

Лекция 9 Реакция замещения координационной воды (реакция анации)

Содержание Понятие химической частицы в растворе: гидратированный ион, внешнесферный комплекс, внутрисферный комплекс, ионная пара. Существует непрерывный переход между внешнесферным комплексом и полностью разделенными ионами

Замещение в сольватокатионе одной и более молекул воды растворителя на лиганды – очень распространенная и важная реакция. Метод остановленной струи позволил изучить кинетику этих реакций. (подходящая временная шкала протекания реакций)

Образование комплекса согласно механизму Эйгена-Уилкинса характеризуется двумя процессами релаксации.

- *Первая ступень:* - процесс скорость которой определяется диффузией, период релаксации $10^{-8} - 10^{-10}$ с. Она зависит от зарядов, участвующих в процессе переноса частиц и от природы растворителя (если не ограничиваться лишь водными растворами) т.е. образование внешнесферного комплекса по механизму взаимного обмена, т.е. $SN1 (Id)$
- *Вторая ступень* более медленная, скорость ее почти не зависит от природы и концентрации лиганда, но чрезвычайно чувствительна к природе иона металла и растворителя. Истинно-диссоциативный механизм с образованием 5- координированного интермедиата $SN1 (lim) (D)$

Происходит предворительная ассоциация реагентов при быстром устанавливаемом равновесии, вслед за которой происходит скоростьопределяющая стадия замещения лиганда растворителя входящим лигандом.

Упражнение: Составьте кинетическое уравнение для реакции диссоциативной анации ..Как изменится уравнение, если необходимо будет учесть диссоциацию продукта $R_5MX \xrightarrow{-k_2} R_5M + X$?