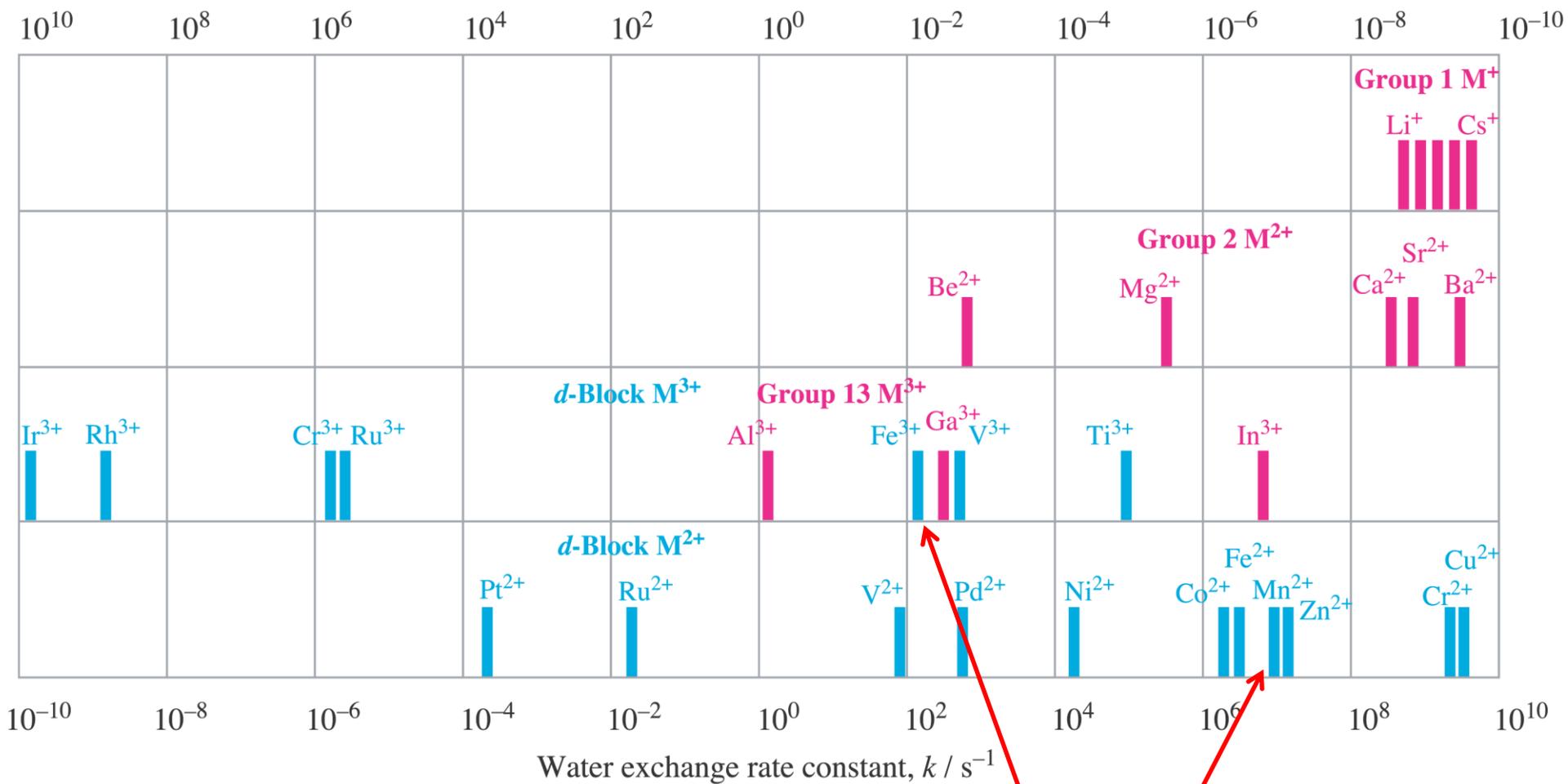


Average residence time for H₂O molecule in first hydration shell / s



d⁵ h.s.

Ordine di velocità osservato per lo scambio di H₂O
in [M(OH₂)₆]²⁺:



Nei complessi ottaedrici la velocità
di sostituzione dipende dalla
configurazione elettronica, che
influenza il ΔH^\ddagger

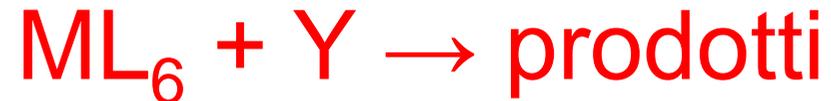
Le variazioni di ΔH^\ddagger dipendono dalle variazioni di LFSE
passando dal complesso di partenza allo stato di
transizione (i.e. se si ha una perdita o un guadagno)

Energia di attivazione del campo dei leganti (LFAE = LFSE – LFSE[#])

| Configurazione | Esempio | LFSE/ Δ_o^* | LFSE [†] / Δ_o^\dagger | LFAE/ Δ_o |
|-----------------------|--|-----------------------|---|---------------------|
| d ⁰ | Ca ²⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ | 0 | 0 | 0 |
| d ¹ | Ti ³⁺ | -0,4 | -0,46 | -0,06 |
| d ² | Ti ²⁺ | -0,8 | -0,91 | -0,11 |
| d ³ | V ²⁺ , Cr ³⁺ | -1,2 | -1 | 0,2 |
| d ⁴ , a.s. | Cr ²⁺ | -0,6 | -0,91 | -0,31 |
| d ⁴ , b.s. | Re ³⁺ | -1,6 | -1,46 | 0,13 |
| d ⁵ , a.s. | Mn ²⁺ | 0 | 0 | 0 |
| d ⁵ , b.s. | Fe ³⁺ | -2 | -1,91 | 0,09 |
| d ⁶ , a.s. | Fe ²⁺ | -0,4 | -0,46 | -0,06 |
| d ⁶ , b.s. | Ru ²⁺ , Ir ³⁺ , Pt ⁴⁺ | -2,4 | -2 | 0,4 |
| d ⁷ , a.s. | Co ²⁺ | -0,8 | -0,91 | -0,11 |
| d ⁷ , b.s. | Rh ²⁺ | -1,8 | -1,91 | -0,11 |
| d ⁸ | Ni ²⁺ | -1,2 | -1 | 0,2 |
| d ⁹ | Cu ²⁺ | -0,6 | -0,91 | -0,31 |
| d ¹⁰ | Zn ²⁺ | 0 | 0 | 0 |

* Ottaedro; † piramide a base quadrata; a.s., alto spin; b.s., basso spin.

Legge cinetica sperimentale per sostituzioni in complessi ottaedrici



- ad alte concentrazioni di Y la velocità di sostituzione dipende solo da ML_6 e non da Y, suggerendo un meccanismo dissociativo;
- a basse concentrazioni di Y la velocità della reazione dipende sia da Y che da ML_6 , suggerendo un meccanismo associativo.

Meccanismo di Eigen - Wilkins

$ML_6 + Y \rightleftharpoons \{ML_6, Y\}$ pre-equilibrio veloce, **complesso di incontro**
 $\{ML_6, Y\} \rightarrow$ prodotti *r.d.s.*

$$v = k[\{ML_6, Y\}]$$

$$K_E = [\{ML_6, Y\}]/[ML_6][Y]$$

$$v = k K_E [ML_6][Y]$$

$$[M]_{tot} = [ML_6] + [\{ML_6, Y\}]$$

$$[M]_{tot} = [ML_6] + K_E [ML_6][Y]$$

$$[M]_{tot} = [ML_6](1 + K_E[Y])$$

$$[ML_6] = [M]_{tot}/(1 + K_E[Y])$$

$$v = kK_E \frac{[Y][M]_{tot}}{1 + K_E[Y]}$$

$$k_{obs} = kK_E$$

Meccanismo di Eigen - Wilkins

Table 20.8 Complex formation by the $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ion $\text{ML}_6 + \text{Y} \rightarrow \text{prodotti}$

| Ligand | $k_{\text{obs}}/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ | $K_E/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$ | $(k_{\text{obs}}/K_E)/\text{s}^{-1}$ |
|---|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| CH_3CO_2^- | 1×10^5 | 3 | 3×10^4 |
| F^- | 8×10^3 | 1 | 8×10^3 |
| HF | 3×10^3 | 0.15 | 2×10^4 |
| H_2O^* | | | 3×10^3 |
| NH_3 | 5×10^3 | 0.15 | 3×10^4 |
| $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+$ | 4×10^2 | 0.02 | 2×10^4 |
| SCN^- | 6×10^3 | 1 | 6×10^3 |

meccanismo associativo

meccanismo dissociativo

* The solvent is always in encounter with the ion so that K_E is undefined and all rates are inherently first-order.

$$v = kK_E \frac{[\text{Y}][\text{M}]_{\text{tot}}}{1 + K_E[\text{Y}]}$$

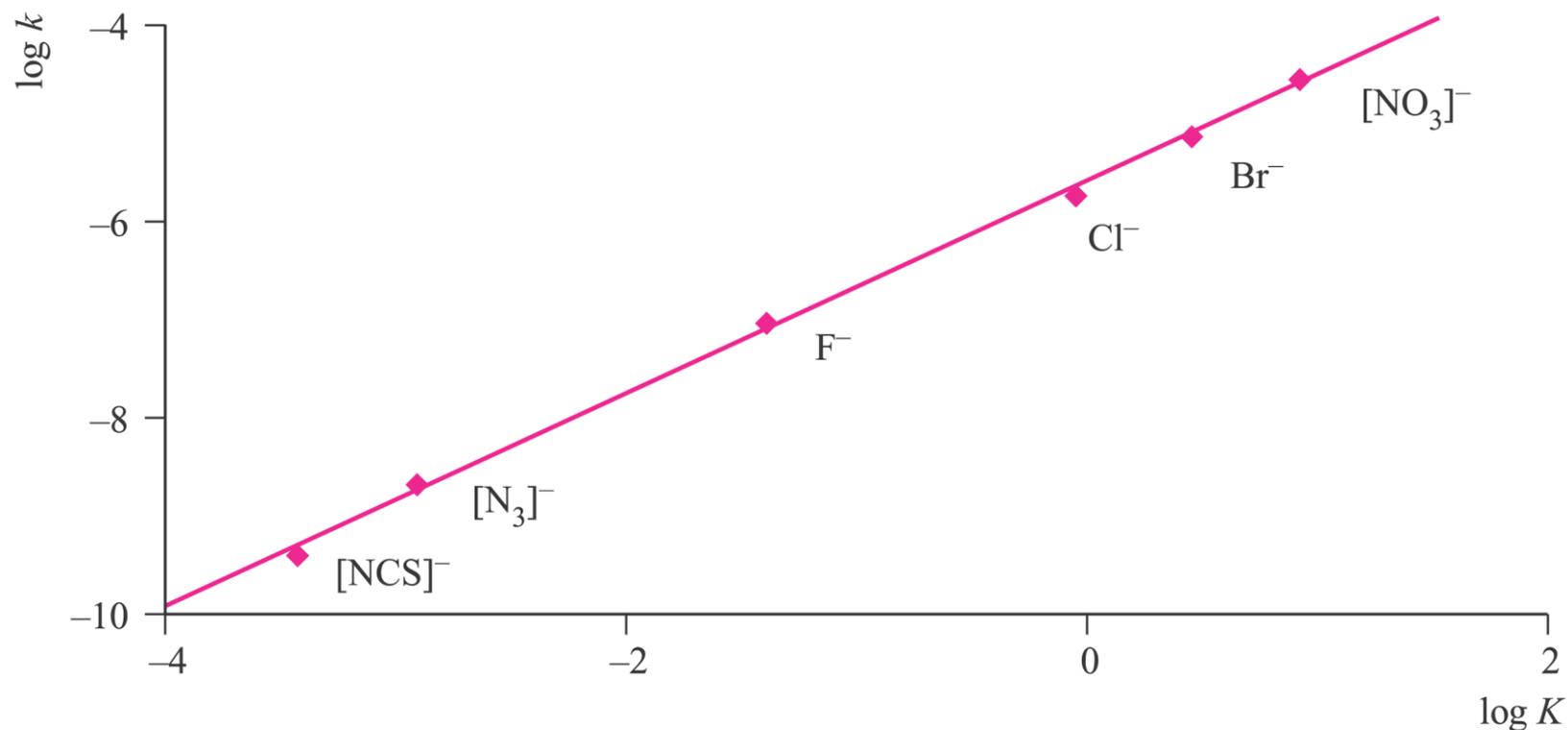
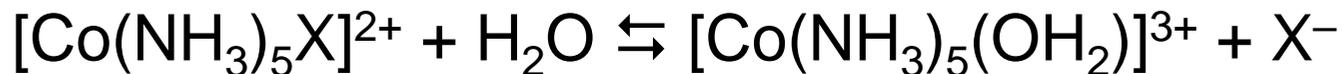
$$k_{\text{obs}} = kK_E$$



| | | | | | |
|------------------------------------|---------------|----|---------------------|--------------|------------------|
| Entering ligand, Y | NH_3 | py | $[\text{MeCO}_2]^-$ | F^- | $[\text{SCN}]^-$ |
| $k \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$ | 3 | 3 | 3 | 0.8 | 0.6 |

La velocità non dipende dalla natura del gruppo entrante → *meccanismo dissociativo*

Dipendenza della velocità di sostituzione dalla natura del **gruppo uscente**

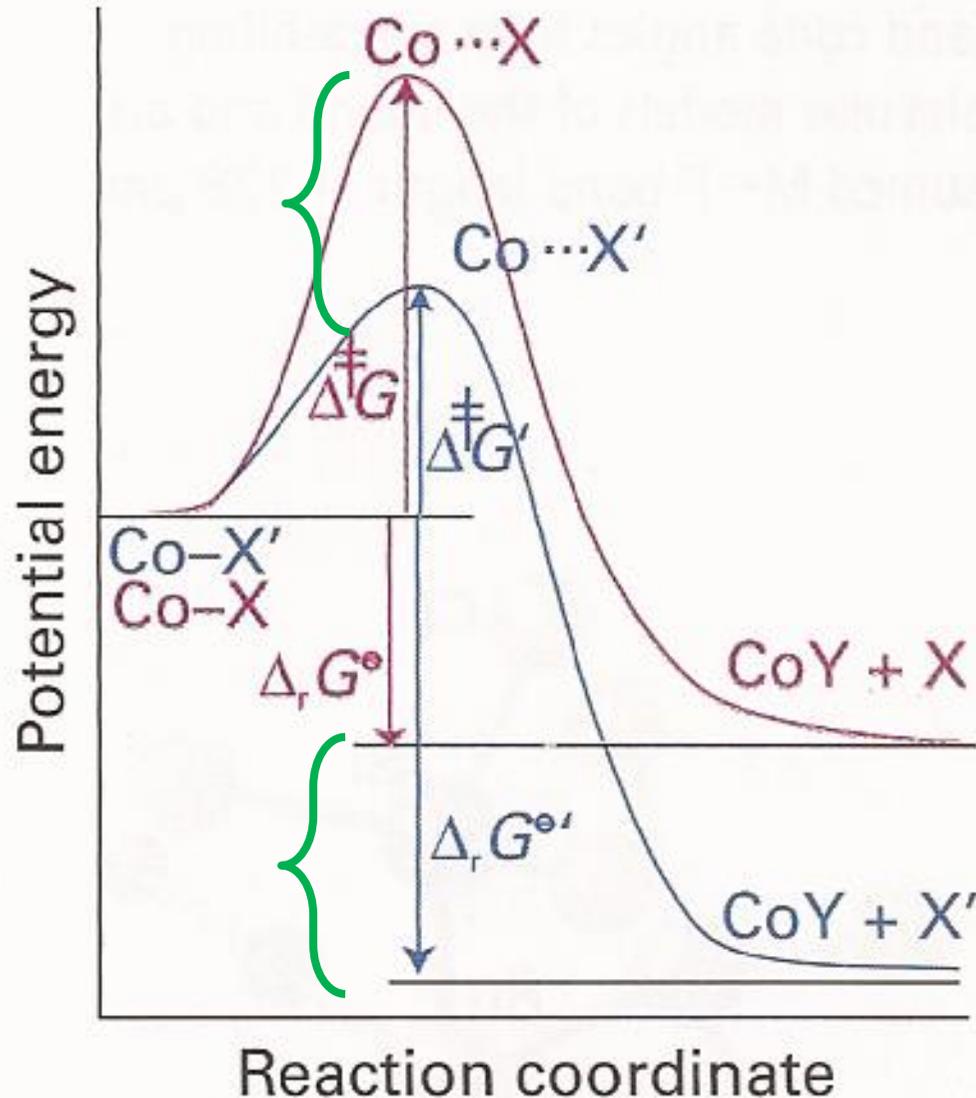


LFER: *Linear Free Energy Relation* (fra ΔG^\ddagger e ΔG°)

più il legame M-X è debole (cioè la K è grande) e più la sostituzione è veloce

LFER: *Linear Free Energy Relation*

relazione lineare fra ΔG^\ddagger e ΔG° con pendenza praticamente unitaria



lo stato di transizione è molto simile al prodotto

Effetto elettronico dei leganti spettatori sulla velocità di sostituzione

i leganti spettatori, sia *cis* che *trans* al gruppo uscente, influenzano la velocità di sostituzione proporzionalmente alla forza della loro capacità di fungere da σ e π -donatori

Angolo di cono di Tolman

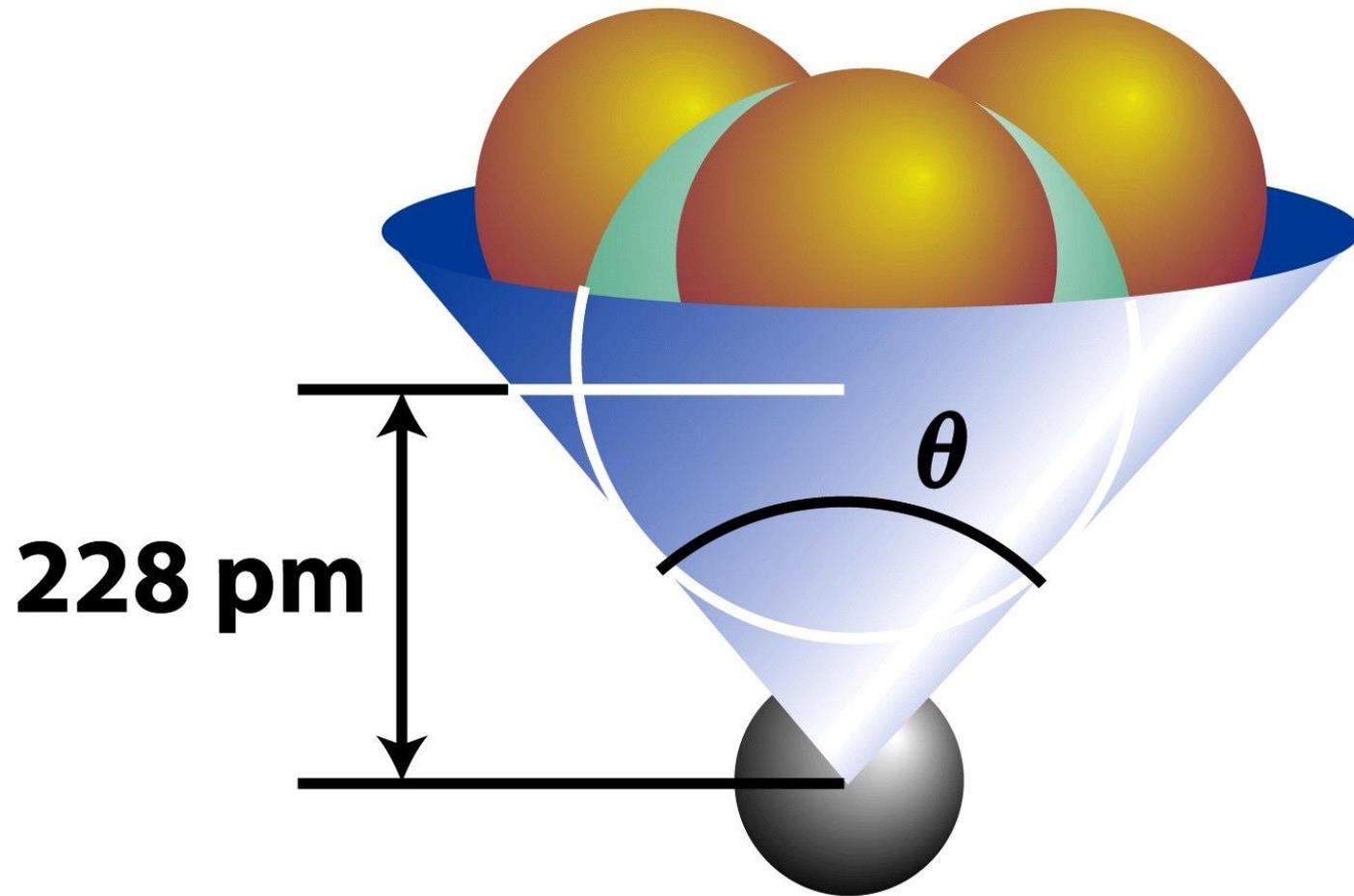
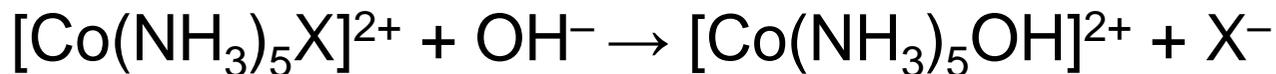


TABELLA 21.7 Angoli di cono di Tolman per svariati leganti.

| Legante | $\theta/^\circ$ | Legante | $\theta/^\circ$ |
|--------------------------------------|-----------------|---|-----------------|
| CH ₃ | 90 | P(OC ₆ H ₅) ₃ | 127 |
| CO | 95 | PBu ₃ | 130 |
| Cl, Et | 102 | PEt ₃ | 132 |
| PF ₃ | 104 | η^5 -C ₅ H ₅ (Cp) | 136 |
| Br, Ph | 105 | PPh ₃ | 145 |
| I, P(OCH ₃) ₃ | 107 | η^5 -C ₅ Me ₅ (Cp*) | 165 |
| PMe ₃ | 118 | 2,4-Me ₂ C ₅ H ₃ | 180 |
| <i>t</i> -Butyl | 126 | P(<i>t</i> Bu) ₃ | 182 |

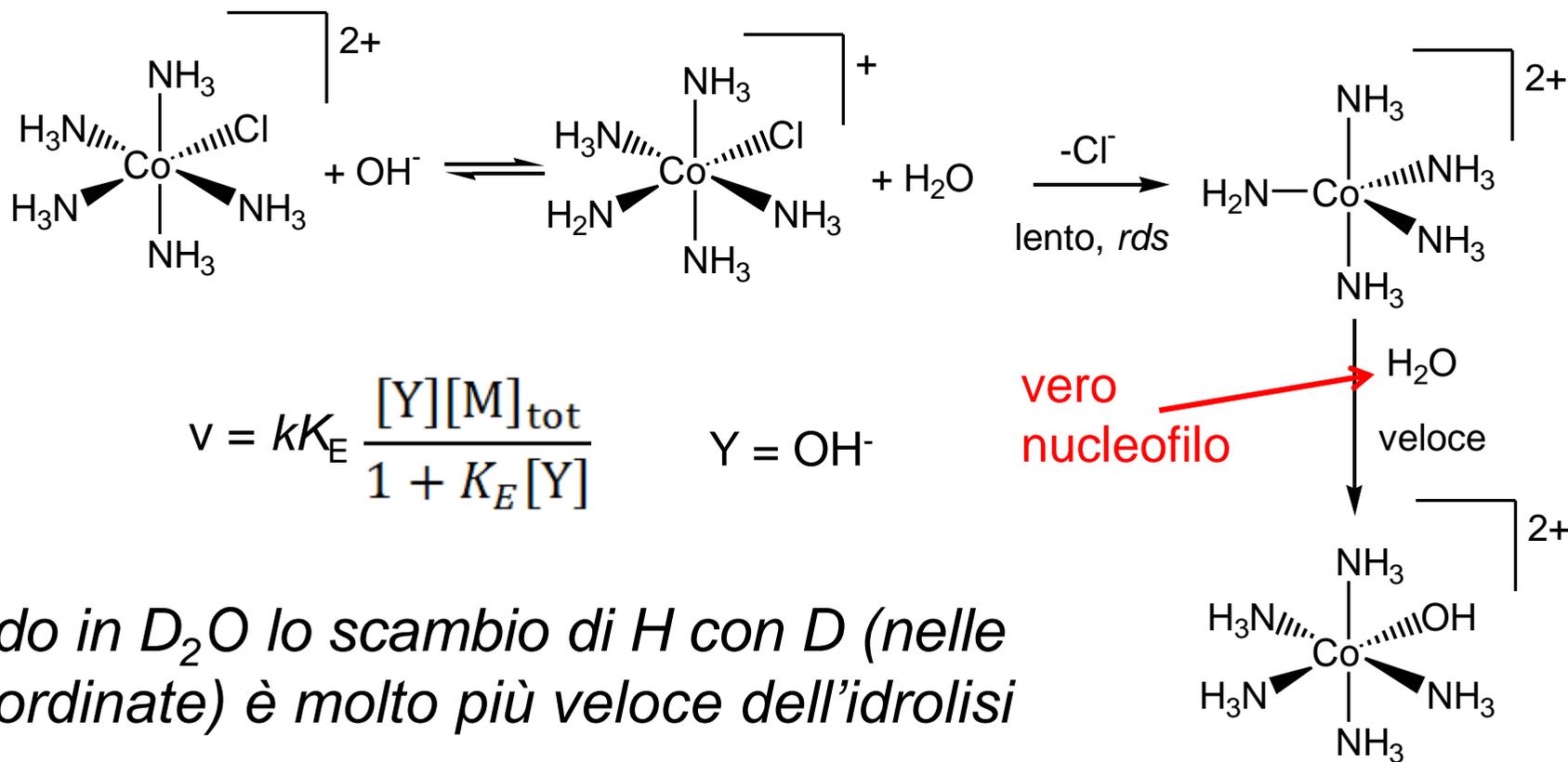
Per il dmsO l'angolo di cono di Tolman vale $\theta = 112^\circ$ per dmsO- κ S, e $\theta = 100^\circ$ per dmsO- κ O

Idrolisi catalizzata da base (S_N1cb)



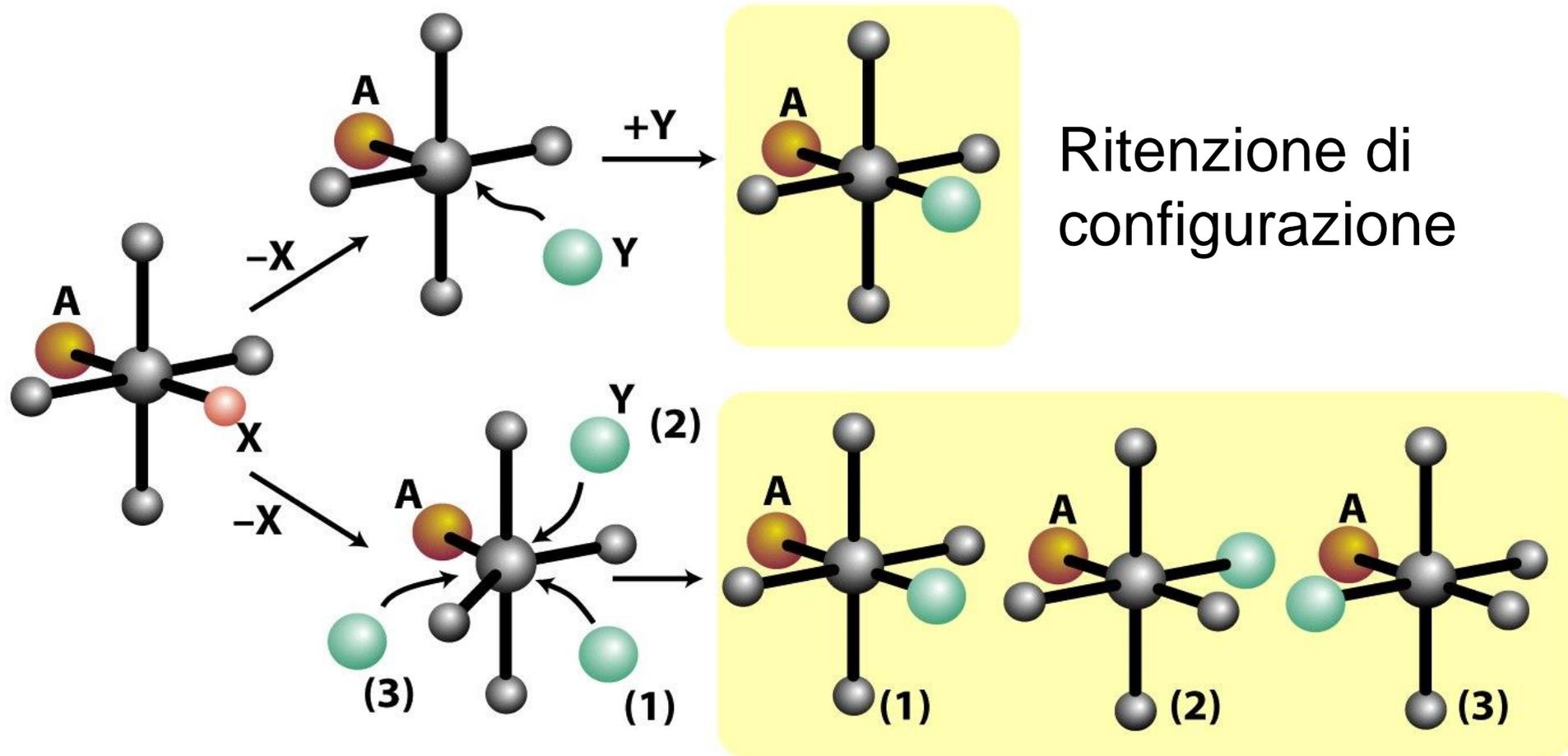
$$v = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]$$

Legge cinetica apparentemente di tipo associativo



operando in D_2O lo scambio di H con D (nelle NH_3 coordinate) è molto più veloce dell'idrolisi

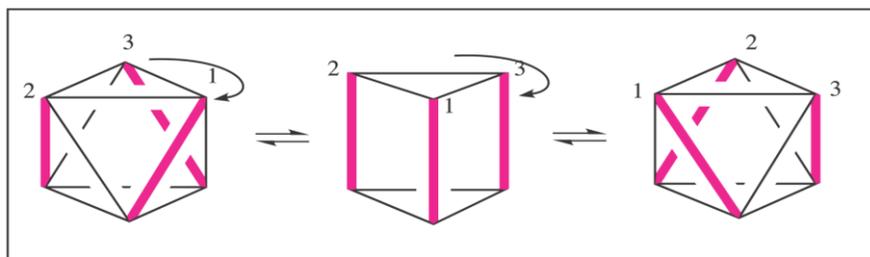
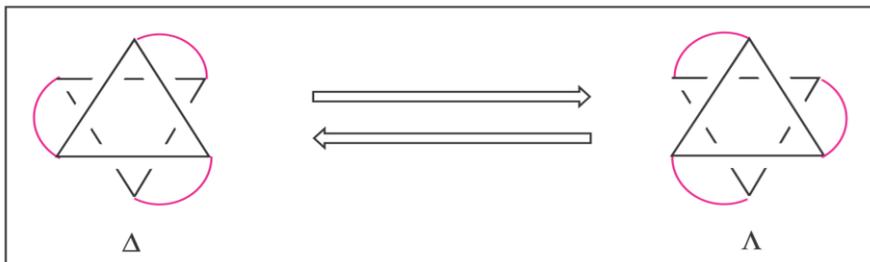
Stereochimica delle sostituzioni nei complessi ottaedrici



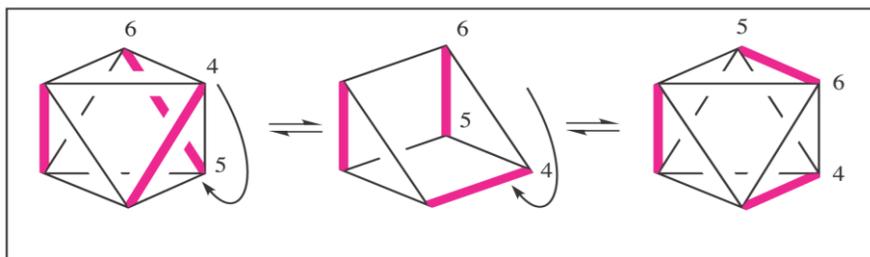
$$cis/trans = 2:1$$

Isomerizzazione e racemizzazione in complessi ottaedrici

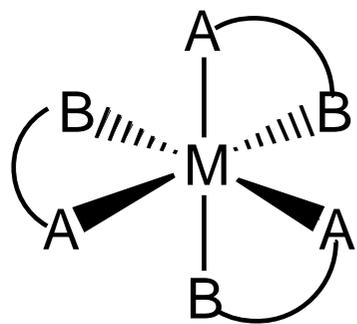
Meccanismi torsionali per l'interconversione di enantiomeri Λ e Δ di $[M(\text{chel})_3]$



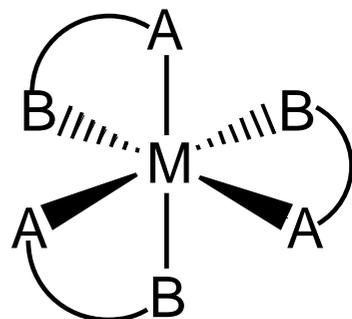
Bailar twist



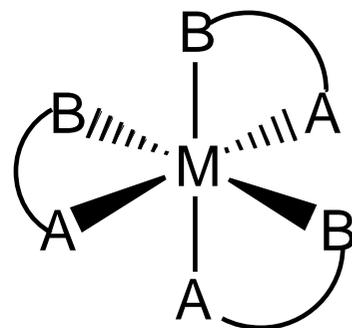
Ray-Dutt
twist



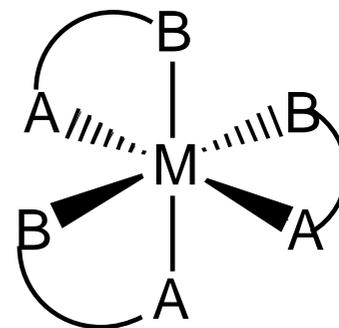
*fac*Δ



*fac*Δ



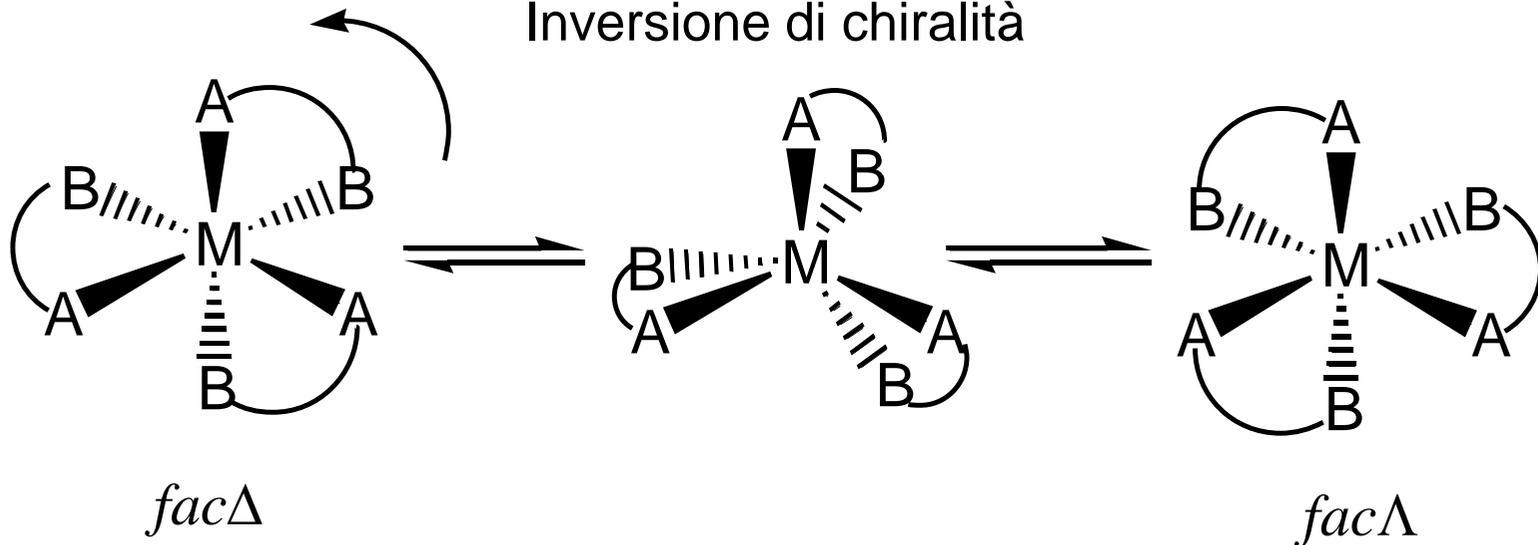
*mer*Δ



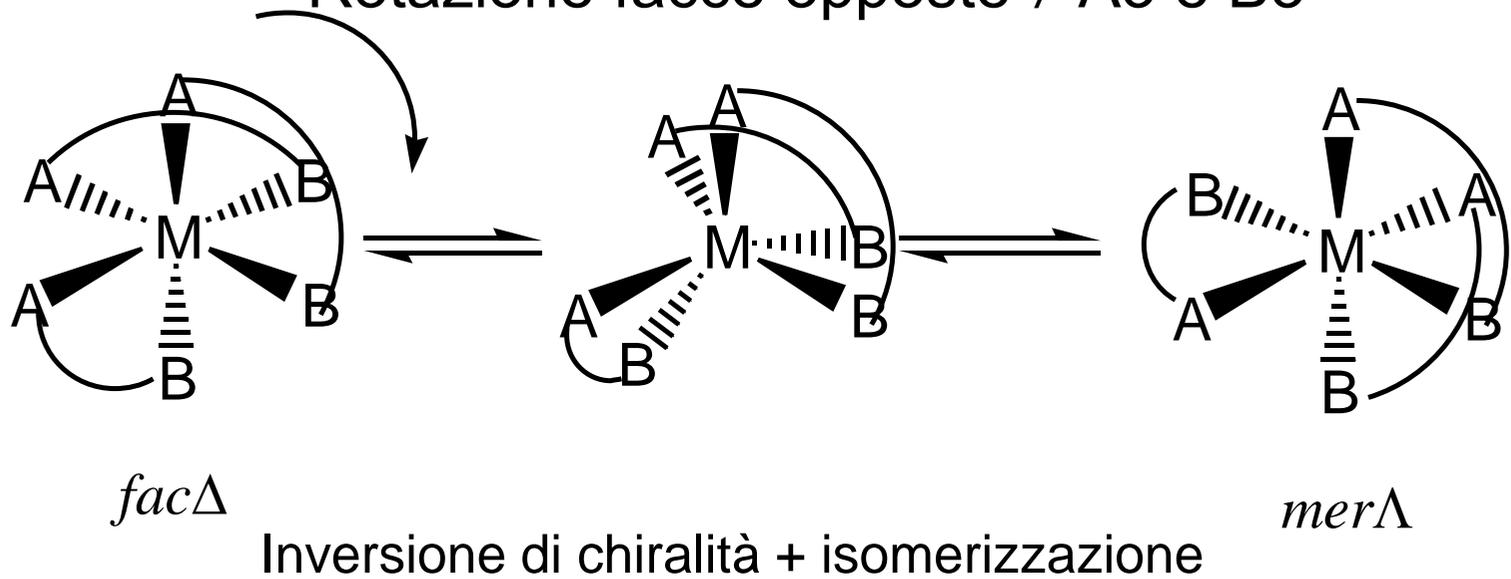
*mer*Δ

Rotazione facce opposte A3 e B3

Inversione di chiralità



Rotazione facce opposte ≠ A3 e B3



meccanismo con apertura di un chelante

