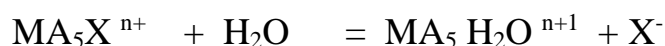


Лекция 6 Тема... Кислотный гидролиз, Выявление механизма кислотного гидролиза

Основные сведения получены при изучении Co(III) (Cr(III), Rh (III)), Ru(III) и Ir(III)) d⁶

Скорость реакции замещения этих комплексов медленная, и механизмы реакции могут быть исследованы простыми кинетическими методами. Рассматривая инертные комплексы, удобно систематизировать обсуждение механизмов в зависимости от типа изучаемой реакции.

Кислотный гидролиз и его механизм



- Установлено, что кинетика соответствует реакции первого порядка
pH 0-2 ; $V = k [\text{комплекс}]$

Первый порядок не дает сведений о механизме, т.к.

$[H_2O] = 55 \text{ моль/л}$ не меняется и много больше $[\text{комплекс}]$

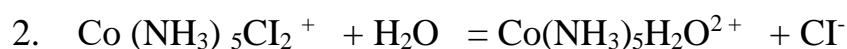
Для выяснения механизма реакции были проведены дополнительные эксперименты

Для выявления механизма изучены следующие факторы:

Влияние заряда комплекса.



$$Q = 2 \quad k = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$$



$$Q = 1 \quad k = 1800 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$$

- Удаление отрицательного заряда из комплекса тем более трудно, чем выше получившийся в результате этого заряд комплекса.

Это прямое указание на существенную роль разрывающейся связи.

Влияние размера лиганда

- Скорость гидролиза увеличивается при увеличении размера лиганда. Это свидетельство диссоциативного механизма.
- Увеличивая размер лиганда- наблюдателя мы уменьшаем доступ H₂O к центральному иону.
- Увеличение размера лиганда будет способствовать реализации диссоциативного механизма, при котором координационное число уменьшается до 5 и они размещаются более свободно и пространственные напряжения будут сняты.

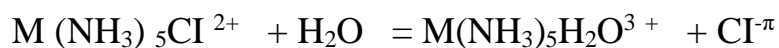
Влияние природы уходящей группы

- Зависимость скорости реакции от природы уходящей группы свидетельствует о механизме S_N1 . Каждый раз разрывается новая связь. При S_N2 механизме скорость определялась бы образованием Co - H₂O связи и не зависела бы от природы уходящей группы.
- Кроме того на S_N1 указывает зависимость lgk от lg K равновесия (принцип линейности свободных энергий)

Все данные указывают на диссоциативный механизм реакции кислотного гидролиза.

Влияние природы центрального иона

1. Триада d⁶ Co(III), Rh(III) и Ir (III) демонстрируют уменьшение лабильности и повышение инертности.



$$k = 10^7 \text{ с}^{-1} \quad 17 \text{ (Co(III))} \quad 0,6 \text{ (Rh(III))} \quad 0,001 \text{ (Ir(III))}$$

ЭАКП = октаэдр – квад.пирамида = 4 Dq

- Dq для второго ряда на 50% больше, чем для первого Dq(II) = 1,5 Dq(I); а для третьего ряда Dq(III) = 2,0 Dq(I); т.е. происходит повышение энергии активации кристаллическим полем за счет более сильного расщепления.