

Лекция 2 тема Реакции замещения в координационных соединениях

Типы неорганических реакций могут быть связаны с:

- Реакциями замещения – количественное изменение в координационной сфере центрального иона;
- Окислительно-восстановительными реакциям – изменение степени окисления центрального иона.
- Изменениями структуры лигандов

Октаэдрическая структура соединений, наиболее распространенная в неорганической химии и особенно среди координационных соединений и которая хорошо развита работами Вернера, известная как теория строения комплексных соединений. Это теория хорошо объясняет многие физические свойства такие как магнитные свойства, цветность соединений, строение т.д.

В связи с этим мы будем рассматривать механизм реакций замещения в октаэдрических комплексах.

Теория кристаллического поля дает представление о расщеплении пятикратно-вырожденных d орбиталей в октаэдрическом поле создаваемом лигандами. В результате расщепления получаются трехкратно вырожденные и двукратно вырожденные d орбитали. Разность в энергиях, образующихся двух уровней называется энергией расщепления. В свете этой теории надо вспомнить такие фундаментальные понятия как:

- энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП);
- энергия активации кристаллическим полем (ЭАКП).

Рассмотрим каким образом проводится расчет этих параметров.

Реакции замещения связаны с разрывом старой и образованием новой связи. Разрыв связи происходит либо гетеролитически, с образованием ионов, либо гомолитически с образованием радикалов.

Эти процессы тесным образом связаны с кинетикой процесса. Кинетика является ключом к пониманию механизма реакции замещения.

Типы реакций замещения и типы разрыва связей. Образование и разрыв связей.

В зависимости от того какой процесс предпочтителен различают такие механизмы (Номенклатура Ингольда и Грея):

диссоциативный, если скорость реакции подчиняется закону скорости первого порядка и при этом промежуточное соединение идентифицировано (SN1 lim) или диссоциативный механизм;

ассоциативный, если реакция подчиняется закону скорости второго порядка и промежуточное соединение идентифицировано (SN2lim) или Д или ассоциативный механизм.

Возможны тонкие механизмы, которые обозначаются как J_A и J_D , называемые механизмами взаимного обмена.

Кинетика реакции замещения и энергетический профиль различных механизмов рассмотрены на рисунках слайда.