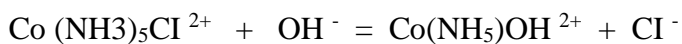


## Лекция 7. Негіздік гидролиз

Кобальттың (III) амиакты кешендерінің реакциялары

**Co (III). Негіздермен катализденетін орынбасу реакциялары (негіздік гидролиз)**



$$V = k[\text{кешен}][\text{OH}^-]$$

- Екінші ретті реакция заңына бағынады, SN2 (A) механизмімен постулаттанған.

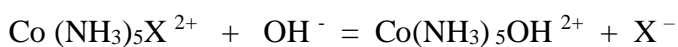
*Эксперименттік түрде анықталған:*

Негіздік гидролиз жылдамдығы қышқылдық гидролиз жылдамдығынан бірнеше есе үлкен (төмендегі кестені қараңыз)

**Кететін топтің абиғатының әсері**

Сравнение констант скорости основного гидролиза ( $k_{\text{OH}}$ ) и гидратации ( $k_{\text{гидр}}$ ) комплексов Co(III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$  при 25 °C

X	$k_{\text{OH}}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_{\text{гидр}}$ , с <sup>-1</sup>
NH <sub>3</sub>	$7.1 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-12}$
O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$1.0 \times 10^{-5}$	$9.8 \times 10^{-9}$
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$3.0 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-9}$
MeCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$9.6 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-8}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4.9 \times 10^{-2}$	$8.9 \times 10^{-7}$
Cl <sup>-</sup>	$2.3 \times 10^{-1}$	$1.8 \times 10^{-6}$
Br <sup>-</sup>	1.4	$3.9 \times 10^{-6}$
Me <sub>2</sub> SO	5.4	$2.2 \times 10^{-5}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.5	$2.7 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$5.5 \times 10^1$	$2.0 \times 10^{-4}$
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$2.7 \times 10^2$	$6.3 \times 10^{-4}$
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$>10^4$	$2.7 \times 10^{-2}$



Зависимость константы скорости реакции гидратации  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$  от природы уходящей группы X

X	$k_{\text{гидр}} \times 10^7, \text{c}^{-1}$	X	$k_{\text{гидр}} \times 10^7, \text{c}^{-1}$	X	$k_{\text{гидр}} \times 10^7, \text{c}^{-1}$
$\text{ClO}_4^-$	810 000	$\text{Me}_2\text{SO}$	180	$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	1.7
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	270 000	$\text{I}^-$	83	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	0.27
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	6300	$\text{H}_2\text{O}$	59	$\text{NO}_2^-$	0.12
$\text{ReO}_4^-$	3120	$\text{Br}^-$	39	$\text{HCO}_2^-$	0.026
$(\text{MeO})_3\text{PO}$	2500	$\text{Cl}^-$	18	$\text{N}_3^-$	0.021
$\text{MeSO}_3^-$	2000	$\text{HCONMe}_2$	15	$\text{NCS}^-$	0.0037
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	510	$\text{SO}_4^{2-}$	8.9	$\text{PO}_4^{3-}$	0.0033
$\text{NO}_3^-$	240	$\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$	5.8	$\text{NH}_3$	0.000 058

## Семинар 7. Реакция жылдамдығына әртүрлі факторлардың әсері. Шығатын топтың әсері, Кешеннің оң зарядының әсері

Берілген кестелердегі үлгілерді реттеңіз:

### Кететін топтың табиғатының әсері

*Кететін топтың табиғатына тәуелділік бар.*

Кететін лиганд мөлшерінің өсуімен (бірдей зарядпен) байланыс әлсірейді, бұл SN1 (D) механизміне ықпал етеді.

Егер SN2 (a) механизмі болса, онда жылдамдық кететін топтың табиғатына тәуелді болмауы керек, жылдамдық Co – OH байланысының түзілуімен анықталуы керек.

### Кешеннің оң зарядының әсері

Цис  $\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}^{2+}$       54

Цис  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$       1000

Оң зарядтың кемуінен жылдамдық артады. Бұл SN1 механизмін көрсетеді

- *Неліктен екінші ретті жылдамдық Заңы орындалады?*