

## Лекция 5 Комплексы Co (III). Особенности кинетики реакций замещения в октаэдре

Данные по константам скоростей гидратации комплексов можно разделить на несколько групп в зависимости от влияющих факторов

Природа входящей группы

Скорость замещения не слишком сильно зависит от концентрации входящей группы.

- *Тонкий механизм Id предпочтителен.*

Кинетика реакции указывает на *диссоциативный механизм*.

*Роль растворителя*

Растворитель как правило присутствует в большом избытке по сравнению с реагирующими веществами, и если является потенциальным лигандом, то может управлять всеми процессами замещения.

Скорости обмена воды

Обмен молекулами растворителя между первой и второй координационными сферами иона металла в водном или неводном растворе имеет фундаментальное значение для образования комплексов и регулирования реакционной способности металла в биологических системах.

Реакция не включает никаких химических изменений, поэтому изменение свободной энергии Гиббса,  $\Delta G^\circ$ , будет равно нулю.

Таким образом, системы не дают возможности получить механистическую информацию об изменениях в природе или концентрации входящей группы, уходящей группы, или о стереохимических изменениях или распределении продуктов.

*Однако реакции имеют то преимущество, что они распространяются почти на все элементы периодической таблицы, и в этом контексте значения объемов активации становятся наиболее полезным диагностическим инструментом при определении механизма.*

Ассоциативный процесс связан с увеличением константы скорости с давлением и с *отрицательным значением  $\Delta V^\ddagger$* . Наоборот, диссоциативный процесс предполагает уменьшение с давлением и *положительное значение  $\Delta V^\ddagger$* .

Упражнение (коллективно обсуждается)

Предсказать влияние изменения заряда, размера центрального иона и лигандов на скорость  $S_N1$  и  $S_N2$  процессов:

1. повышение степени окисления металлов;
2. увеличение радиуса иона металла»
3. увеличение отрицательного заряда входящего лиганда;
4. увеличение размера входящего лиганда
5. увеличение отрицательного заряда уходящего лиганда;
6. увеличение размера уходящего лиганда;
7. Увеличение отрицательного заряда других лигандов;
8. увеличение размера других лигандов