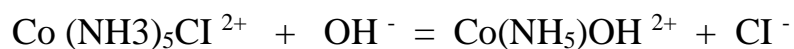


Лекция 8 Реакции замещения катализируемые основаниями

Широко изучены реакции аммиачных комплексов Co(III) с гидроксидом в аммиачной среде.



$$V = k [\text{комплекс}] [\text{OH}^-]$$

Подчиняется закону реакции второго порядка, был постулирован SN2 (A) механизм

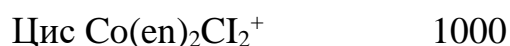
Экспериментально было установлено:

- Скорость основного гидролиза больше скорости кислотного гидролиза на несколько порядков (см. таблицу ниже)

Наблюдается зависимость от природы уходящей группы.

- С увеличением размера уходящего лиганда (при одинаковом заряде) связь ослабевает, что способствует SN1 (D) механизму.
- Если механизм SN2 (A), то скорость не должна зависеть от природы уходящей группы, скорость должна определяться образованием связи Co – OH.

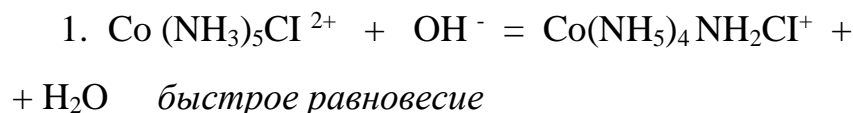
Влияние положительного заряда комплекса



С уменьшением положительного заряда скорость возрастает. Это свидетельствует о SN1 механизме

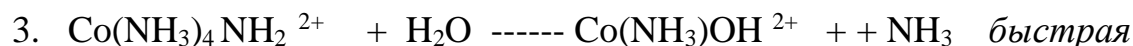
- ***Почему выполняется закон скорости второго порядка?***

Предложен альтернативный механизм:



Гидроксид ион выполняет роль основания и оттягивает протон из аминного основания

Далее депротонированный комплекс медленно распадается



Альтернативный механизм замещения, катализируемое основанием. Механизм $SN1 CB$ или $D cb$ (conjugate base). Гидроксид ион выполняет роль основания и оттягивает протон из аминного основания и далее депротонированный комплекс медленно распадается. Это дает объяснение второму порядку реакции замещения.

Сфера распространения основного гидролиза ограничивается аминными комплексами $Co(III)$, $Rh(III)$ и их аналогов.