

#### Лекция 4 Тема Общий механизм реакции замещения

Комплексы с координационным числом шесть и октаэдрической геометрией наиболее часто встречаются в координационной химии, что объясняется расположением лигандов вокруг сферического иона металла (особенно для  $d^3$  и  $d^6$ ). Октаэдр может быть искажен либо тетрагонально ( $d^4$ ,  $d^9$  из-за эффекта Яна-Теллера) либо сторону образования тригональной призмы (в комплексах, содержащих лиганды с бидентантными атомами кислорода или серы)

Эта геометрия встречается в широком интервале степеней окисления, для различных электронных конфигураций и комплексов с разными типами связей, поэтому можно ожидать существование разнообразных способов активации. Оказалось, что в основном реакция образования комплексов происходит по типичному механизму взаимного обмена  $I_d$ , которую можно считать типичной для механизма замещения в координационном октаэдре.

Считалось, что доминирует  $I_d$  механизм, но позже было установлено, что и ассоциативная активация имеет место в том случае, если геометрия допускает такие переходные состояния (пространственная возможность координации семи лигандов вокруг центрального иона)

Мы будем рассматривать простейшие случаи реакции октаэдрических комплексов: реакции замещения в инертных комплексах ( $d^6$ ) и реакции обмена с растворителем.

В реакциях обмена с растворителем механизма по кинетическому уравнению почти невозможно растворитель выступает одновременно и нуклеофилом и средой. В этом случае эффективным инструментом выявления механизма реакции обмена является измерение объема активации.

Что такое объем активации? Как вычисляют такой параметр реакции?

Почему изменение объема активации является эффективным методом определения механизма реакции замещения?