

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ:
КОНСПЕКТ В ФОРМУЛАХ, ГРАФИКАХ, ОПРЕДЕЛЕНИЯХ**

2. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

2.1. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

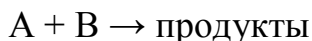
2.1.1. Основные положения

Учение о кинетике и механизме химических реакций с участием неорганических веществ наряду с учением о строении атомов, молекул и конденсированных фаз, периодическим законом, теорией химической связи лежит в основе теории неорганической химии.

Скорость v элементарного химического процесса в конденсированной фазе определяется как изменение активности одного из реагирующих веществ (a_i) в единицу времени (t).

$$v_i = \frac{da_i}{dt}$$

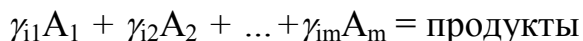
Согласно закону действующих масс скорость реакции на каждой отдельной стадии пропорциональна концентрациям участвующих в реакции веществ. Так, для реакции



скорость выражается соотношением:

$$\frac{-dA}{dt} = \frac{-dB}{dt} = k[A][B].$$

Если уравнение j -ого элементарного акта реакции имеет вид:



где A_1, A_2, \dots, A_m – реагирующие вещества, $\gamma_{i1}, \gamma_{i2}, \dots, \gamma_{im}$ – стехиометрические коэффициенты, то скорость его равна:

$$v_j = k_j \prod_i a_i^{\gamma_{ij}} = k_j a_1^{\gamma_{1j}} a_2^{\gamma_{2j}} \dots a_m^{\gamma_{mj}}$$

где a_i – активность вещества A_i , k_j – константа скорости.

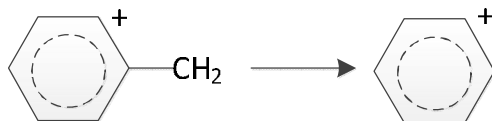
В таком случае молекулярность реакции, равную общему числу молекул, участвующих в реакции, может быть найдена как:

$$\text{молекулярность реакции} = \sum_{i=1}^m \gamma_{ij}$$

В мономолекулярной реакции (или стадии химического процесса) участвует только одна молекула, в которой может происходить либо перегруппировка либо распад на части.

Пример

Мономолекулярная перегруппировка бензельного иона в тропилиевый может быть описана уравнением:



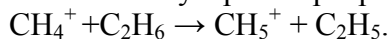
Дифференциальное кинетическое уравнение в данном случае имеет следующий вид:

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+]}{dt} = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+].$$

В ходе *бимолекулярной* реакции (стадии) должно, очевидно, произойти столкновение двух частиц, прежде чем произойдет превращение.

Пример

Экспериментально доказанное бимолекулярное превращение:



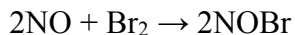
Дифференциальное кинетическое уравнение для такого процесса:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{CH}_4^+][\text{C}_2\text{H}_6].$$

Очень редко обнаруживаются *тримолекулярные* химические превращения.

Пример

Можно предположить, что реакция:

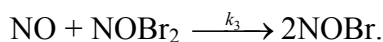
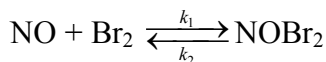


Является тримолекулярной:

В таком случае экспериментальное кинетическое уравнение должно иметь вид:

$$\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2].$$

Однако в реальности реакция протекает через последовательность бимолекулярных стадий:



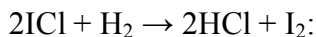
Дифференциальное кинетическое уравнение:

$$\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2] = k[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2].$$

Порядок реакции соответствует показателю степени концентрационного члена в дифференциальном кинетическом уравнении.

Пример

Для реакции:



скорость выражается дифференциальным уравнением:

$$\text{скорость} = \text{const}[\text{ICl}][\text{H}_2] = -\frac{d[\text{ICl}]}{dt} = -2\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Реакция имеет общий второй порядок, первый порядок по хлористому йоду и первый порядок по водороду.

Простейшее *кинетическое уравнение первого порядка*:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}].$$

Если скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка, то это позволяет предположить (но не доказывает), что скорость определяющая стадия имеет вид:



Если a – начальная концентрация вещества А (при $t = 0$), x – количество А, прореагировавшего к моменту времени t , то

$$[\text{A}] = a - x.$$

И, следовательно,

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) = \frac{dx}{dt}.$$

В интегральном виде:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

Кинетическое уравнение второго порядка

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2 \quad \text{или} \quad -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2 = \frac{dx}{dt}.$$

Интегральное уравнение может быть представлено в виде:

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad \text{или} \quad \frac{1}{t} = a^2 k \left(\frac{1}{x} \right) - ak$$

Такое уравнение указывает на следующую скорость определяющую стадию:

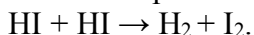


Пример

Примером реакции типа



кинетика которой подчиняется уравнению второго порядка может служить процесс:



Другая форма кинетического уравнения второго порядка:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B],$$

что соответствует следующей скорости определяющей стадии:

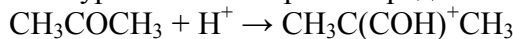


Пример

Примером реакции типа



кинетика которой подчиняется уравнению второго порядка может служить процесс:



Для суммарной реакции



Получаем

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)(b-nx).$$

В интегральном виде:

$$\frac{1}{na-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-nx)} = kt = \frac{1}{na-b} \ln \frac{b[A]}{a[B]}$$

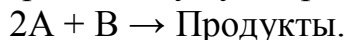
при $na \neq b$ (если $na = b$, то уравнение становится неопределенным).

Кинетическое уравнение третьего порядка:

$$-d[A]/dt = k[A]^2[B],$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-2x)^2(b-x) = \frac{dx}{dt},$$

что соответствует стехиометрическому суммарному уравнению



В реальных условиях химический процесс обычно реализуется при помощи нескольких *параллельно или последовательно протекающих элементарных актов*. В таком случае скорость всего химического процесса может быть найдена согласно выражению:

$$V = \sum_{i=1}^n v_i.$$

Если протекают *обратные реакции*, то их скорости с учетом знака также должны быть внесены в сумму. Если процесс многоступенчатый и нет параллельных реакций, то общая скорость реакции определяется скоростью самой медленной стадии.

Скорость химической реакции зависит не только от концентрации реагирующих веществ, но и от температуры. При кинетическом исследовании принято поддерживать постоянными все переменные, кроме одной, влияние изменения которой изучают. Во многих случаях зависимость

константы скорости от температуры может быть выражена в виде (*уравнение Аррениуса*):

$$k = Ae^{-\Delta E_{\text{акт}}/RT}$$

Типичные *экспериментальные методы* изучения скорости реакции – это химический анализ, УФ-, видимая- и ЯМР спектроскопии, эксперименты в ударных трубах, изменение показателя преломления, давления и плотности.

Механизм гомогенной реакции – это природа, количество и последовательность элементарных актов и промежуточных стадий, через которые протекает химический процесс. Механизм указывает временной и пространственный путь реакции и объясняет экспериментально установленные кинетические и другие закономерности. Описание механизма реакции имеет, как правило, дедуктивный характер.

Для объяснения механизмов гомогенного химического взаимодействия обычно используют две теоретические модели: *теорию эффективных столкновений* (предусматривает соударение реагирующих частиц, константа скорости реакции при этом является мерой частоты и эффективности соударений) и *теорию переходного состояния* (при взаимодействии двух молекул в начале образует активированный комплекс (переходное состояние – рис. 1), который затем разлагается с образованием конечных продуктов).

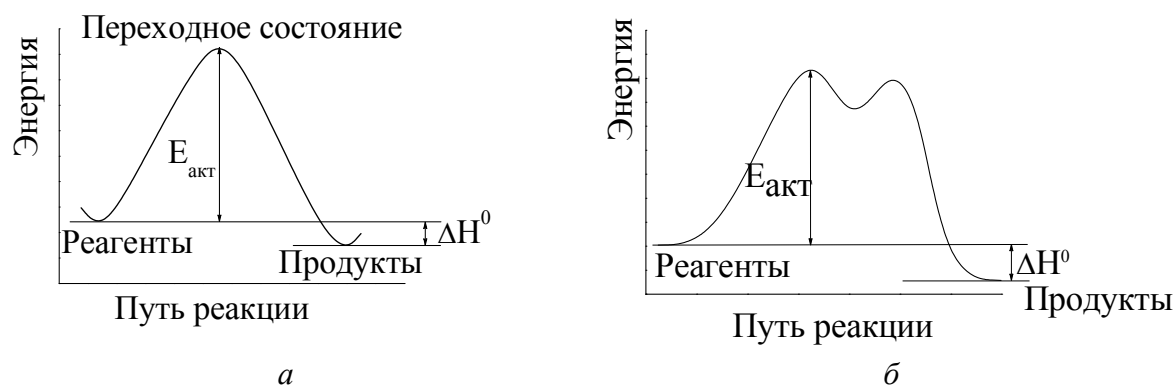


Рис. 1. Изменение потенциальной (свободной) энергии взаимодействующих частиц в ходе реакции без образования интермедита (а) и с образованием интермедита (б)

2.1.2. Кинетические исследования

Алгоритм кинетического исследования (выявление механизма на основании результатов кинетического исследования)

1. Нахождение какого-либо свойства системы, изменение которого было бы пропорционально изменению концентрации одного из реагирующих веществ.
2. Определение скорости химической реакции.
3. Определение кинетического уравнения.
4. Нахождение кинетических характеристик процесса (скорость, константа скорости, молекулярность, порядок, др.).
5. Соотнесение полученных кинетических данных с предполагаемой совокупностью элементарных стадий изучаемой реакции.
6. Обоснование механизма реакции.

Для полного описания механизма реакции необходимо:

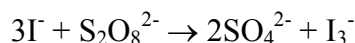
1. Выделить отдельные этапы протекания реакции и равновесные стадии.
2. Охарактеризовать промежуточные продукты и оценить время их жизни.
3. Получить описание (состав, геометрия, представления о сольватации, энергетика) переходного состояния для каждого этапа реакции.
4. Получить полное описание процессов, предшествующих каждому переходному состоянию и следующих за ним, на основе представлений об энергетических уровнях (электронных, колебательных, вращательных и т.д.) в основном и возбужденном состояниях.

Приемлемый механизм должен:

1. при суммировании всех стадий давать стехиометрическое уравнение;
2. содержать только электронно и геометрически приемлемые частицы;
3. полностью соответствовать энергетике реакции и результатам исследования с помощью меченных атомов;
4. давать теоретическое дифференциальное кинетическое уравнение, совпадающее с полученным экспериментально.

Пример

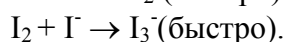
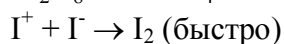
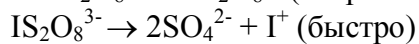
Для реакции



экспериментально найденное кинетическое уравнение

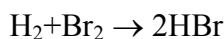
$$d[\text{I}_3^-]/dt = k[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

указывает на то, что механизм реакции может быть представлен следующим образом:

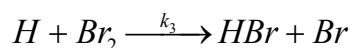
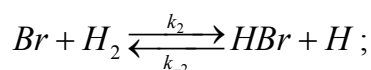
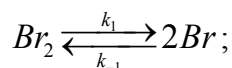


Пример

Для реакции



справедлив следующий механизм:

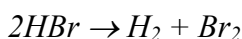


Скорость процесса в целом определяется выражением:

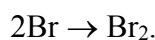
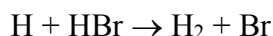
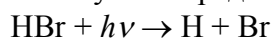
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} \left(1 + \frac{k_{-2}[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]} \right).$$

Пример

Реакция



протекает по цепному механизму и не предполагает столкновения двух молекул HBr :



Кинетическое исследование с помощью метода изолирования

Сущность *метода изолирования* заключается в нахождении характера зависимости скорости от концентрации каждого реагента в отдельности при условии постоянства концентраций остальных реагентов. Таким образом, находят зависимость

$$\frac{d[\text{продукты}]}{dt} = k[\text{A}]^m$$

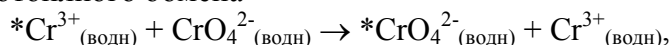
Этот прием можно повторить для каждого реагента и получить полное кинетическое уравнение.

Исследование с помощью меченных атомов

Использование меченных атомов (изотопных меток) позволяет получить представление о механизме реакции, независимо от кинетических исследований. Сущность исследования состоит в том, что в качестве исходного в реакции используется вещество, содержащее какой-либо изотоп, содержание которого анализируют в продуктах реакции, на основании чего делаются соответствующие заключения о механизме исследуемого процесса.

Пример

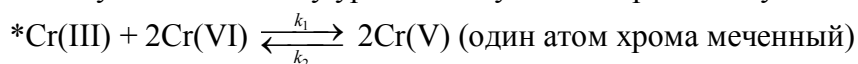
Для процесса изотопного обмена



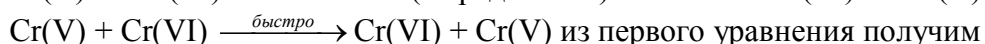
Где Cr* – изотоп хрома кинетическое уравнение имеет вид:

$$\text{скорость прямой реакции} = k[Cr(III)]^{4/3}[Cr(VI)]^{2/3}$$

Такому кинетическому уравнению удовлетворяет следующий механизм.



$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[Cr(V)]^3}{[Cr(III)][Cr(VI)]^2}.$$



$$[Cr(V)] = K^{1/3}[*Cr(III)]^{1/3}[Cr(VI)]^{2/3}.$$

Таким образом,

$$\text{скорость прямой реакции} = k_3[Cr(V)][*Cr(III)] = k_3[*Cr(III)]^{4/3} / [Cr(VI)]^{2/3}$$

2.2. РЕАКЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

2.2.1. Классификация и устойчивость координационных соединений

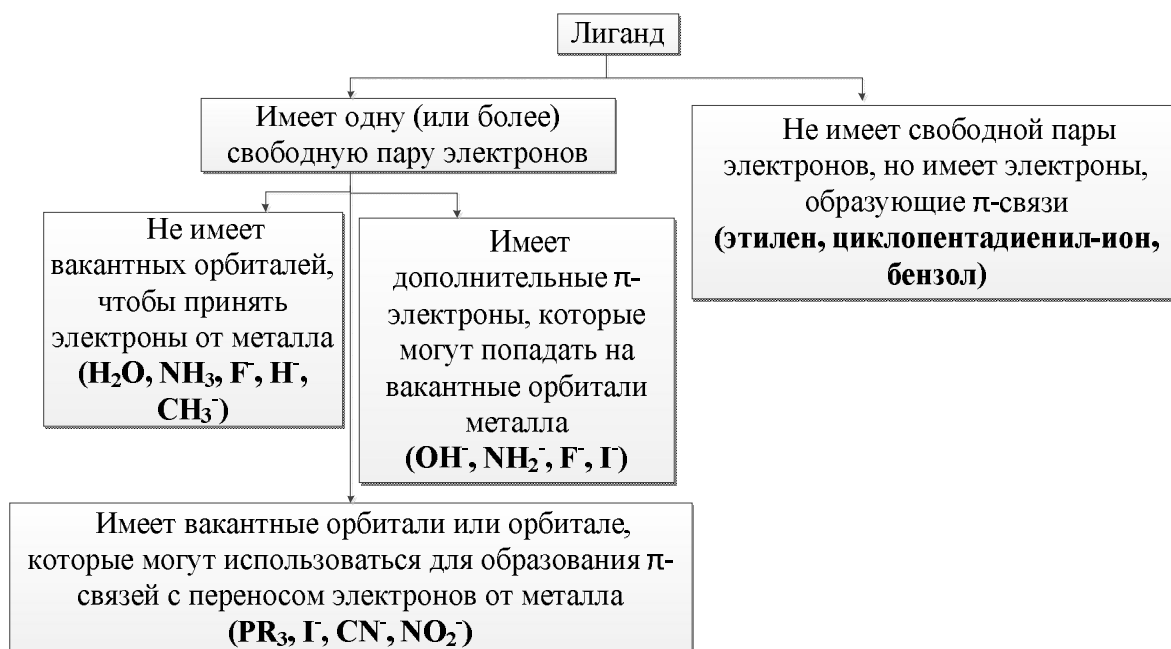
Наиболее универсальными в теории неорганической химии являются представления, основанные на *законах координационной химии*, в рамках которой предполагается, что любое химическое соединение имеет центральный атом, окруженный лигандами, образующими координационную сферу.

Согласно *электронной теории*, координационные соединения можно рассматривать как продукты взаимодействия кислот и оснований Льюиса (комплексообразователь (атом или ион металла) – акцептор электронов (*кислота по Льюису*), лиганд – донор электронов (*основание по Льюису*)).

Априори предполагается, что все ионы металлов стремятся к образованию координационных соединений (эта тенденция усиливается с увеличением сродства к электрону у атома металла). Все молекулы и ионы,

имеющие по крайней мере одну свободную пару электронов, стремятся к взаимодействию с ионами металлов с образованием комплексов.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЛИГАНДОВ



Концепция жестких и мягких кислот и оснований

Концепция жестких и мягких кислот и оснований Пирсона представляет собой систематизацию на качественном уровне центральных атомов и лигандов по устойчивости образуемых ими комплексных соединений (используется для предсказания устойчивости комплексов). Комплексообразователи по Пирсону принадлежат к группе кислот; лиганды — к группе оснований. Жесткие реагенты, как кислоты, так и основания — это небольшие частицы со слабой поляризуемостью, а мягкие кислоты и основания — большие по размерам и хорошо поляризуемые частицы. Жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Любую кислоту или любое основание можно отнести к разряду мягких или жестких в зависимости от их сравнительной способности к взаимодействию с мягкими или жесткими реагентами.

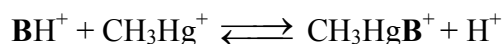
Таблица 1

Классификация кислот и оснований по их жесткости и мягкости

Кислоты	Основания
Жесткие	
$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$	NH_3, N_2H_4, RNH_2
$Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+},$	H_2O, OH^-, O^{2-}, ROH
$La^{3+}, Sc^{3+}, UO_2^{2+}, U^{4+}$	$CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_3^-$
$Ti(IV), Zr(IV), Cr^{3+}, Cr(IV), VO^{2+}, MoO^{3+}, WO^{4+}$	$PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, F^-, Cl^-$
$Ga^{3+}, In^{3+}, Sn(IV), As(III), Mn^{2+}, Mn(VII), Fe^{3+}, Co(III)$	
Промежуточные	
$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$	$N_3^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-$
$Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}, Os^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Sb(III), Bi^{3+}$	
Мягкие	
$Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt(IV), Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{2+}, Hg^{2+}$	$C_2H_4, C_6H_6, CN^-, CO, SCN^-, RSH, I^-$

Пример

Определить относительную жесткость основания **В** можно проанализировав равновесие реакции:



Если равновесие сдвинуто влево, то основание **В** является жестким; если равновесие реакции сдвинуто вправо, то основание **В** является мягким.

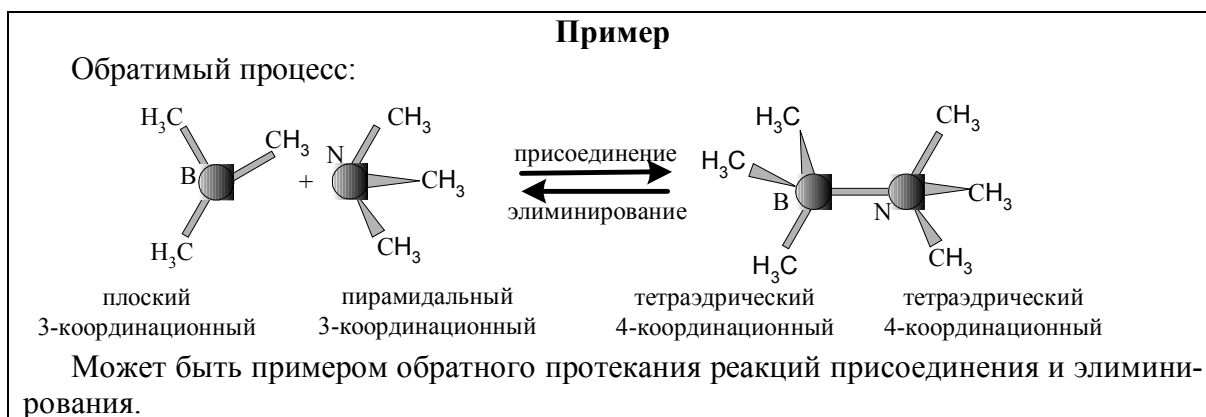
2.2.2. Классификация неорганических реакций

Согласно представлениям координационной химии *химические реакции можно разделить на:*

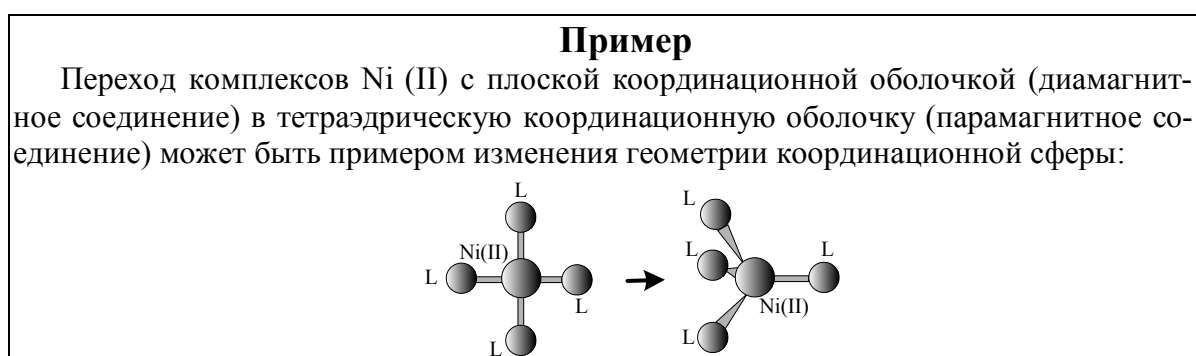
- 1) реакции, в процессе которых изменяется координационная оболочка;
- 2) реакции, в процессе которых изменяется степень окисления (окислительно-восстановительные реакции);
- 3) реакции, в которых происходит изменение в строении лигандов.

Реакции, сопровождающиеся изменениями в координационной оболочке, можно разделить на следующие типы реакций, сопровождающиеся:

- 1) увеличением координационного числа (реакции присоединения);
- 2) уменьшением координационного числа (реакции элиминирования);



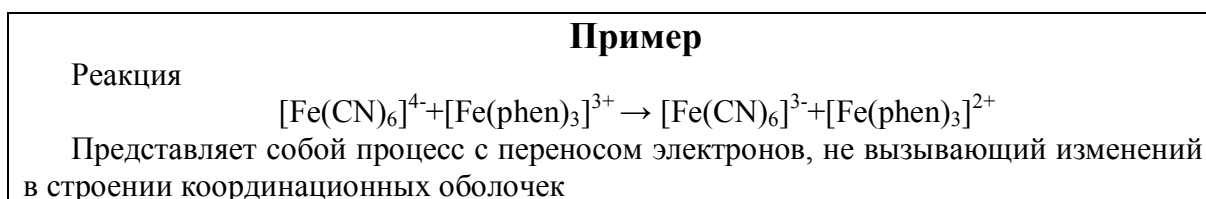
3) изменением геометрии координационной сферы;



4) изменением относительного расположения лигандов в координационной сфере (возникает либо в результате замещения, сопровождаемого изменением конфигурации, либо является следствием «временного изменения геометрии»).

Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления могут быть разделены на:

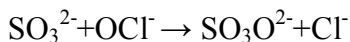
1) процессы с переносом электронов, не вызывающие изменений в строении координационных оболочек;



2) процессы с участием лиганда, выполняющего роль мостика для переноса электрона.

Пример

Реакцию



можно рассматривать как реакцию окисления-восстановления с одновременным переносом мостикового кислорода от хлора к атому серы или как нуклеофильную атаку кислорода сульфитной группой, приводящую к вытеснению хлорид-иона.

Наиболее важные из *реакций с участием лигандов*:

1) реакции с блокировкой реакционного центра (координация лигандов препятствует возможности реакции в месте, наиболее благоприятном для прохождения ее в свободном лиганде);

2) реакции с поляризацией (сопровождающиеся изменением в распределении электронной плотности в координированной молекуле лиганда по сравнению с некоординированной, под действием чаще всего протона или иона металла, играющего роль временного заместителя, который вызывает поляризацию реакционного центра в лиганде и тем самым стимулирует реакцию);

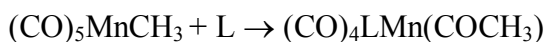
3) реакции с ориентацией лиганда (группируя лиганды в координационной оболочке иона металла, можно получать такие виды комбинаций, которые в других условиях маловероятны статистически);

4) реакции с переносом электронов (ион металла может служить источником или акцептором электронов, восстанавливая или окисляя координированный лиганд, или ион металла может выполнять роль переносчика электронов и способствовать взаимодействию между двумя координированными лигандами);

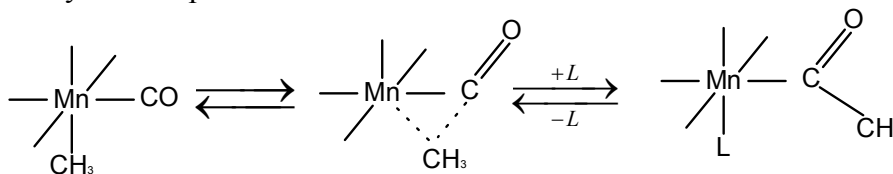
5) реакции миграции и внедрения лигандов.

Пример

Реакция



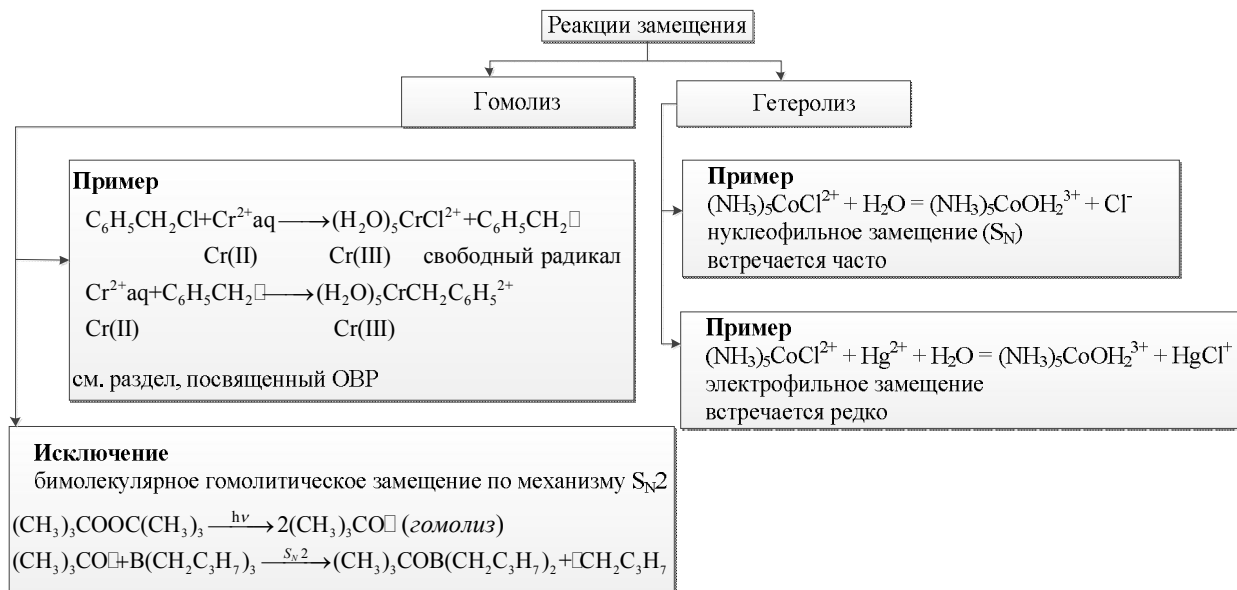
включает следующий процесс:



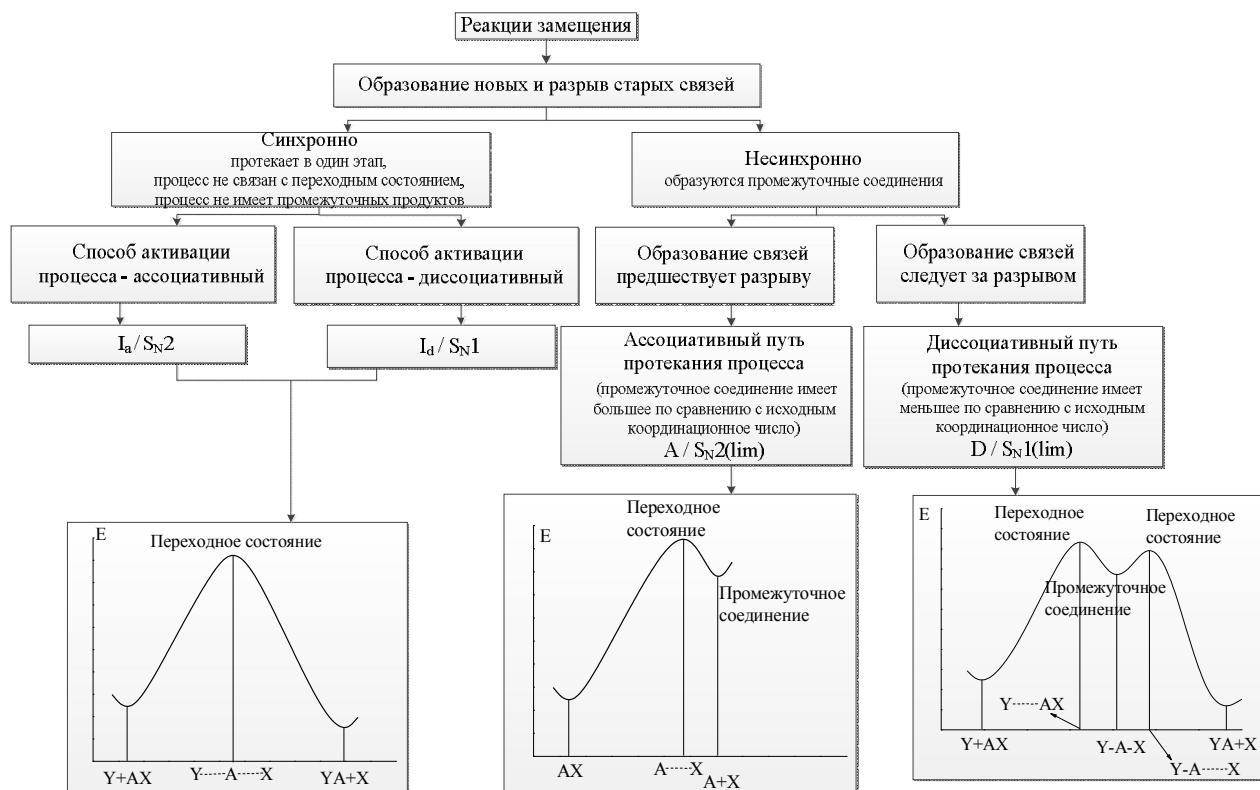
и относится к реакциям миграции и внедрения лигандов.

2.3. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

2.3.1. Общая характеристика реакций замещения



2.3.2. Механизм замещения в координационных соединениях



Если реакция протекает по *диссоциативному механизму*, то скорость ее не зависит от природы входящей группы, тогда как если реакция протекает по *ассоциативному механизму*, то скорость ее зависит от природы входящей группы.

Отличие диссоциативного механизма D и механизма диссоциативной активации I_d

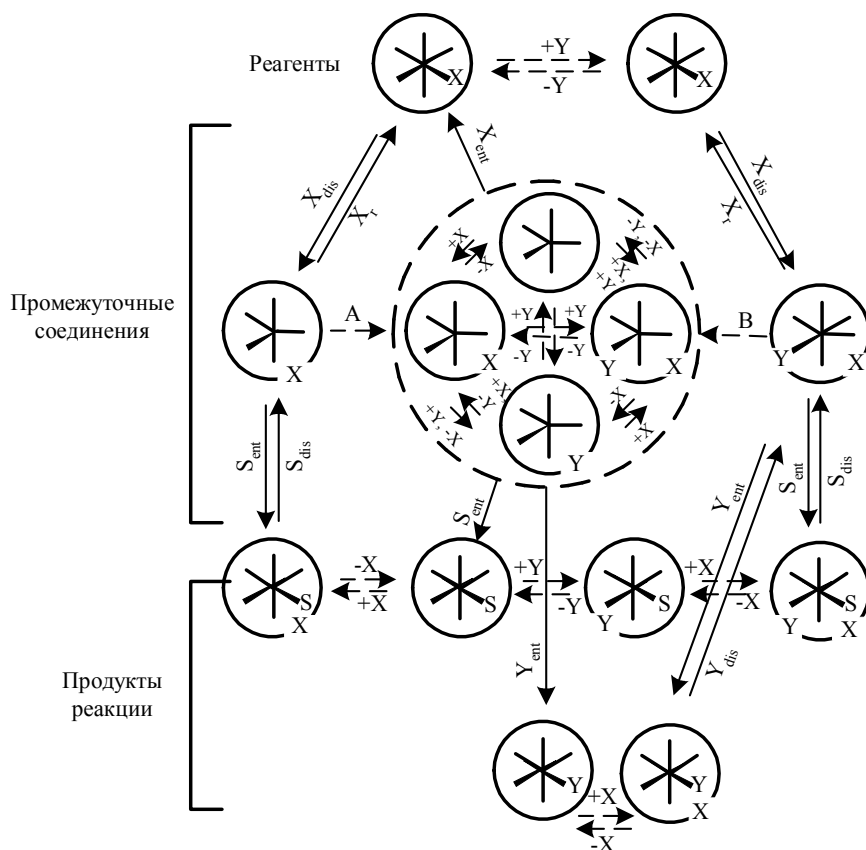
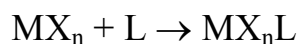
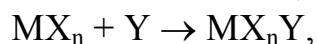
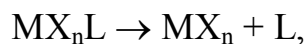


Рис. 2. Схема замещения по механизмам I_d и D
X_{dis} – X диссоциирует, X_r – X возвращается, X_{ent} – X входит

2.3.3. Взаимосвязь кинетики и механизма реакций замещения лигандов в комплексах

Диссоциативный (D) механизм

Процессы, сопровождающие замещение могут быть представлены как:



Тогда

$$v_1 = -k_1[\text{MX}_n\text{L}]$$

$$v_2 = -k_2[\text{MX}_n][\text{Y}]$$

$$v_3 = -k_3[\text{MX}_n][\text{L}]$$

$$\frac{d[\text{MX}_n]}{dt} = -v_1 + v_2 + v_3 = k_1[\text{MX}_n\text{L}] - (k_2[\text{Y}] + k_3[\text{L}])[\text{MX}_n].$$

Если v_2 – велико, то можно пренебречь $d[\text{MX}_n]/dt$, и получить стационарную концентрацию MX_n

$$[\text{MX}_n]_{\text{стац}} = \frac{k_1[\text{MX}_n\text{L}]}{k_2[\text{Y}] + k_3[\text{L}]}$$

Измеряемая скорость разрушения MX_nL составляет

$$v = \frac{d[\text{MX}_n\text{L}]}{dt} = v_1 - v_3 = k_1[\text{MX}_n\text{L}] + k_3[\text{MX}_n][\text{L}] = -k_1[\text{MX}_n\text{L}] \frac{k_2[\text{Y}]}{k_2[\text{Y}] + k_3[\text{L}]} = \frac{-k_1[\text{MX}_n\text{L}]}{1 + \frac{k_3[\text{L}]}{k_2[\text{Y}]}}$$

Пусть $[\text{Y}] = \text{const}$, тогда объединяя константы, получаем

$$v = -\frac{k_1[\text{MX}_n\text{L}]}{1 + k_4[\text{L}]},$$

где $k_4 = k_3 / k_2 [\text{Y}]$.

Экспериментальное кинетическое уравнение имеет в пределе первый порядок.

Если $k_4[\text{L}] \ll 1$, то $v = -k_1 [\text{MX}_n\text{L}]$.

Ассоциативный (A) механизм

Процессы, сопровождающие замещение могут быть представлены как:



Положим, что $v_1 + v_2 + v_3 = 0$, то

$$[\text{MX}_n\text{LY}] = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [\text{MX}_n\text{L}][\text{Y}].$$

Экспериментально измеряемая скорость $v = v_1 - v_3$ равна

$$v = -k_1[\text{MX}_n\text{L}][\text{Y}] + k_3 \frac{k_1}{k_2 + k_3} [\text{MX}_n\text{L}][\text{Y}] = -k_4[\text{MX}_n\text{L}][\text{Y}]$$

Экспериментальное кинетическое уравнение имеет второй порядок.

Механизмы I_a и I_d



С учетом, что

$$[(\text{MX}_n\text{L})\text{Y}] = k [\text{MX}_n\text{L}][\text{Y}]$$

получаем:

$$v_1 = -k_1[\text{MX}_n\text{L}][\text{Y}]$$

если концентрация $[(\text{MX}_n\text{L})\text{Y}]$ - мала, то $[\text{ML}] \approx [\text{MX}_n\text{L}]$ и

$$v_1 = -k_1K[\text{ML}][\text{Y}].$$

Если доля частиц $(MX_nL)Y$ близка к единице, то $[ML] \approx [(MX_nL)Y]$ и $v_1 = -k_1[ML]$

Экспериментальное кинетическое уравнение имеет в пределе первый порядок.

Таблица 2

Сопоставление механизмов замещения

Промежуточный комплекс	Доказано образование промежуточного комплекса с меньшим координационным числом	Отсутствуют какие-либо доказательства образования промежуточного комплекса		Доказано образование промежуточного комплекса с большим координационным числом
Стехиометрический механизм	D	I		A
Тонкий механизм	D	I _d	I _a	A
Механизм по Ингольду	S _N 1(lim)	S _N 1	S _N 2	S _N 2(lim)
Зависимость скорости от природы входящей группы	Не зависит		Зависит	

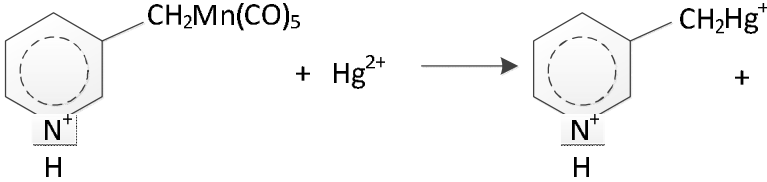

Таблица 3

Взаимосвязь механизма реакций замещения с геометрией комплекса

Координационное число	Геометрия	Типичный механизм
4	Тетраэдрическая	Зависит от электронной конфигурации, например, D, I _d , I _a для C; I _a , A – для Si, Ge; D, I _a , A – для P; D, I _d – для переходных элементов с низкими степенями окисления; I _a , A – для высоких степеней окисления.
4	Плоская	A
5		Для систематического рассмотрения данных недостаточно
6	Октаэдрическая	D, I _d , I _a
7 и выше		Мало изучен

Таблица 4

Типичные реакции замещения у тетраэдрического атома углерода

Нуклеофильные реакции	
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$\text{S}_{\text{N}}1$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$\text{S}_{\text{N}}1$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{I}^- \xrightarrow{\text{ацетон}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{Cl}^-$	$\text{S}_{\text{N}}2$
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br} + \text{I}^- \xrightarrow{\text{ацетон}} (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{I} + \text{Br}^-$	$\text{S}_{\text{N}}2$
Электрофильные реакции	
$\text{CH}_3\text{HgBr} + \text{*HgBr}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{*HgBr} + \text{HgBr}_2$	$\text{S}_{\text{E}}\text{i}$ ($\text{S}_{\text{E}}2$ с циклическим переходным состоянием)
 <p>$\text{S}_{\text{E}}2$ (открытое переходное состояние)</p>	
 <p>$\text{S}_{\text{E}}1$ ($\text{S}_{\text{N}}1$ у атома марганца)</p>	

Стереохимия нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома углерода

Бимолекулярное нуклеофильное замещение (ассоциативный механизм) у тетраэдрического атома углерода приводит к обращению конфигурации

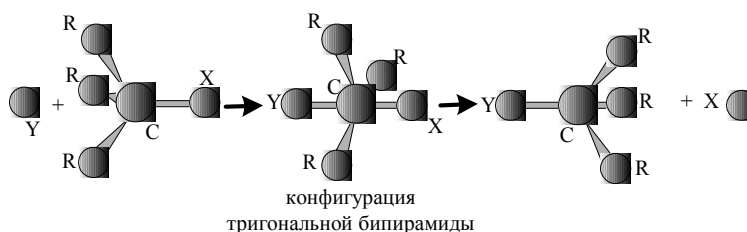


Рис. 4. Реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения у атома углерода, приводящая к изменению конфигурации

В ходе диссоциативного процесса образуются равные количества двух энантиомеров.

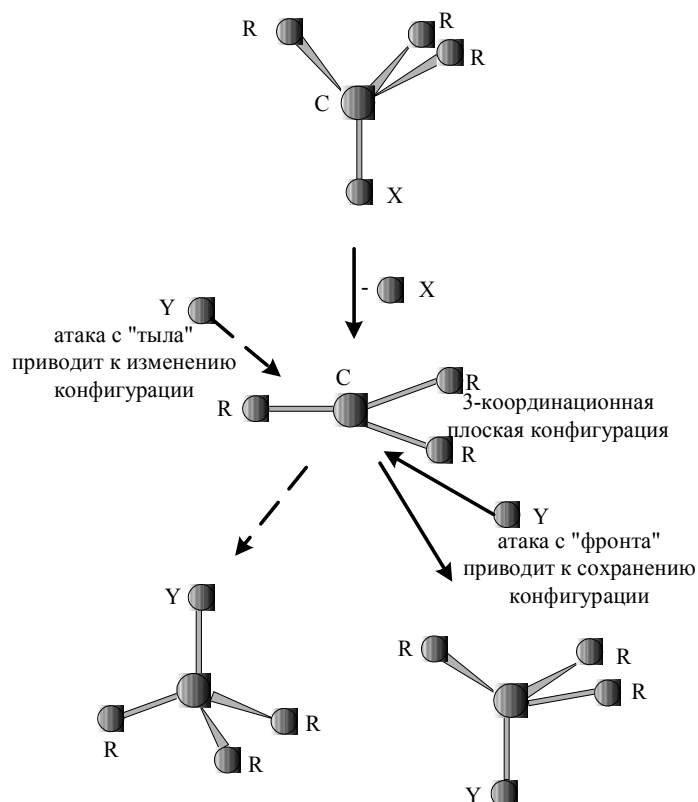


Рис. 5. Реакция S_N1 -замещения у атома углерода

Возможные пространственные пути протекания реакций замещения у тетраэдрического атома углерода

Таблица 5

Стереохимия нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома углерода

Реагирующее вещество	Нуклеофильный агент	Продукт	Механизм	Степень сохранения конфигурации, %	Степень обращения конфигурации, %
$(CH_3)(C_6H_{13})(H)CCl$	$^*I^-$	$(CH_3)(C_6H_{13})(H)C^*I$	S_N2	0	100
$(CH_3)(C_6H_{13})(H)CCl$	$OC_2H_5^-$	$(CH_3)(C_6H_{13})(H)COC_2H_5$	S_N2	0	100
$(CH_3)(C_6H_{13})(H)CBr$	OH^-	$(CH_3)(C_6H_{13})(H)COH$	S_N2	0	100
$(CH_3)(C_6H_{13})(H)CBr$	H_2O	$(CH_3)(C_6H_{13})(H)(COH)$	S_N1	17	83
$(CH_3)(C_6H_{13})(H)CBr$	C_2H_5OH	$(CH_3)(C_6H_{13})(H)COC_2H_5$	S_N1	13	87
$(CH_3)(C_6H_5)(H)CCl$	OCH_3^-	$(CH_3)(C_6H_5)(H)COCH_3$	S_N2	0	100
$(CH_3)(C_6H_5)(H)CCl$	H_2O	$(CH_3)(C_6H_5)(H)COH$	S_N1	41	59
$(O_2C)(CH_3)(H)CBr^-$	OH^-	$(O_2C)(CH_3)(H)COH^-$	S_N2	0	100
$(O_2C)(CH_3)(H)CBr^-$	H_2O	$(O_2C)(CH_3)(H)COH^-$	S_N1	100	0

Изучение стереохимии процесса замещения

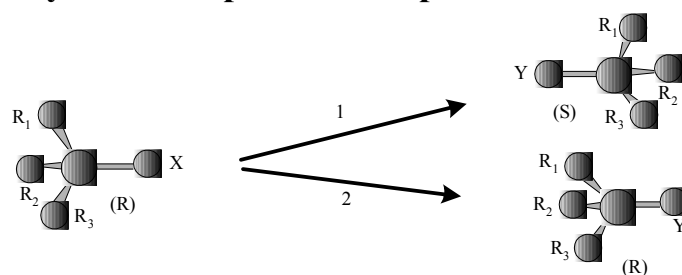


Рис. 6. Пути пространственного протекания реакции замещения в тетраэдрической системе с четырьмя монодентантными лигандами
1 – конфигурация меняется, 2 – конфигурация сохраняется

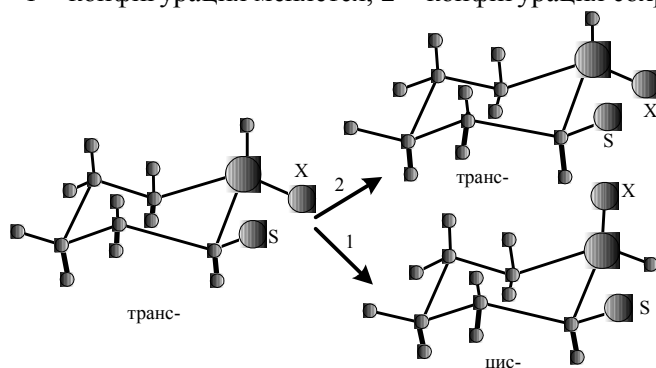
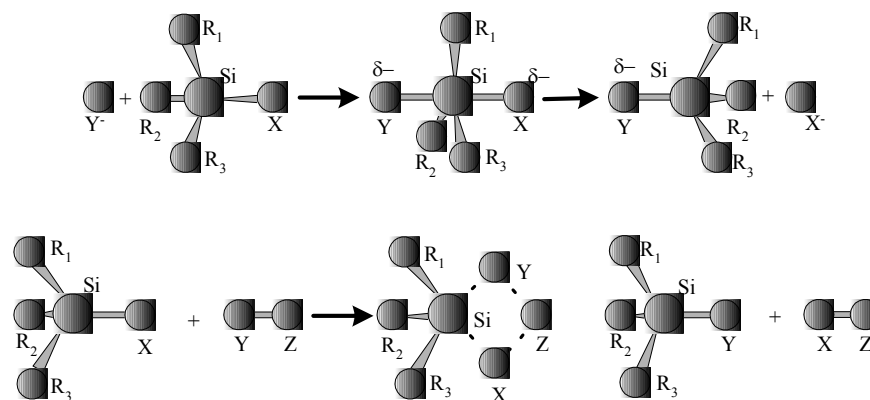


Рис. 7. Использование «меток» для изучения стереохимии процесса замещения в хелатной (циклической) тетраэдрической системе.
«метится» (S) соседний атом. Цис- и транс-формы можно различить и идентифицировать по их ЯМР-спектрам

Реакции замещения с участием комплексов кремния, германия, олова





a

б

Рис. 8. Атака на тетраэдрический атом кремния с «фронта» и с «тыла»

a – сильно электроотрицательная уходящая группа; реакция замещения сопровождается обращением конфигурации с образованием тригональной бипирамиды, где X и Y занимают аксиальные положения; *б* – слабая уходящая группа; реакция замещения протекает с сохранением конфигурации вследствие того, что атака с «фронта» «помогает» X отделиться в четырехцентровом переходном состоянии

Реакции замещения на узловом атоме мостика

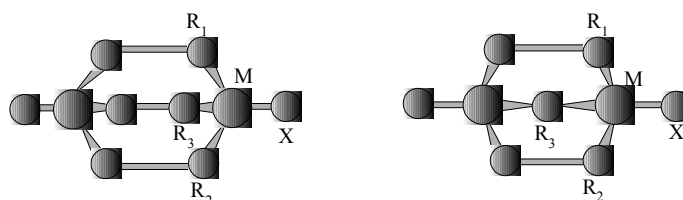


Рис. 9. В данном случае реакционный центр – узловым атом мостиковой связи. Бимолекулярная атака «с тыла» невозможна. В таких комплексах R_1 , R_2 и R_3 не могут находиться в одной плоскости с реакционным центром

Реакции замещения с участием комплексов фосфора



Реакции замещения с участием циклических соединений фосфора

Малые кольца, входящие в состав циклических соединений фосфора, как правило, благоприятствуют сохранению конфигурации, а *большие* – способствуют инверсии.

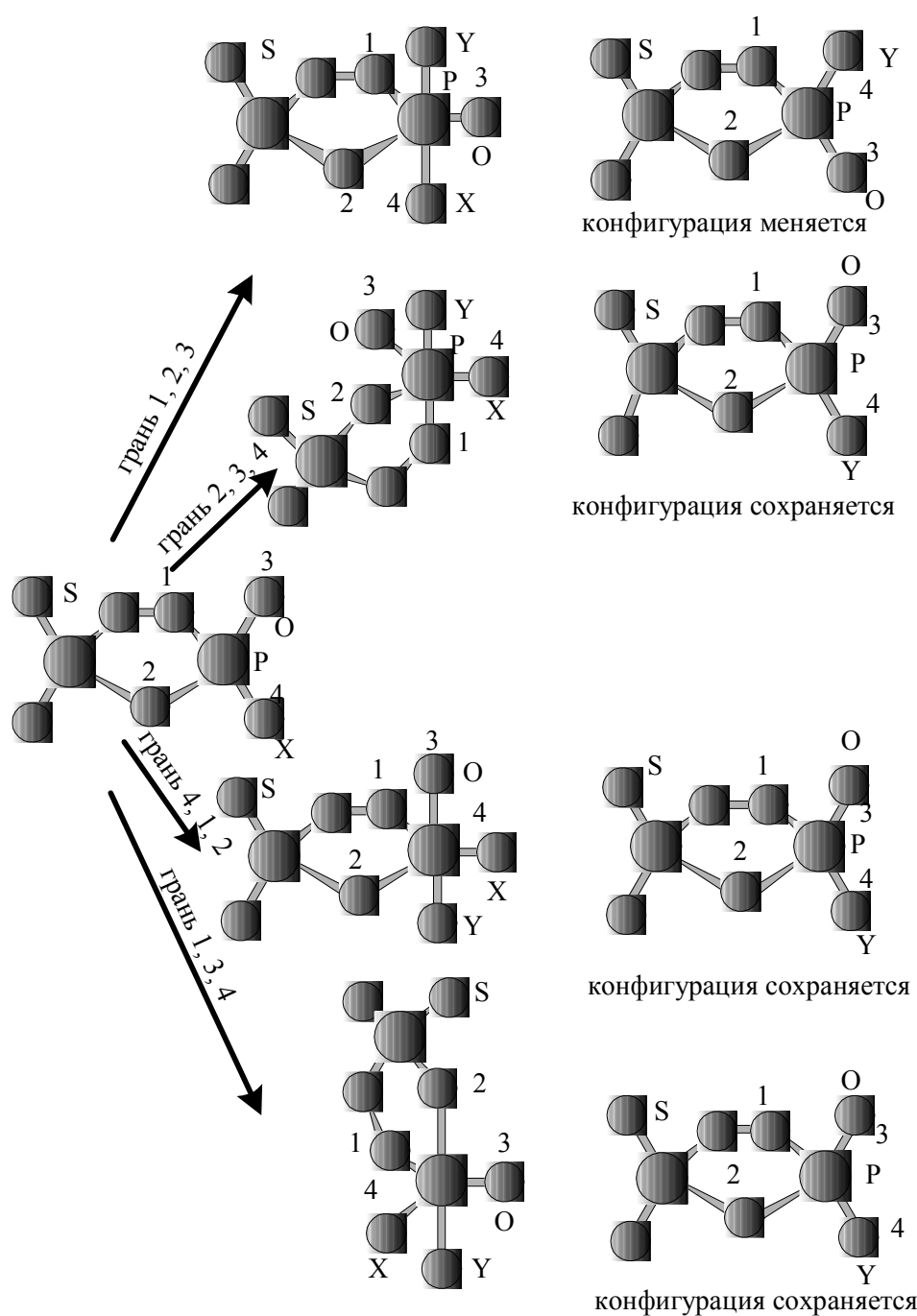


Рис. 10. Промежуточные комплексы, образующиеся в результате нуклеофильной атаки на фосфолан

Реакции замещения с участием *d*-элементов

Таблица 6

Характеристика реакций замещения с участием переходных элементов в качестве центральных атомов различной природы

Тип комплекса	Пример	Характеристика реакций замещения
Простые тетраэдрические комплексы	CoCl_4^{2-} , CoCl_3py^- (рупиридин), CoCl_2py_2 , $\text{CoCl}_2(2\text{-CH}_3\text{py})_2$, $\text{CoCl}_2(\text{HMPA})_2$ (HMPA – гексаметилформамид)	<ul style="list-style-type: none"> • скорость замещения, как правило, пропорциональна концентрации лигандов • характерен ассоциативный механизм • могут наблюдаться параллельные реакции, протекающие по диссоциативному пути
Тетраэдрические анионы и их оксипроизводные	CrO_4^{2-} , MnO_4^- , VO_3^-	<ul style="list-style-type: none"> • Скорость обычно высока зависит от концентрации и природы входящего лиганда • Наиболее вероятен ассоциативный механизм
Ковалентные молекулы, подчиняющиеся правилу «18 электронов», Например, $\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ и его производные	<ul style="list-style-type: none"> • происходит через стадию образования обычного промежуточного соединения со скоростью, не зависящей от концентрации и от природы входящей группы • характерен диссоциативный механизм
	$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$, $\text{Cr}(\text{NO})_4$	<ul style="list-style-type: none"> • характерен ассоциативный механизм (рис. 11)

Процессы замещения с изменением электронной конфигурации в переходном состоянии

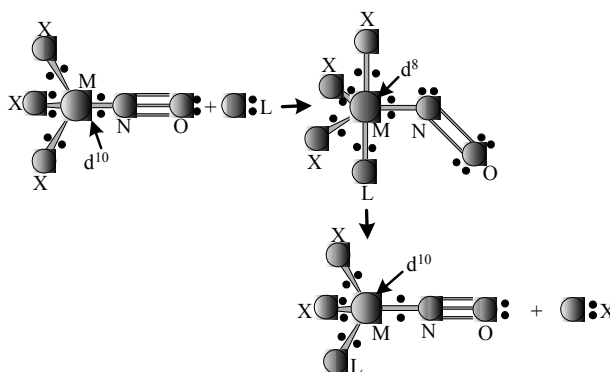
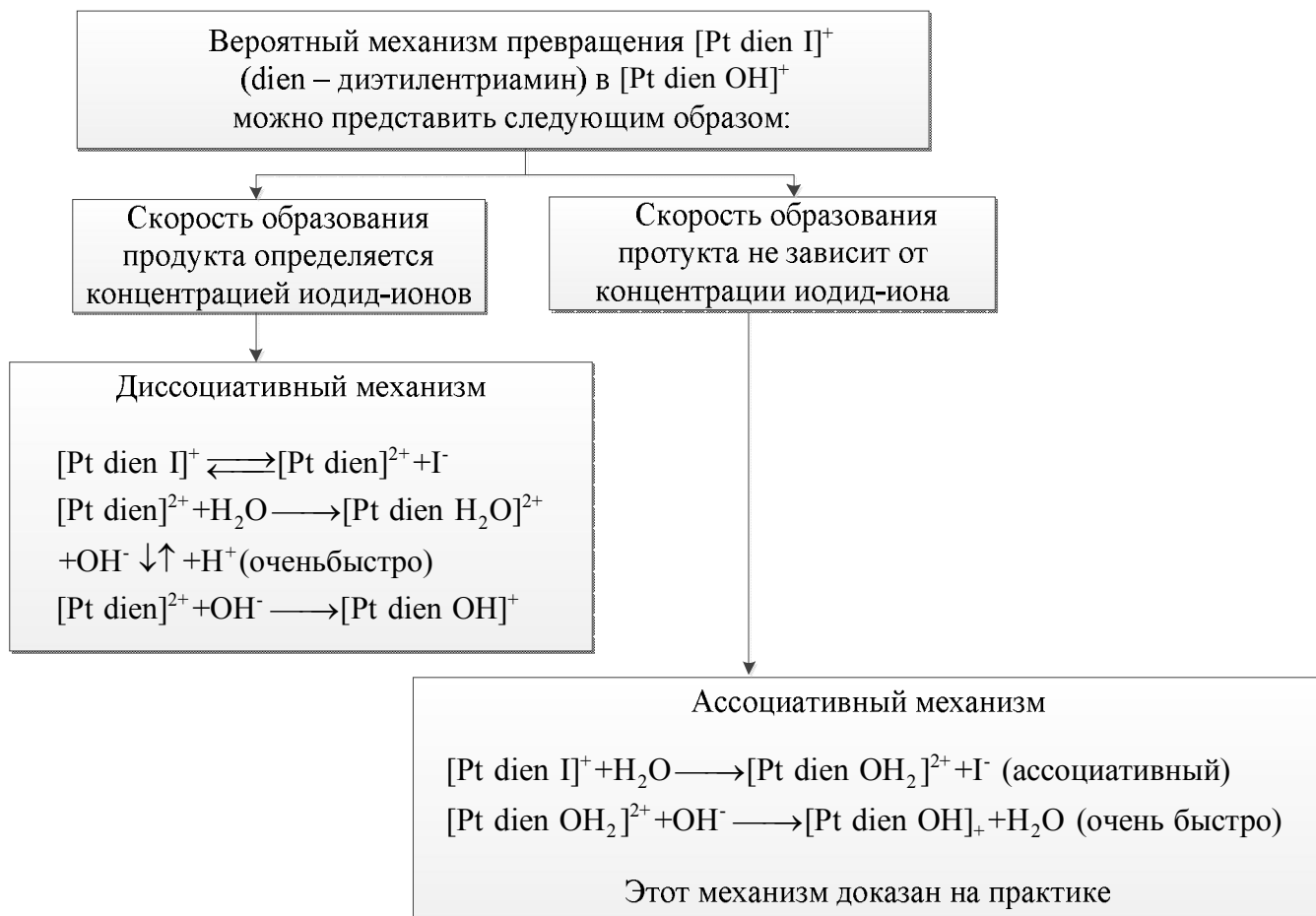


Рис. 11. Окислительное присоединение в ходе бимолекулярной реакции замещения в формально d^{10} -комплексе нитрозила. Вокруг атома металла (М) сохраняется 18-электронная оболочка (на рисунке заряды опущены)

2.5.1. Распространенность плоской координации с координационным числом 4

2.5.2. Пример установления вероятного механизма реакций замещения в плоских четырехкоординационных комплексах



2.5.3. Стереохимия замещения в плоских четырехкоординационных комплексах

Как правило, замещение в четырехкоординационных комплексах происходит по *ассоциативному механизму*.

Промежуточное состояние представляет собой тригональную бипирамиду или тетрагональную пирамиду и характеризуется координационным числом 5.

После реакции замещения наблюдается *полное сохранение конфигурации*

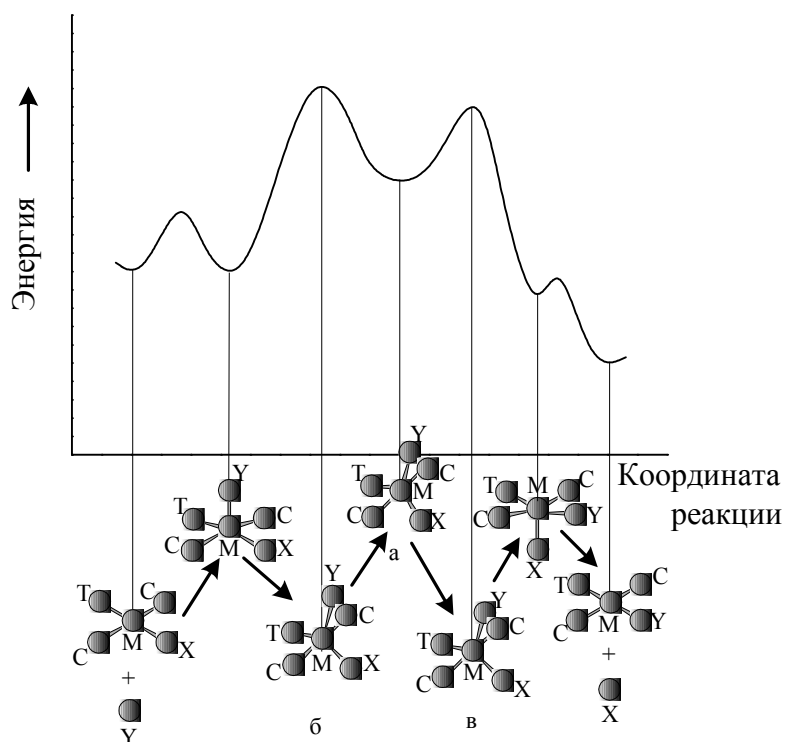


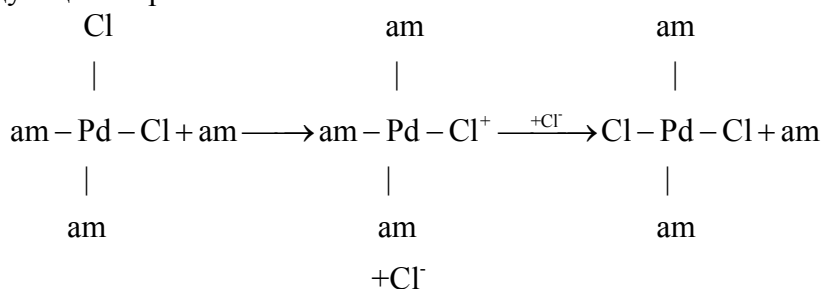
Рис. 13. Графическое изображение реакции замещения А-типа в плоском 4-координационном комплексе
а – промежуточный комплекс, *б* – переходное состояние стадии образования связи, *в* - переходное состояние стадии разрыва связи

В ряде случаев замещение приводит к *пространственным изменениям*.

Пример

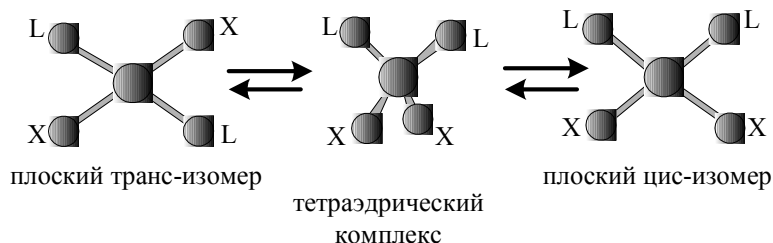
Многоступенчатая реакция, каждый этап которой связан с сохранением конфигурации может привести к пространственным изменениям, в процессе протекания замещения в плоских четырехкоординированных комплексах.

Так, *цис-транс*-изомеризация $[\text{Pd am}_2 \text{Cl}_2]$, катализируемая избытком амина (am) протекает следующим образом:



Пример

К пространственным изменениям приводит внутримолекулярная $\text{транс} \rightleftharpoons \text{цис}$ -изомеризация в четырехкоординированных плоских соединениях, протекающая через тетраэдрическое переходное состояние:



Пример

Внутримолекулярная изомеризация в промежуточном состоянии с координационным числом 5 приводит к пространственным изменениям.

К такого рода процессам можно отнести изомеризацию и замещение, обусловленные быстрым «псевдовращением» в $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ и PF_5 .

Пример

К пространственным изменениям приводит диссоциативное замещение с образованием 3-координированного промежуточного соединения, (изомеризация $\text{цис-}[\text{Pt}(\text{PEt}_3)(\text{o-tolyl})\text{Cl}]$ до транс- изомера).

2.5.4. Реакционная способность четырехкоординационных плоских комплексов

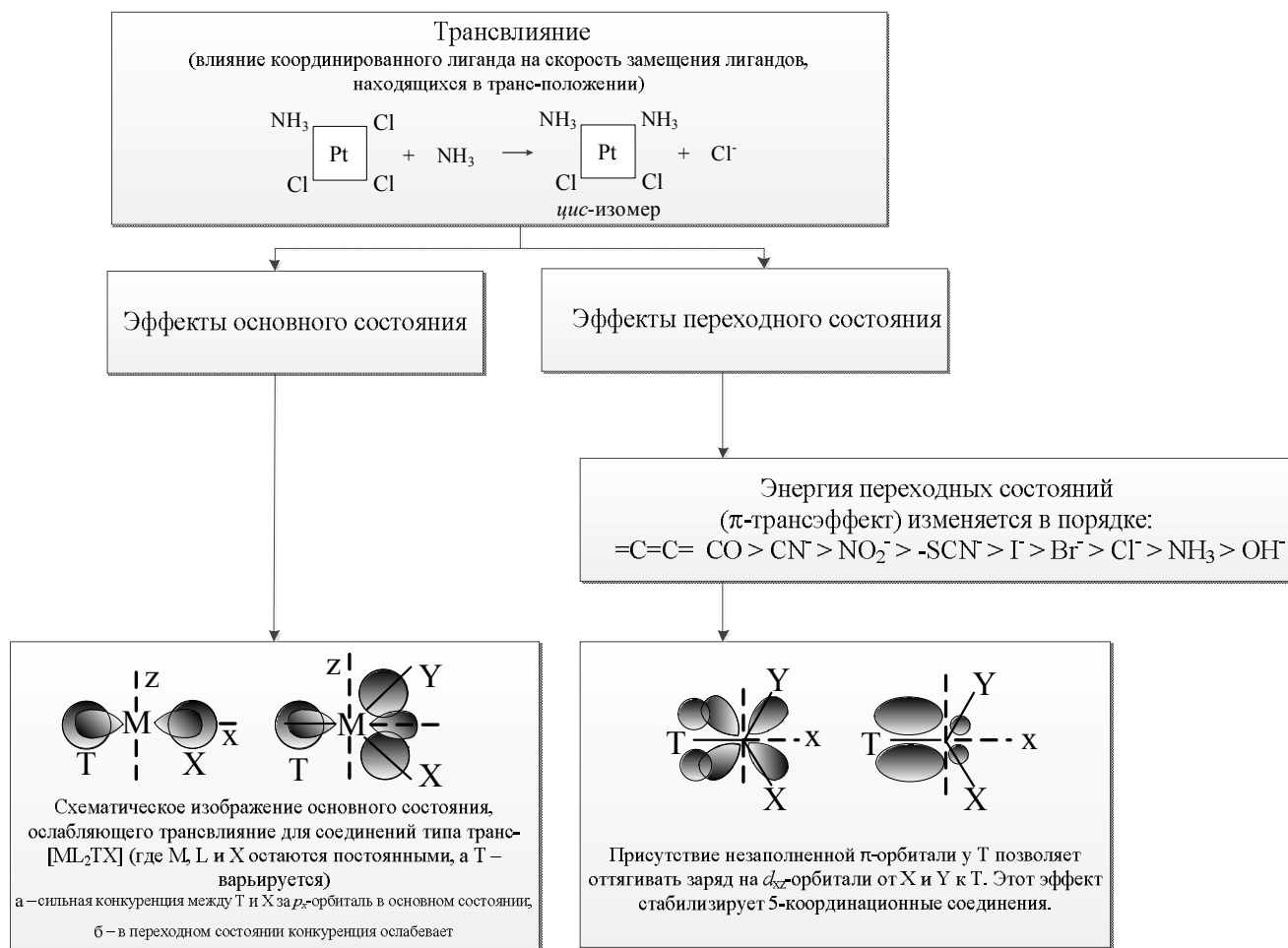
Влияние природы входящей группы

(на примере реакции $\text{транс-}[\text{Pt py}_2\text{Cl}_2] + \text{Y}^- \rightarrow \text{транс-}[\text{Pt py}_2\text{ClY}] + \text{Cl}^-$).

1) Доноры, содержащие «легкие элементы» (N, O, F) менее эффективны, чем их аналоги, ($\text{R}_3\text{P} > \text{R}_3\text{As} > \text{R}_3\text{N}$).

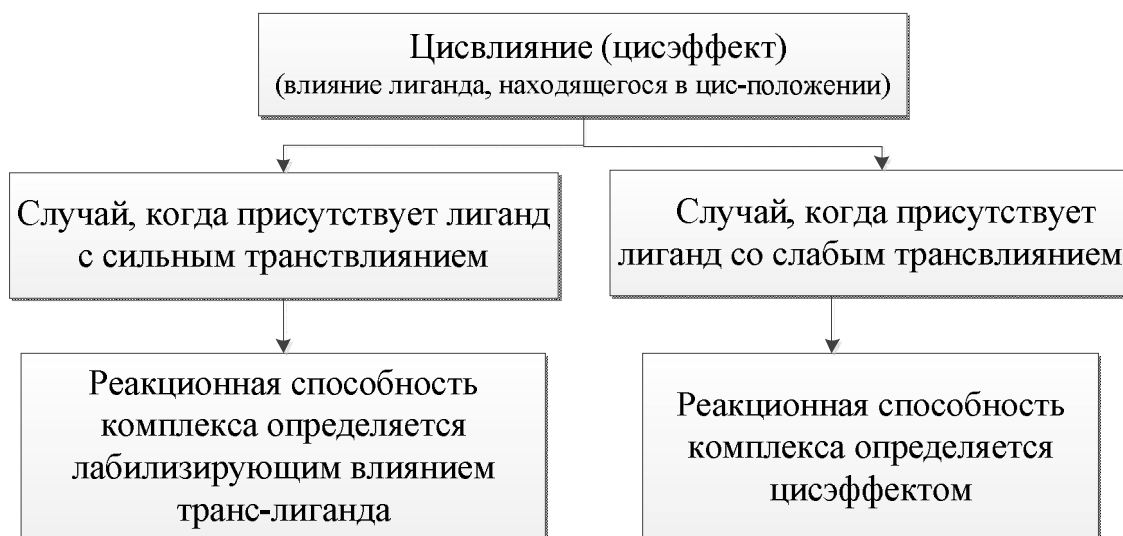
2) Гидроксид-анион (хороший нуклеофил) неэффективен (этот факт до сих пор не нашел объяснения).

3) Нуклеофильность галогенидов изменяется в ряду: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.



Ряд усиления трансвливания

H₂O ~ HO⁻ ~ NH₃ ~ амины F⁻ < Cl⁻ ~ Br⁻ < SCN⁻ ~ I⁻ ~ NO₂⁻ ~ C₆H₅⁻ < CH₃⁻ ~
~ SC(NH₂)₂ < фосфины ~ арсины ~ H⁻ ~ тиоэфиры < олефины ~ CO ~ CN⁻



Влияние природы уходящей группы определяется сочетанием лабильности самого лиганда и лабилизирующего влияния на него со стороны других лигандов в комплексе.

2.6. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПЯТИКООРДИНАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

2.6.1. Распространенность пятикоординационной геометрии

Пятикоординированные соединения p-элементов:

1. соединения с пятью связывающими парами электронов, например, PF_5 , $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{F}_3$;
2. соединения с шестью связывающими парами электронов (включая две пары, образующие двойную связь), например, SOF_4 , TeOF_4 ;
3. соединения с семью парами связывающих электронов (с одной тройной или двумя двойными связями), например ClO_2F_3 , IO_2F_3 ;
4. 12-электронная валентная оболочка с пятью парами связывающих электронов и одной неподеленной парой, например IF_5 , TeF_5^- .

Пятикоординированные соединения d-элементов.

1. соединения первых переходных элементов, по своим свойствам, напоминающих p-элементы, например, VF_5 , $\text{VO}(\text{асас})_2$;
2. пятикоординационные комплексы, образующиеся в тех случаях, когда центральный атом имел электронную конфигурацию d^8 ;
3. Соединения с полидентантными лигандами, например tripod с тетрадентантным лигандом трис-(о-дифенилфосфинофенил)фосфин (или QP): $[\text{Pt}(\text{QP})\text{Br}]\text{ClO}_4$ (рис. 14).

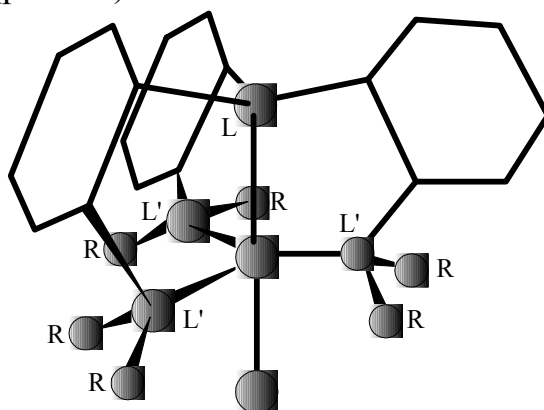


Рис. 14. Комплекс конфигурации тригональной бипирамиды с тетрадентантным лигандом. Рисунок показывает, как тригональная симметрия лиганда навязывается конфигурацией комплекса
QAS, $L = L' = \text{As}$, $R = \text{C}_6\text{H}_5$

2.6.2. Механизм реакции замещения в пятикоординационных комплексах

Для пятикоординированных реакционных центров возможен как *ассоциативный*, так и *диссоциативный* механизм (тип механизма определяется степенью координационной ненасыщенности комплексообразователя, доступностью состояний с более высокими или низкими координационными числами, типом нуклеофильного агента, природой уходящей и входящей групп и т.д.)

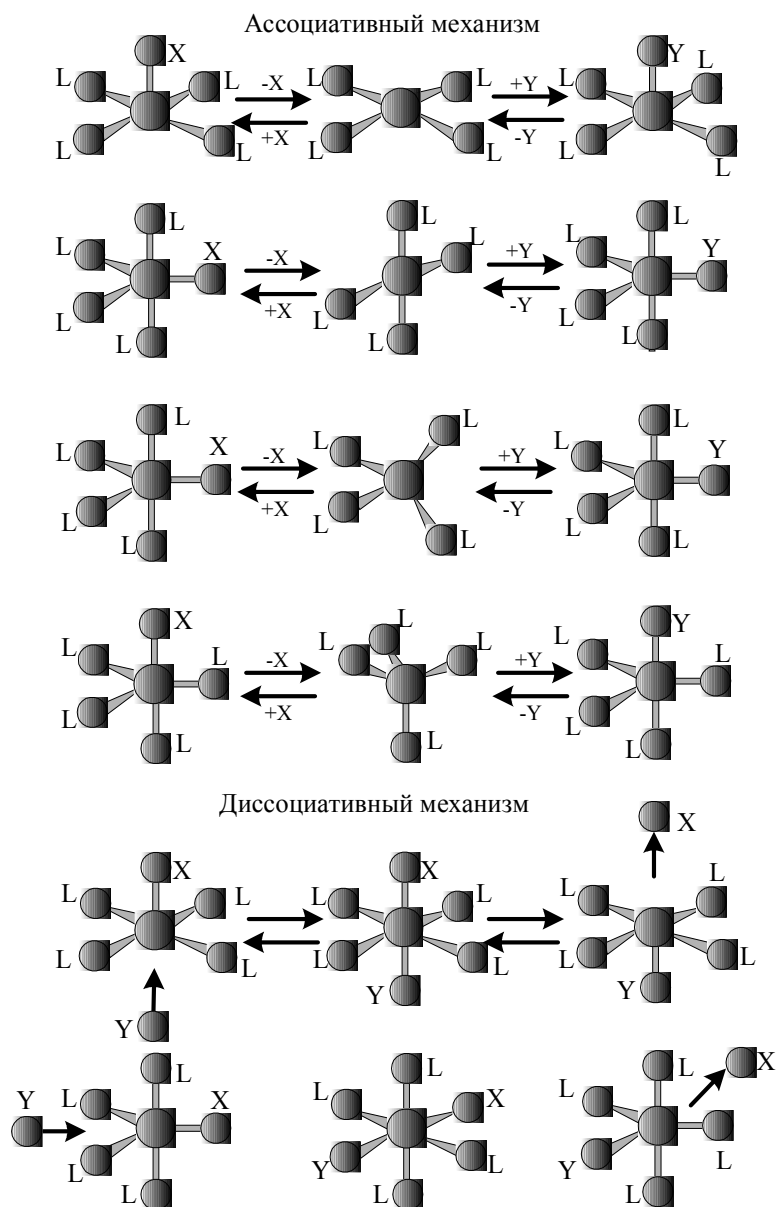
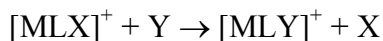


Рис. 15. Варианты возможных путей реакции замещения в 5-координационных комплексах

Пример

Для процессов замещения в пятикоординированных комплексах с тетрадентатным лигандом:



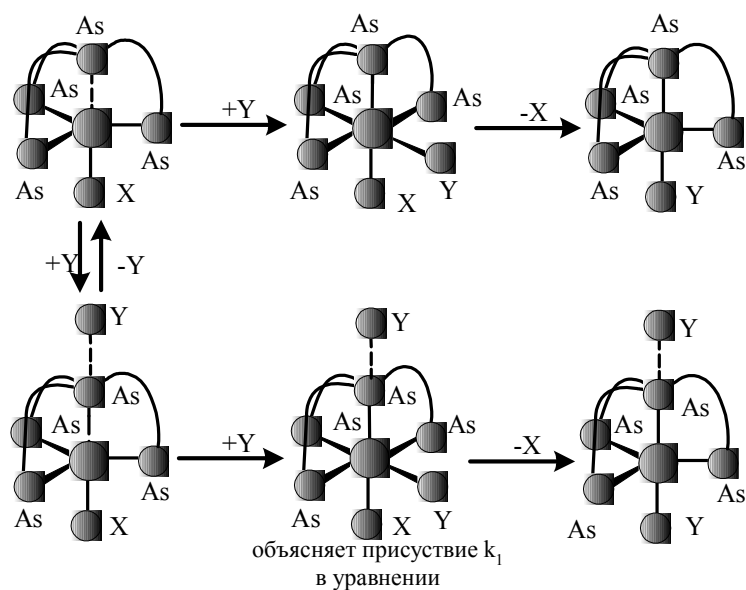
где M = Ni, Pd, Pt, а L – тригонально симметричный лиганд, такой, как трис-(о-дифениларсинофенил)арсин (QAS на рис. 14)

найденно уравнение скорости реакции

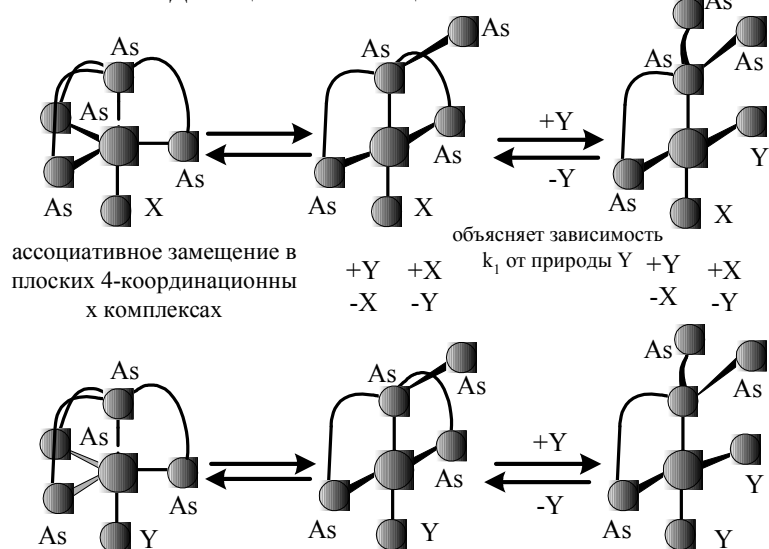
$$\text{скорость} = k_1 + k_2[Y] \cdot [MLX]^+$$

Следовательно, возможны два альтернативных механизма реакций на примере превращения в $[VLX]^+$:

Ассоциативный механизм с образованием ионной пары



Диссоциативно-ассоциативный механизм



2.7. ЗАМЕЩЕНИЕ В ШЕСТИКООРДИНАЦИОННЫХ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРАХ

2.7.1. Распространенность октаэдрической конфигурации

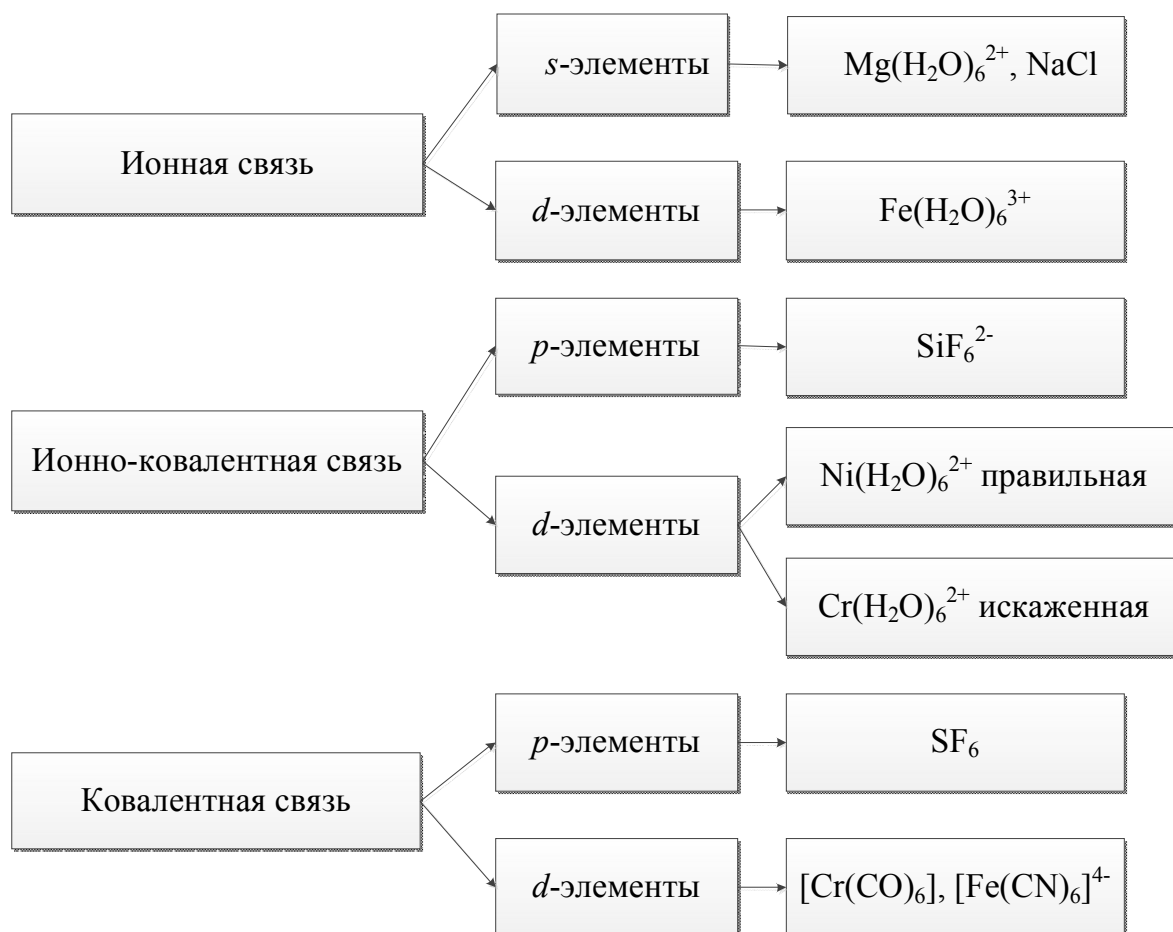


Таблица 8

Валентные состояния центрального иона, обеспечивающие образование октаэдрических комплексов

V(I)	Cr(0)	Mn(I)	Fe(II)	Co(III)	Ni(IV)
Nb(I)	Mo(0)	Tc(I)	Ru(II)	Rh(III)	Pd(IV)
Ta(I)	W(0)	Re(I)	Os(II)	Ir(III)	Pt(IV)

2.7.2. Механизм реакций замещения в координационном октаэдре

1. Диссоциативный механизм более вероятен, чем ассоциативный (типичным является механизм I_d).
2. В кинетике процесса большую роль играет растворитель.

Кинетика и механизм реакций замещения в координационном октаэдре с участием сольватированных ионов металлов

Таблица 9

Константы скорости и энтальпии активации обмена одной молекулы воды в высокоспиновых гексааквационных переходных металлов

	Me $k_1, \text{с}^{-1}$ $\Delta H, \text{ккал/моль}$	Me $k_1, \text{с}^{-1}$ $\Delta H, \text{ккал/моль}$	Me $k_1, \text{с}^{-1}$ $\Delta H, \text{ккал/моль}$
d^0	Sc ³⁺ $2 \cdot 10^7$		
d^1			
d^2		V ³⁺ $3 \cdot 10^3$	
d^3	V ²⁺ $1,2 \cdot 10^2$ 15,3	Cr ³⁺ $5 \cdot 10^7$ 26,7	
d^4	Cr ²⁺ $8,3 \cdot 10^9$		
d^5	Mn ²⁺ $3,1 \cdot 10^6$ 8,1	Fe ³⁺ $2,6 \cdot 10^3$	
d^6	Fe ²⁺ $3 \cdot 10^6$ 8	Co ³⁺ 10^3	Rh ³⁺ $4 \cdot 10^8$ 33
d^7	Co ²⁺ $2,5 \cdot 10^6$ 11,5		
d^8	Ni ²⁺ $3,6 \cdot 10^4$ 12,3		
d^9	Cu ²⁺ $7,4 \cdot 10^9$		
d^{10}	Zn ²⁺ $2 \cdot 10^7$	Ga ³⁺ $2 \cdot 10^3$ 6,3	In ³⁺ $2 \cdot 10^5$

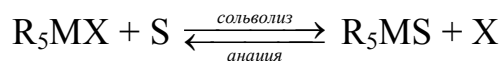
Пример

Механизм реакций комплексообразования с участием сольватированных ионов металлов на примере $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$:

1. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdots \text{Cl}^-$ (быстрое образование внешнесферного комплекса).
2. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \cdots \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{Cl}^{2+} \cdots \text{H}_2\text{O}$ (медленный процесс взаимного обмена).

Кинетика и механизм реакций замещения в координационном октаэдре в относительно инертных системах

Реакции сольволиза



1. Реакции сольволиза обычно *обратима*.
2. Положение равновесия очень сильно *зависит от природы S, X, M* и даже R.
3. *Вода обычно способствует* реакции сольволиза
4. На положение равновесия очень сильное влияние оказывает природа уходящей группы и центрального иона металла, а также другие лиганды комплекса.

Зависимость реакционной способности комплексов в реакциях сольволиза от природы центрального атома металла

Уменьшение реакционной способности в целом соответствует увеличению энергии активации и изменяется согласно ряду:



Таблица 10

Константы скорости первого порядка (измеренные при 25°C или экстраполированные до этой температуры и энthalпии активации реакции активации в водных растворах некоторых комплексов)

Металл (Me)	[Me(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺		цис-[Me en ₂ Cl ₂] ⁺		транс-[Me en ₂ Cl ₂] ⁺	
	10 ⁷ k, с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал/моль	10 ⁷ k, с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал/моль	10 ⁷ k, с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал/моль
Co(III)	17	23	2500	22	320	27
Cr(III)	73	24	3300	21	220	23
Ru(III)	8	23	450	21	-	-
Rh(III)	0,6	24	10	-	0,9	25
Ir(III)	0,001	-	-	-	0,005	29

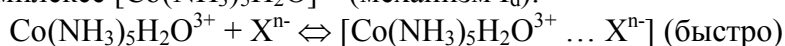
Зависимость реакционной способности комплексов в реакциях сольволиза от природы уходящей группы



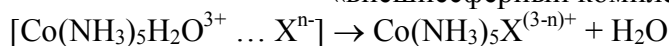
Реакции анации (реакции, обратные сольволизу).

Пример

Типичным представителем реакций анации является реакция замещения воды в комплексе [Co(NH₃)₅H₂O]³⁺ (механизм I_d):



«внешнесферный комплекс»



взаимный обмен

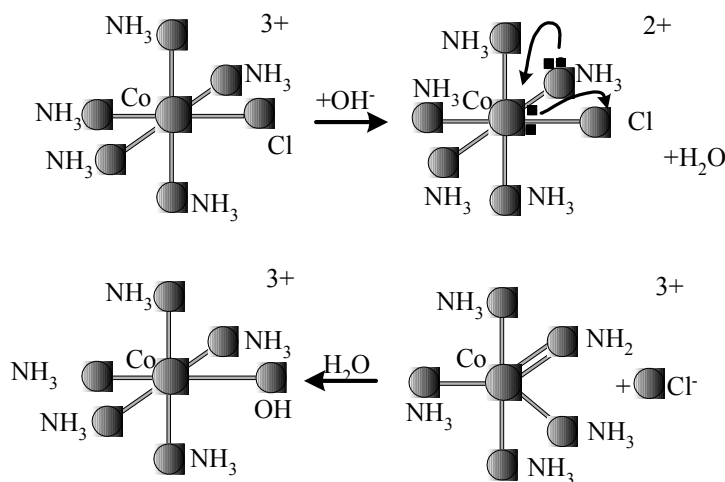
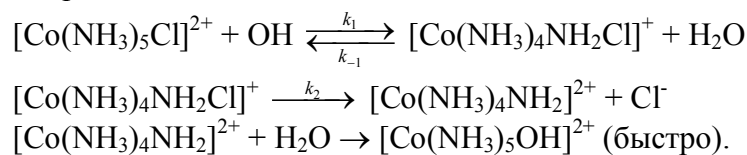
Основной гидролиз

1. Скорость описывается выражением:

$$-d[\text{комплекс}]/dt = k [\text{комплекс}][\text{OH}^-].$$
2. Типичный диссоциативный процесс (часто обозначают S_N1_{CB}).
3. Основной гидролиз связан со значительными изменениями конфигурации координационной сферы центрального атома.

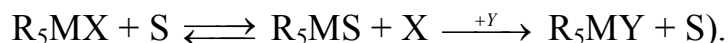
Пример

Для реакции $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + \text{OH}^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{Cl}^-$ процесс можно представить следующим образом:

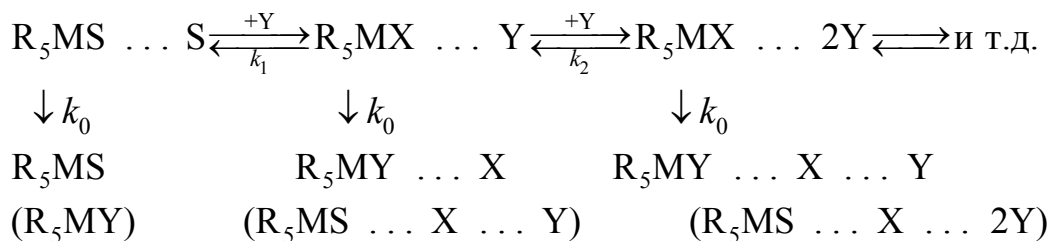


Реакции в неводных растворителях

Тип растворителя, а также его сольватирующая сила заметно сказываются на кинетике реакций сольволиза и криптосольволиза (*криптосольволиз* – процесс в ходе которого один лиганд замещается другим через реакцию сольволиза с последующей аниацией):



В ходе процесса наблюдается наличие ряда равновесных состояний, каждое из которых приводит к соединениям с собственной константой скорости взаимного обмена:



Общее выражение скорости принимает вид:

$$k_{\text{эксп}} = \frac{k_0 + k_1 K_1 [Y] + k_2 K_1 K_2 [Y]^2 \dots}{1 + K_1 [Y] + K_1 K_2 [Y]^2 \dots}$$

где k – константа скорости химического процесса, K – константа равновесия

2.7.3. Стереохимия замещения в координационном октаэдре

Почти во всех октаэдрических комплексах замещение протекает при полном сохранении конфигурации. Реакции, сопровождающиеся изменением в конфигурации, немногочисленны.

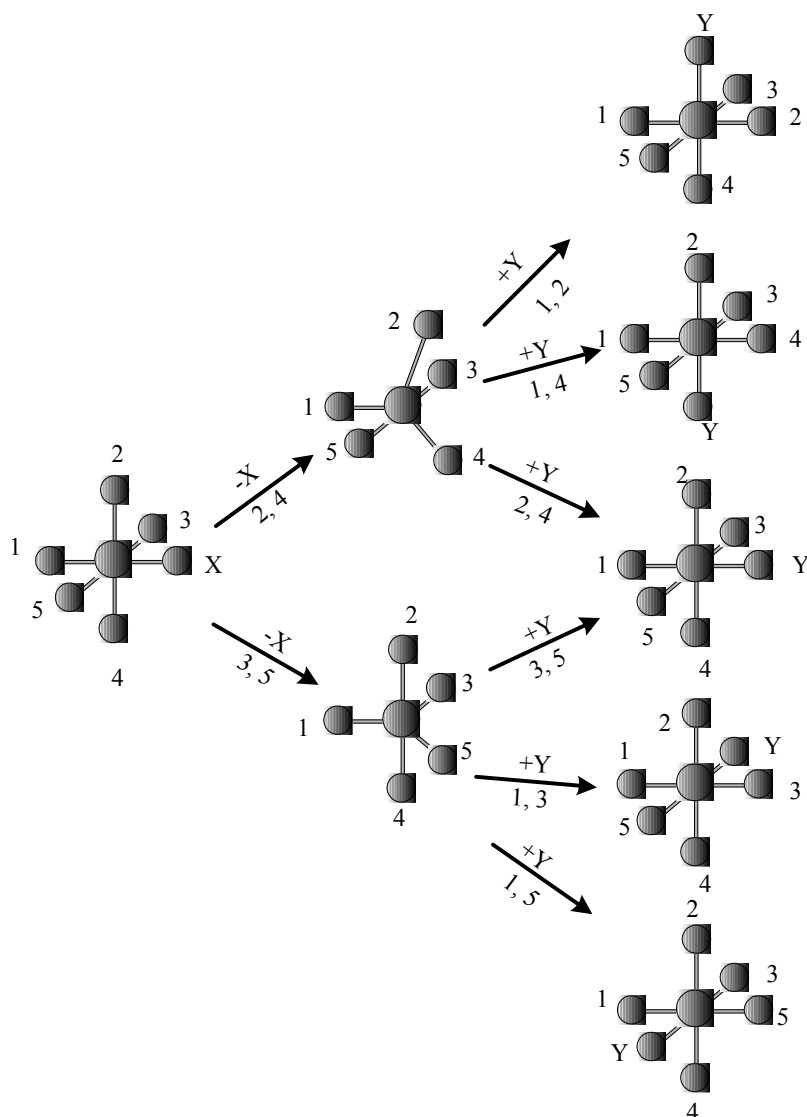


Рис. 16. Замещение, приводящее к образованию исходной или обращенной конфигурации; промежуточное соединение имеет конфигурацию тригональной бипирамиды

2.8. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

2.8.1. Типы стереохимических превращений

Стереохимические превращения можно разделить на:

1. стереохимические превращения, являющиеся прямым результатом замены лигандов;

(*транс*-[Co en₂Cl₂]+H₂O → 30% *цис*-+70% *транс*-[Co en₂H₂O Cl]²⁺ + Cl⁻).

2. стехиометрические превращения, которые могут быть результатом замещения (превращения в ряду аквакомплексов типа *цис-транс*-[Co en₂A H₂O]ⁿ⁺, (где A = H₂O и NCS) легко изомеризующихся и рацемизирующихся в водном растворе);

3. стехиометрические превращения, происходящие без замещения, но возможно с разрывом связи металл-лиганд (например, переход в подкисленном метаноле *цис*-[Co(diars)₂Cl₂]⁺ в *транс*-форму без обмена хлора; переход *транс*-[Co en₂ OHNH₃]²⁺ без обмена OH- или NH₃-групп);

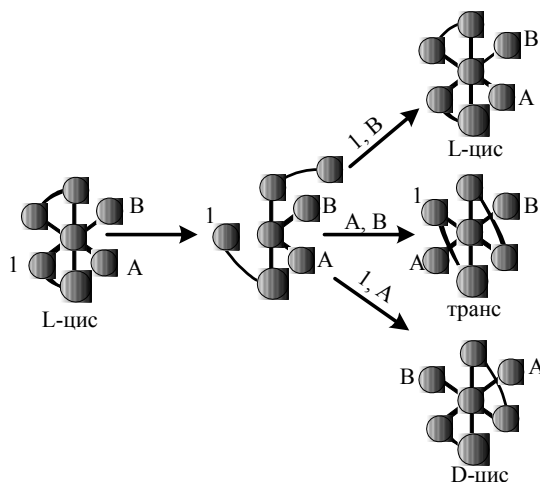


Рис. 17. Изомеризация молекулы M(AA)₂AB путем диссоциации; промежуточное состояние имеет конфигурацию тригональной бипирамиды

Если A и B связаны, как в молекуле M(AA)₃, путь A, B невозможен, а другие два пути приведут к D ⇌ L-превращениям

4. стехиометрические превращения, происходящие без какого-либо разрыва связи металл-лиганд (превдопревращение).

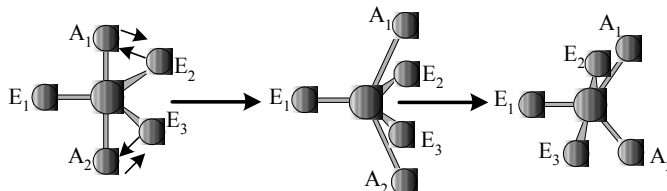
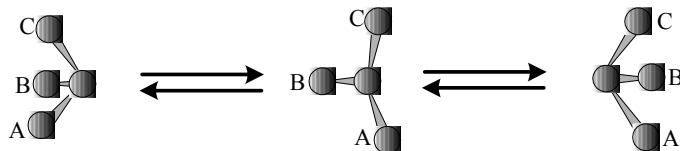


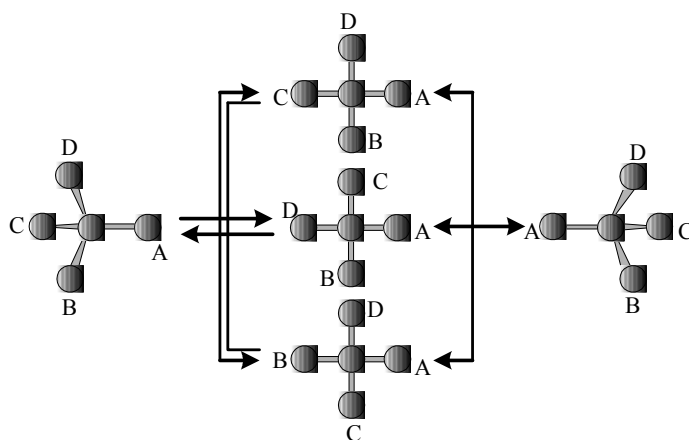
Рис. 18. Механизм псевдовращения Берри в 5-координационных соединениях. Центр вращения – лиганд E₁

2.8.2. Особенности механизма стереохимический превращений в комплексах с различными координационными числами

1) инверсия в трехкоординационных системах через тригональное плоское промежуточное состояние:

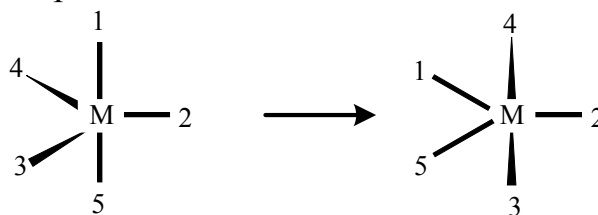


2) инверсия и псевдовращение в четырехкоординационных (тетраэдрических) системах через дополнительное тетрагональное плоское переходное состояние (в свою очередь плоские комплексы могут изомеризоваться через тетраэдрическое переходное состояние)

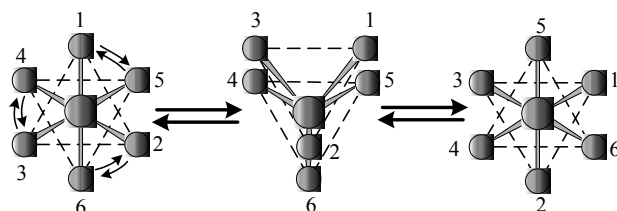


3) псевдовращение в 5-координационных системах:

• *Механизм скручивания Берри* предполагает, что один из лигандов является центром вращения и поэтому процесс превращения можно записать следующим образом $15 \xrightarrow{2} 34$:

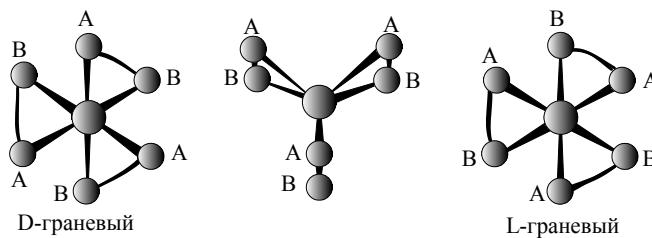


4) псевдовращение в 6-координационных системах (тригональное скручивание вокруг оси третьего порядка в октаэдре):

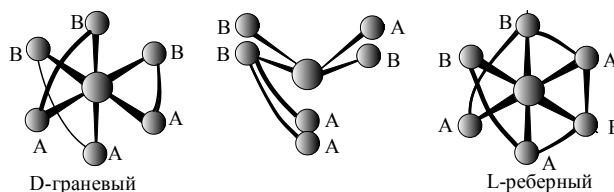


Типичные механизмы скручивания применительно к молекуле $M(AB)_3$:

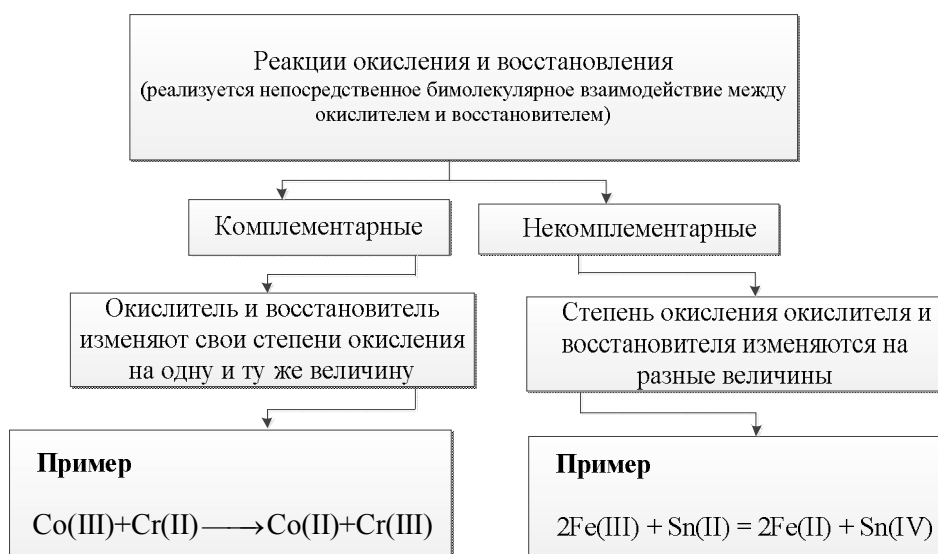
- *Механизм скручивания Бейлара* (происходит изомеризация $D \rightleftharpoons L$, но не граневый (*цис-*) \rightleftharpoons реберный (*транс-*)):

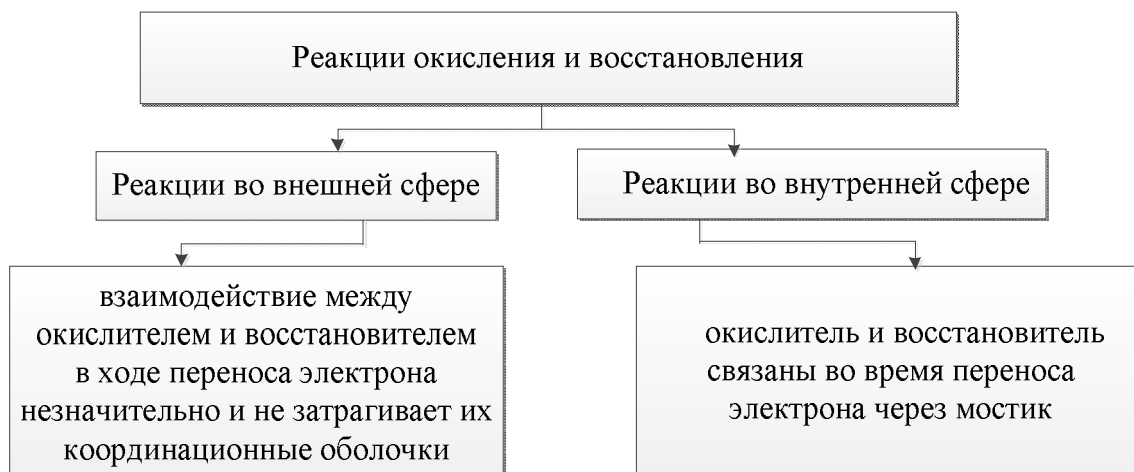


- *Механизм скручивания Рея и Дата* (изомеризация $D \rightleftharpoons L$ и граневый \rightleftharpoons реберный идет одновременно):



2.9. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ





2.9.1. Изучение механизма реакций окисления и восстановления

1. Проведение реакции с «захватом» реакционно-способного промежуточного соединения.
2. Исследование химических свойств и характеристик реагентов и соотнесение полученных данных с информацией по схожим процессам, специфичным к определенному реагенту.
3. Анализ кинетических характеристик.

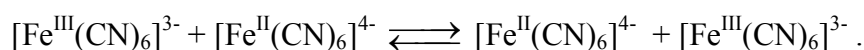
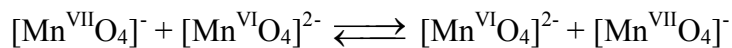
2.9.2. Окислительно-восстановительные реакции во внешней сфере

В случае окислительно-восстановительных реакций во внешней сфере скорость восстановления-окисления больше, чем у любого процесса замещения, протекающего с участием окислителя и восстановителя.

Пример

Типичными примерами окислительно-восстановительных реакций во внешней сфере могут быть:

$[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{bipy})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{Me}_2\text{bipy})_3]^{3+} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$,
 где Me_2bipy – 44'-диметил-22'-дипиридил, phen – 1,10-фенантролин (константа скорости второго порядка больше 10^8 моль/л с).

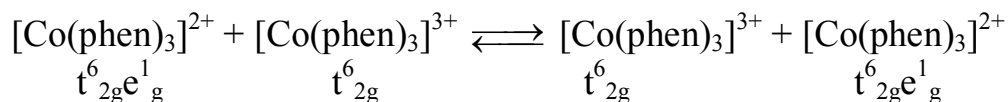


Процессы переноса электронов должны протекать в соответствии с *принципом Франка-Кондона*, согласно которому для непосредственного акта переноса электронов требуется период времени много меньший

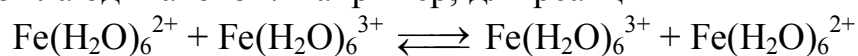
(примерно 10^{-15} с), чем тот, в течение которого ядра могут изменить свое положение ($>10^{-13}$ с).

Выводы из принципа Франка-Кондона.

1. В ходе акта переноса электронов не может произойти переноса углового момента ни к переходному состоянию, ни от него, причем на изменение в спиновом угловом моменте также будут наложены ограничения.



2. Необходима реорганизация и окислителя и восстановителя перед актом переноса электрона таким образом, чтобы и энергия в переходном состоянии была одинаковой. Например, для реакции



зависимость потенциальной энергии от длины связи Fe-O имеет вид, изображенный на рис. 19.

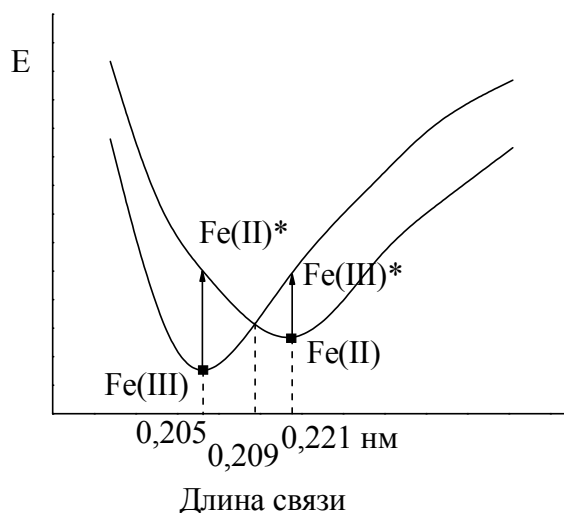
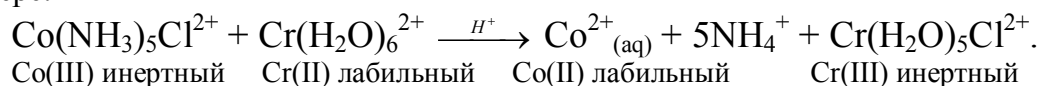


Рис. 19. Зависимость потенциальной энергии от длины связи Fe-O.

2.9.3. Окислительно-восстановительные реакции во внутренней сфере

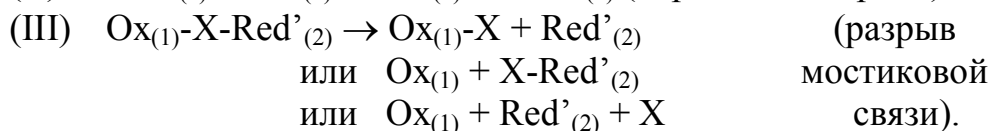
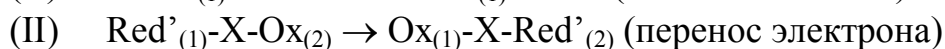
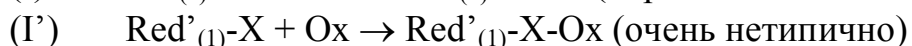
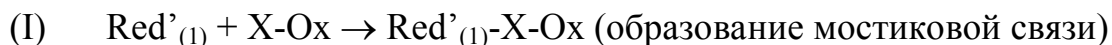
Пример

Типичный примере окислительно-восстановительных реакций во внутренней сфере:



Co(III) инертный Cr(II) лабильный Co(II) лабильный Cr(III) инертный

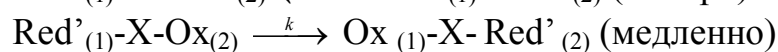
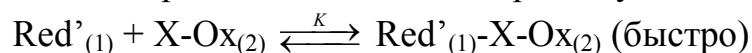
Механизм реакции можно представить в виде ряда последовательных стадий:



Процессы, определяющие скорость реакции во внутренней сфере

1. стадией образования мостиковой связи;

2. перенос электронов в мостиковом промежуточном соединении.



↓ (быстро)

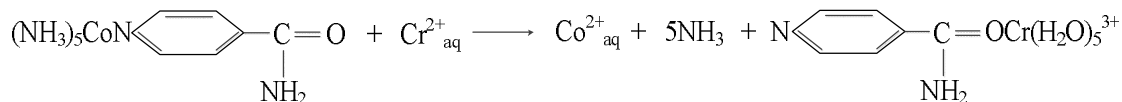
Продукты реакции

3. медленный разрыв мостиковой связи в продукте реакции окисление-восстановление.

4. Перенос электрона к мостиковой связи.

Пример

Реакции, в которых роль мостикового лиганда играет изоникотиномид являются типичными процессами, в которых лимитирующей стадией является перенос электрона к мостиковой связи.

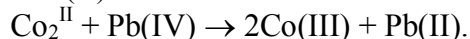
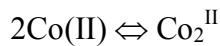


2.9.4. Катализ некомплементарных реакций

1. Катализ, осуществляемый потенциальными мостиковыми лигандами.

Пример

Реакция взаимодействия Co(III) и Pb(IV) в ледяной уксусной кислоте – типичный пример катализа, осуществляемого потенциальными мостиковыми лигандами.

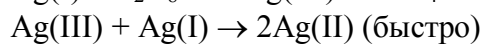
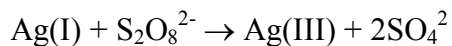


В этом случае «одноэлектронный компонент» реакции образует в предравновесном состоянии мостиковый димер, который реагирует с «двухэлектронным компонентом»

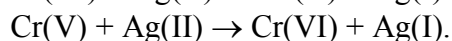
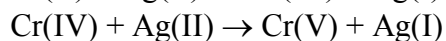
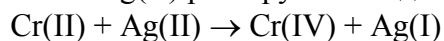
2. Катализ посредством другой окислительно-восстановительной пары.

Пример

В реакции окисления Cr(III) до Cr(IV) с помощью $S_2O_8^{2-}$ роль катализатора выполняет $AgNO_3$.



Затем $Ag(II)$ реагирует как одноэлектронный окислитель.



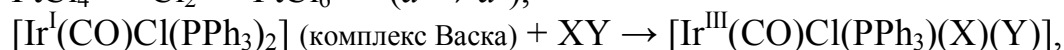
2.10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ, ЭЛИМИНИРОВАНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ

Таблица 11

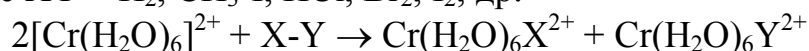
Электронная конфигурация, степень окисления и координационное число для некоторых *d*-элементов

Конфигурация	Примеры	Координационное число
d^{10}	Pd(0), Pt(0), Au(I)	2, 3, 4
d^8	Ru(0), Os(0), Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II)	4, 5
d^6	Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III), Pd(IV), Pt(IV)	6

2.10.1. Окислительно-восстановительные реакции присоединения (окислительного присоединения)



где $XY = H_2, CH_3-I, HCl, Br_2, I_2$, др.



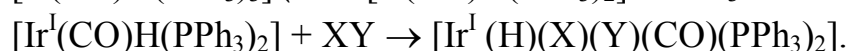
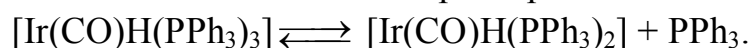
Механизм окислительного присоединения

Варианты протекания процессов окислительного присоединения

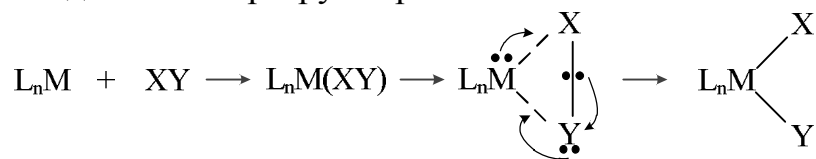
1. Реакция второго порядка:

$$\text{скорость} = k \cdot [\text{реагент 1}] \cdot [\text{реагент 2}].$$

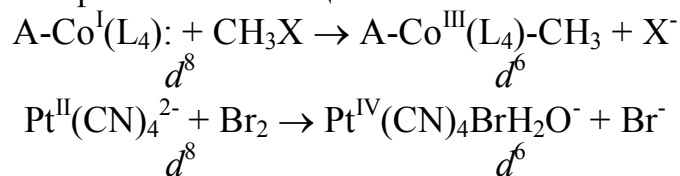
2. Возможен механизм с предварительной диссоциацией комплекса:



3. «Присоединение-перегруппировка»:



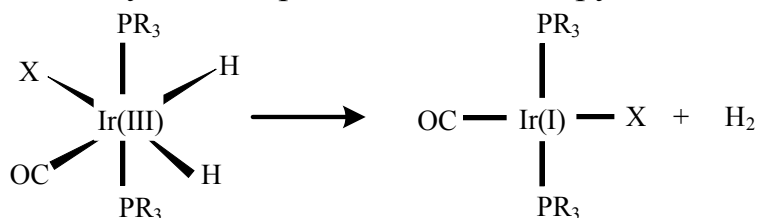
4. Вариант нуклеофильного замещения:



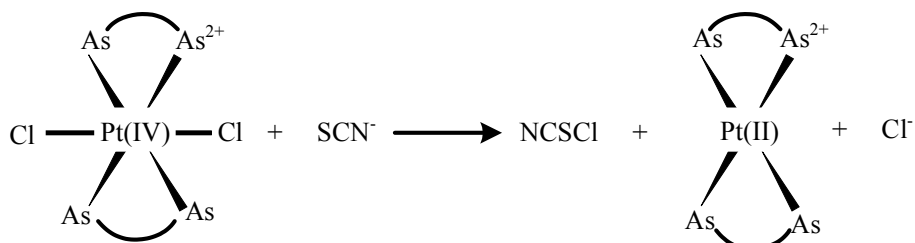
2.10.2. Восстановительное элиминирование

Варианты протекания восстановительного элиминирования.

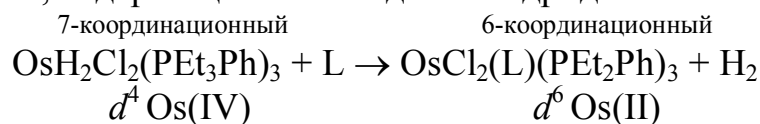
1. Мономолекулярный процесс, в котором два лиганда соединяются с образованием молекулы, которая затем элиминируется из комплекса:



2. Бимолекулярная реакция, в которой происходит атака на координированный лиганд и последующее выделение комплекса низшей степени окисления:

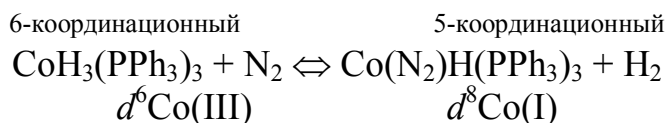


3. Реакция восстановительного элиминирования с участием гидридных комплексов, содержащих более одного гидрид-иона:



где L = CO или PMePh₂.

4. Обратимые реакции, лежащие в основе способов химической фиксации азота:



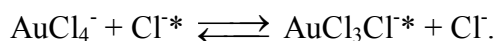
2.10.3. Окислительно-восстановительное замещение

Типы реакций окислительно-восстановительного замещения

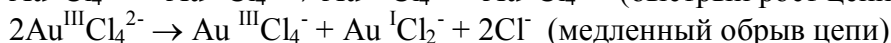
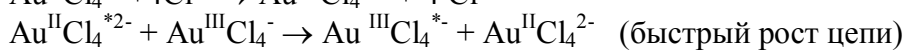
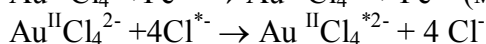
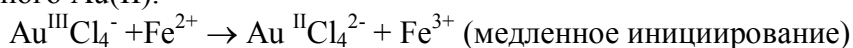
1. Временное изменение степени окисления центрального атома в процессе получения комплекса, который гораздо более лабилен к реакциям замещения, чем исходное соединение:

Пример

В присутствии Fe^{2+} механизм реакции



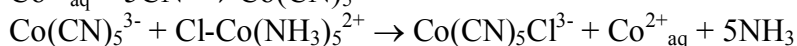
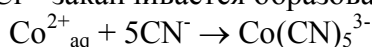
приобретает цепной характер и сопровождается одноэлектронным восстановлением до лабильного Au(II) .



2. Замещение как результат переноса мостиковой связи в реакции окисления-восстановления.

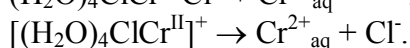
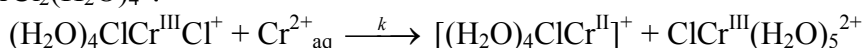
Пример

Катализируемая Co(II) реакция замещения NH_3 -группы на CN^- в ионе $\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ заканчивается образованием $\text{Co(CN)}_5\text{Cl}^{3-}$:



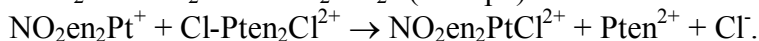
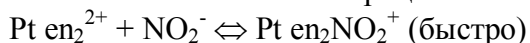
Пример

Катализируемая Cr(II) реакция аквотации путем замещения одного из хлорид-ионов в $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$:

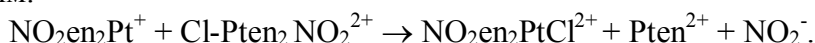


Пример

Реакция $\text{Pt en}_2\text{Cl}_2^{2+} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{Pt en}_2\text{NO}_2\text{Cl}^{2+} + \text{Cl}^-$ катализируется Pt en_2^{2+} путем окислительно-восстановительного процесса во внутренней сфере:



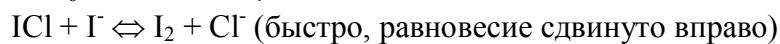
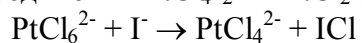
Поскольку NO_2^- в этой реакции является гораздо менее эффективным мостиковым агентом, то второй ион хлора вытеснить по этому механизму не представляется возможным.



3. Замещение путем обратимого окислительного присоединения.

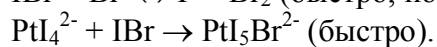
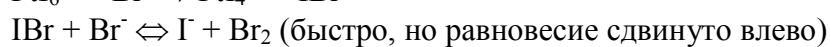
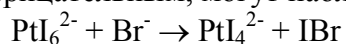
Пример

Реакция PtCl_6^{2-} и иодид-иона протекает через стадию образования двух промежуточных соединений $\text{PtCl}_4\text{I}_2^{2-}$ и $\text{PtCl}_2\text{I}_4^{2-}$:



Пример

В тех случаях, когда менее электроотрицательный галоген замещается более электроотрицательным, могут наблюдаться «лишние» промежуточные соединения.



Пример

Реакция замещения водорода на дейтерий в *транс*- $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$ катализируется кислотой и очень сильно зависит от природы иона:

