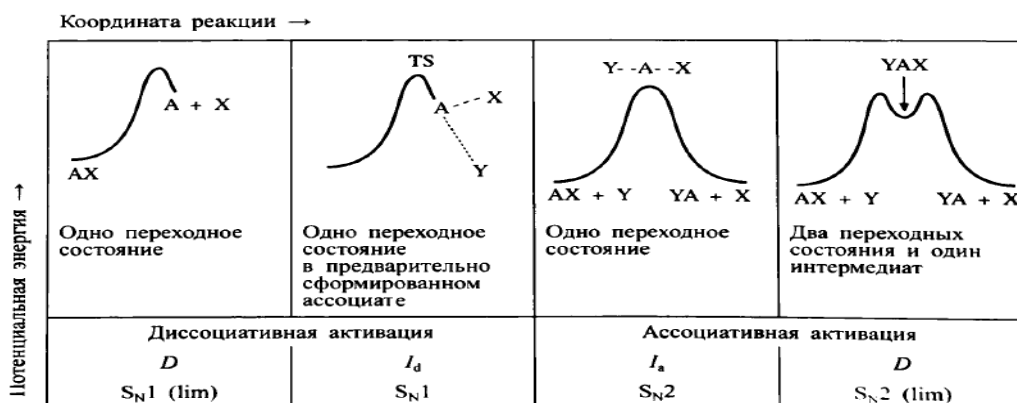
Егер жылдамдық заңы $V = k_1 [AX]$ болса, бірінші ретті реакция механизмі S_N1 , немесе J_D деп аталады;

Диссоциативті алмасу механизмі (**Id**). Тұрақты аралық өнім байқалмайды.

S_N2 немесе J_A Егер жылдамдық заңы $V = k_1 [AX] [Y]$ болса, екінші ретті реакция механизмі деп аталады.

Ассоциативті алмасу механизмі (Ia). Тұрақты аралық өнім байқалмайды.

Алмасу механизмі мен Грей-Ингольд номенклатурасына сәйкес оның энергетикалық профілі арасындағы байланыс



Взаимосвязь между механизмом замещения и его энергетическим профилем согласно номенклатуре Лэнгфорда–Грея и Хьюза–Ингольда.

Октаэдрлік кешендердегі орынбасу реакциялары

- Механизм тұрғысынан ең кең зерттелген бейорганикалық реакциялар. Бастапқыда сулы ерітінділердегі классикалық координациялық кешендер үшін зерттелді.
- Зерттеу іргелі мәнге ие және бірқатар маңызды бақылаулар мен нәтижелер алынған.

Орынбасу жылдамдығына әсер ететін факторлар

1. Кіруші топтың рөлі
2. Шығушы топтың рөлі
3. Кешендегі басқа лигандтардың табиғаты
4. Металл Орталықтың Әсері

Октаэдрлік кешендерді зерттеудің екі тәсілі

Лабилді кешендерді зерттеу

- Зерттеу әдісі келесідей: белгілі бір тепе-теңдік жүйесі алынады, онда ығысу жүзеге асырылады, содан кейін тепе-теңдік күйіне оралу процесі зерттеледі.
- Тепе-теңдікті ығыстыру тәсілдері: тоқталған ағын әдісі; температуралық секіру; (бір реттік ауытқу), сондай-ақ мерзімді ауытқу әдістері, мысалы, ЯМР, УД сіңіру
- Әдістің кемшілігі: жүйеде тепе-теңдік болатын жағдайларға толығымен тәуелділік және реакция процесінде өзгертін заттың табиғатын дұрыс бақылау мүмкіндігі жоқ.

Салыстырмалы түрде инертті кешендерді зерттеу

- Мұндай кешендер аз, бірақ мұндай кешендерді қолдана отырып, реакциялық орталықтың тікелей лигандты айналасын өзгертуге болады, ал кешендегі басқа

лигандтардың табиғаты мен позицияларының реакция кинетикасына әсері реакция механизмін тереңірек зерттеуге мүмкіндік береді.

- Сонымен қатар, әрекеттесуші заттар конфигурацияның өзгеруі туралы егжей-тегжейлі ақпарат алуға мүмкіндік беретін "белгіні" алып жүруі мүмкін

Ерітілген металл иондарының кинетикасы және реакция механизмі

- ЯМР әдісінің көмегімен металл ионының айналасын қоршаған молекулалардың санын ғана анықтап қоймай, сондай ақ олардың координациялық қабатта болған уақытын анықтауға болады.
- Реакциялардың алуан түрлілігіне және жылдамдық константаларының әртүрлі мәндеріне қарамастан, реакциялардың бір жалпы механизмі пайда болады.
- Қарапайым түрде кешеннің түзілуі екі релаксация процестерімен сипатталады.

Семинар 4. Әртүрлі факторлардың SN1, SN2 механизмдері және жұқа механизмдер арқылы ауыстыру реакциясының жылдамдығы мен механизміне әсері

Инертті кешендердегі орын басу реакциясының жылдамдығы мен механизміне әртүрлі факторлардың әсері.

Жаттығу (ұжымдық түрде талқыланады)

SN1 және SN2 процестерінің жылдамдығына зарядтың, орталық ионның және лигандтардың мөлшерінің өзгеруінің әсерін болжау:

1. металдардың тотығу дәрежесінің жоғарылауы;
2. металл ионының радиусының ұлғаюы
3. кіретін лигандтың теріс зарядының артуы;
4. кіріс лигандының көлемін ұлғайту
5. кететін лигандтың теріс зарядының артуы;
6. шығатын лигандтың мөлшерін ұлғайту;
7. Басқа лигандтардың теріс зарядының артуы;
8. басқа лигандтардың көлемін ұлғайту