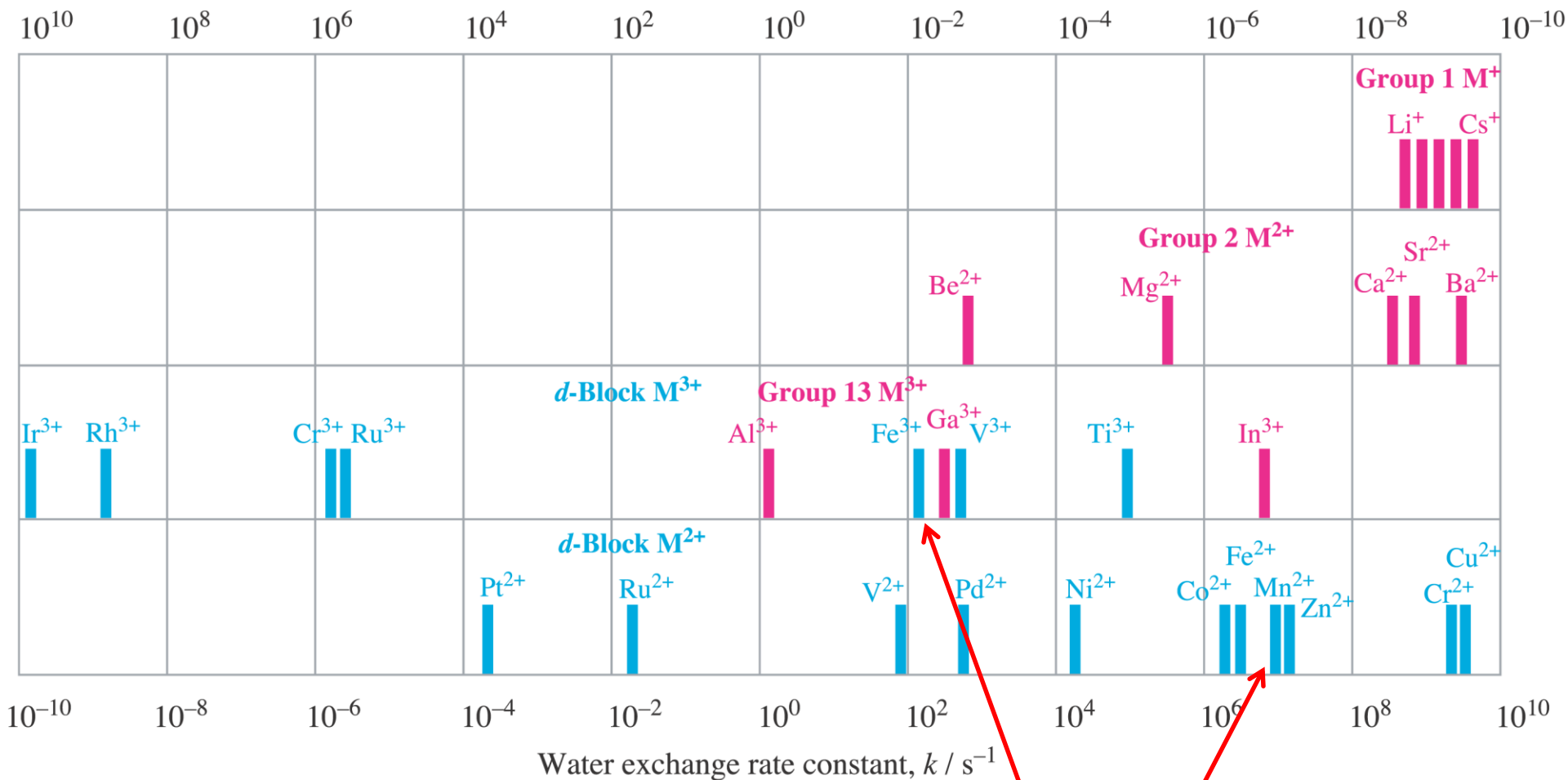


Average residence time for H₂O molecule in first hydration shell / s



Kinetically inert

Kinetically labile

d^5 h.s.

Ordine di velocità osservato per lo scambio di H_2O
in $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$:



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.

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

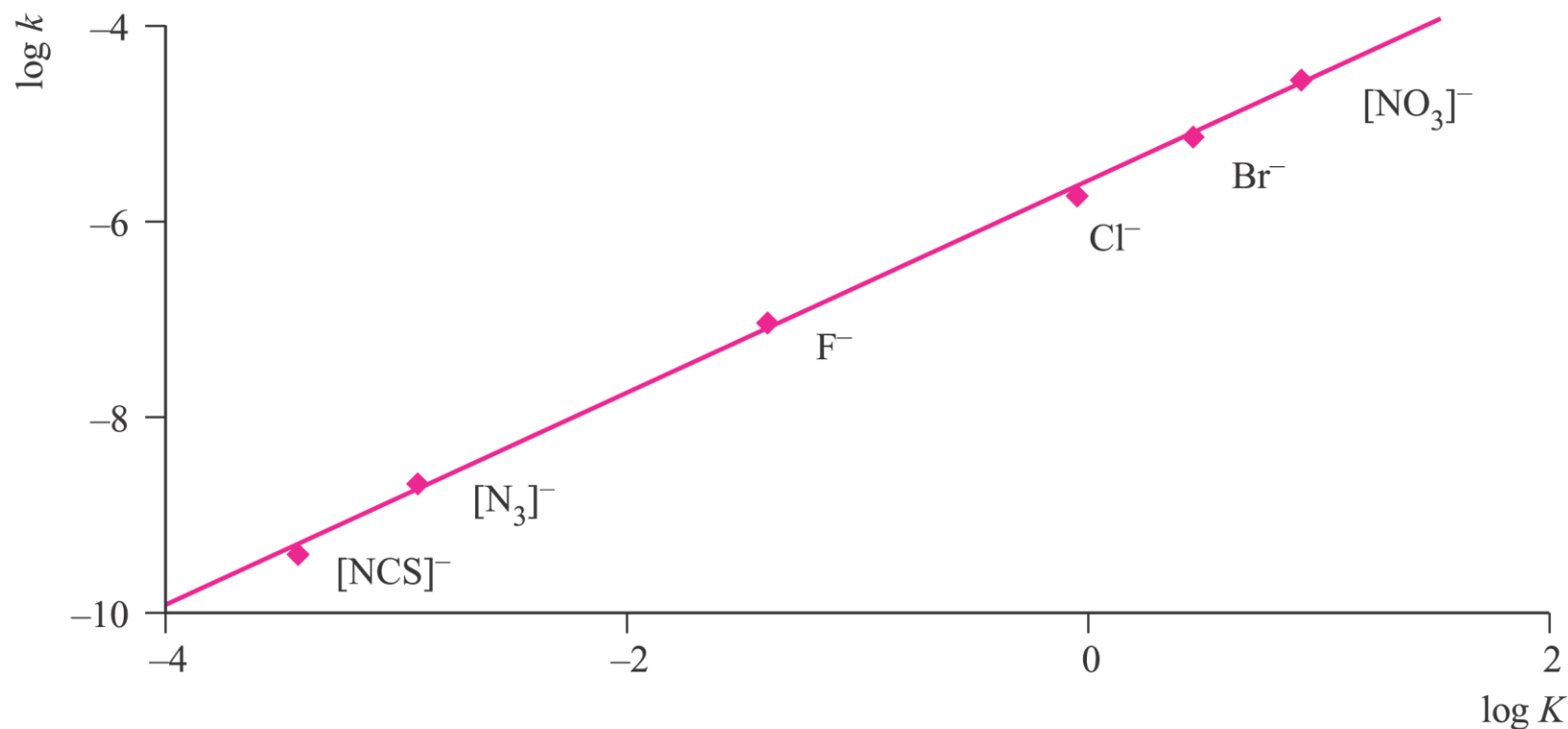
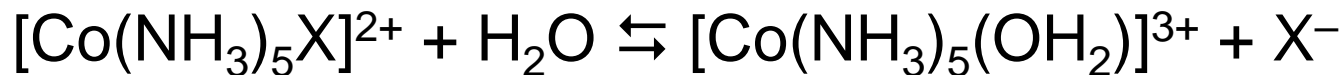
$$k_{\text{obs}} = kK_E$$



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**

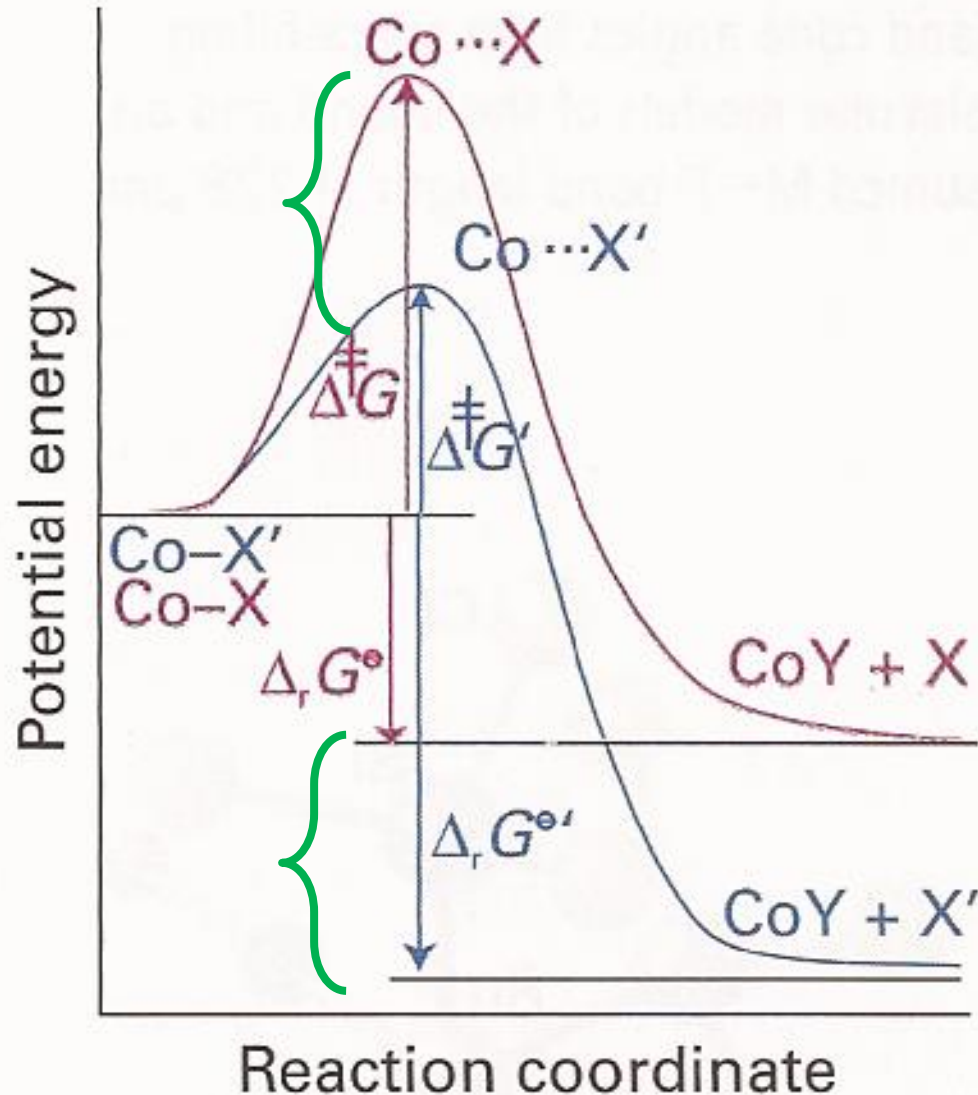


LFER: *Linear Free Energy Relation* (fra ΔG^\ddagger e ΔG°)

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

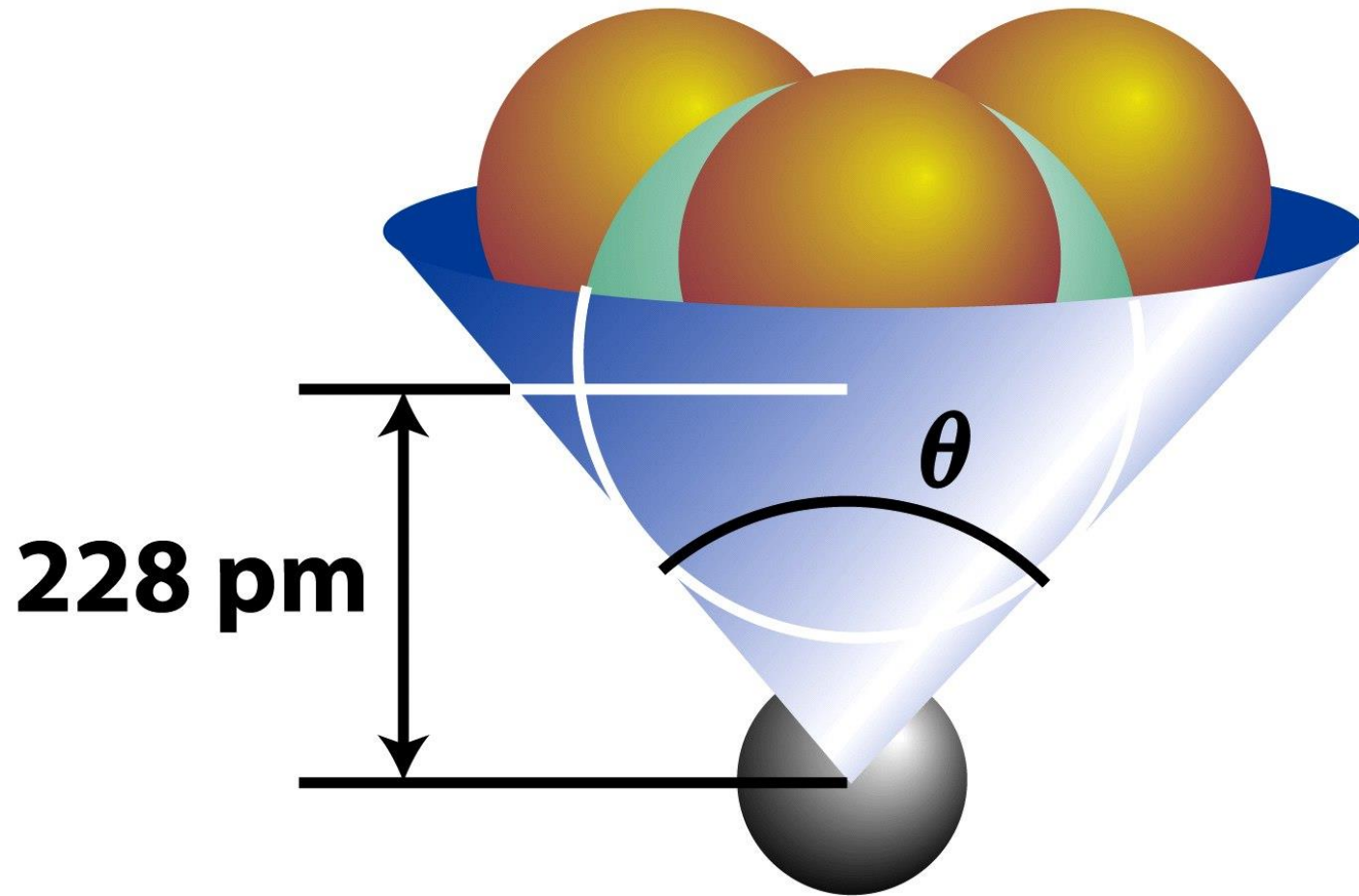
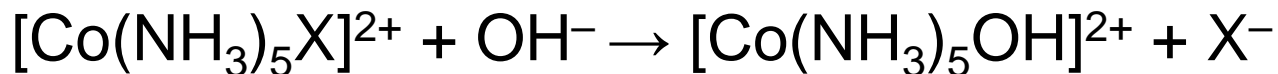


TABELLA 21.7 Angoli di cono di Tolman per svariati leganti.

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

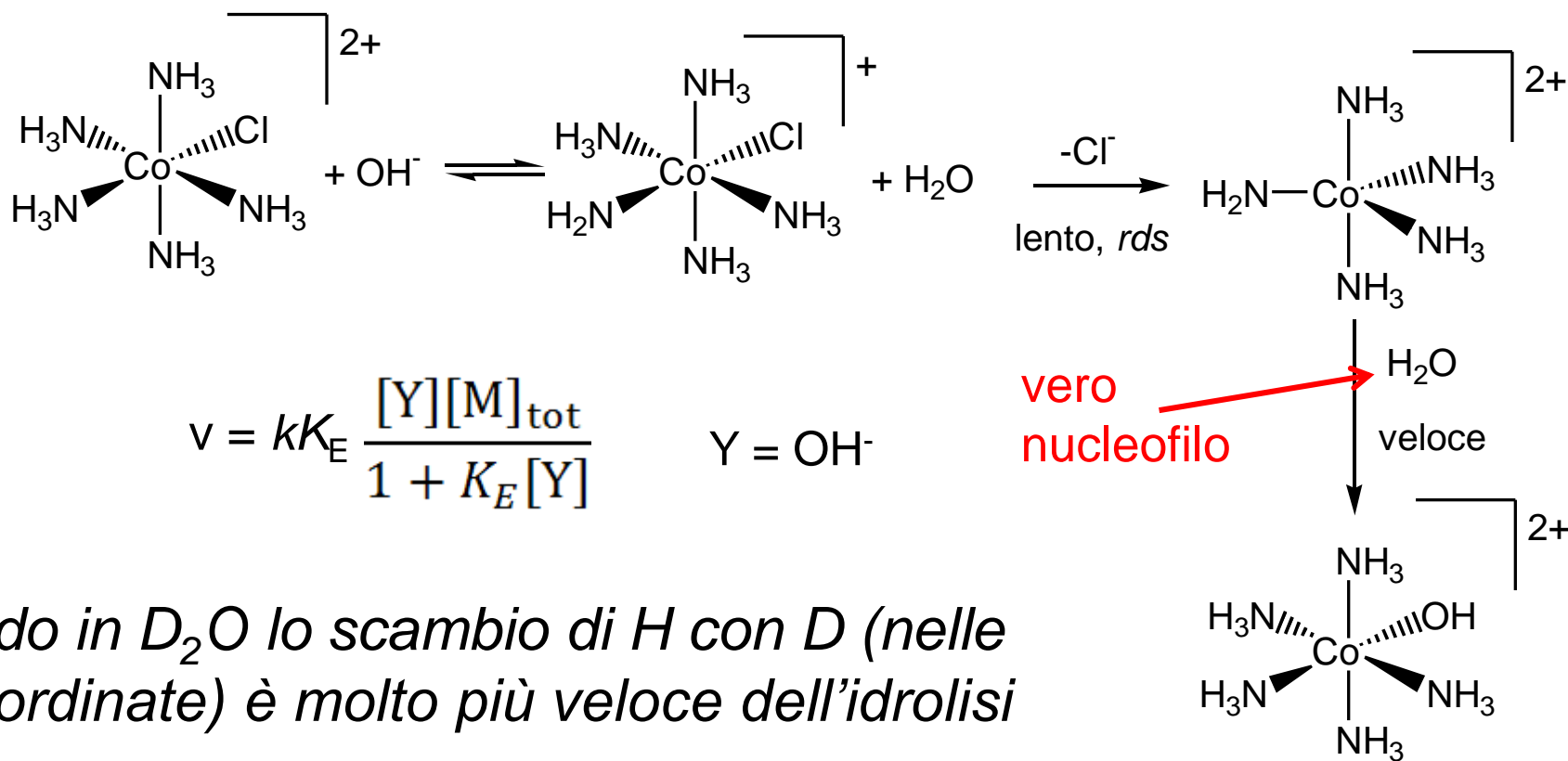
Per il dmsO l'angolo di cono di Tolman vale $\theta = 112^\circ$ per dmsO- κ S, e $\theta = 100^\circ$ per dmsO- κ O

Idrolisi catalizzata da base (S_N1cb)



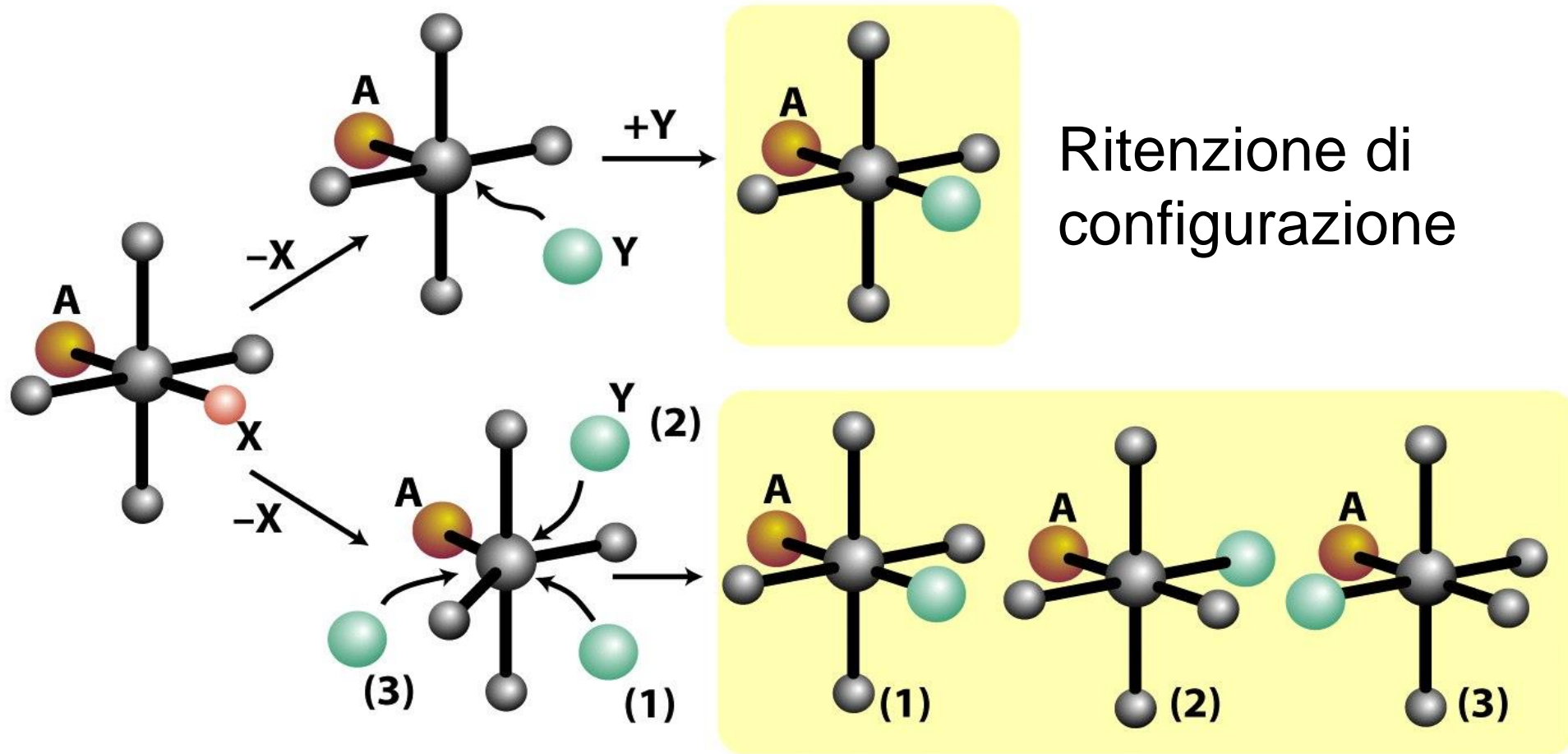
$$v = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]$$

Legge cinetica apparentemente di tipo associativo

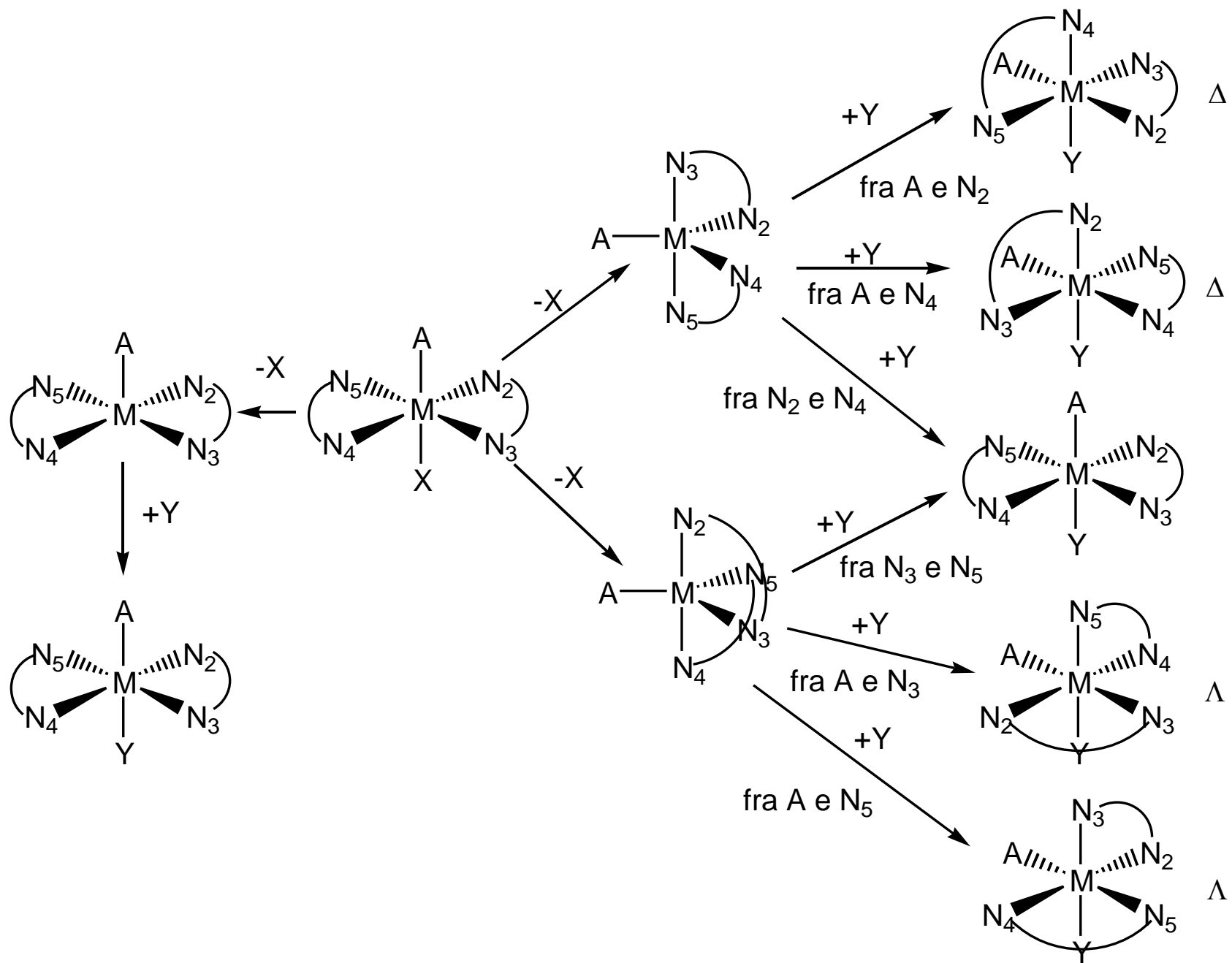


operando in D_2O lo scambio di H con D (nelle NH_3 coordinate) è molto più veloce dell'idrolisi

Stereochimica delle sostituzioni nei complessi ottaedrici

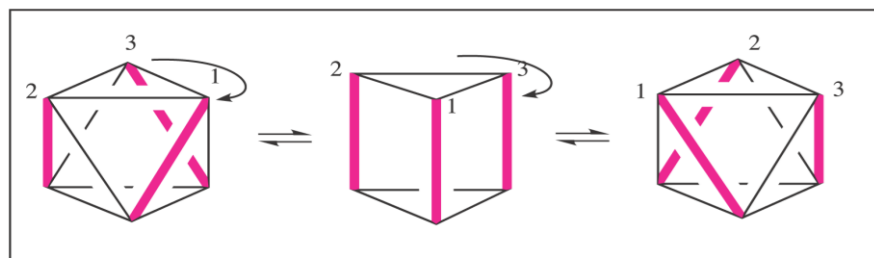
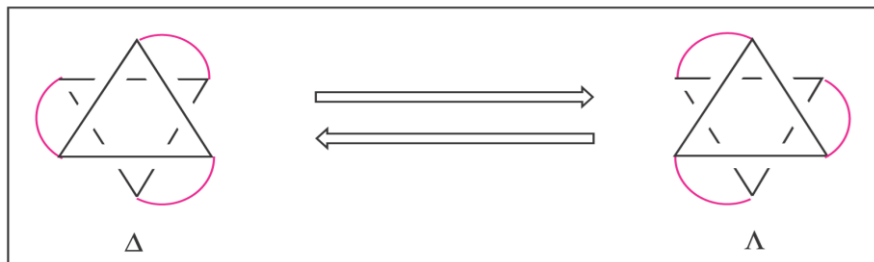


$$cis/trans = 2:1$$



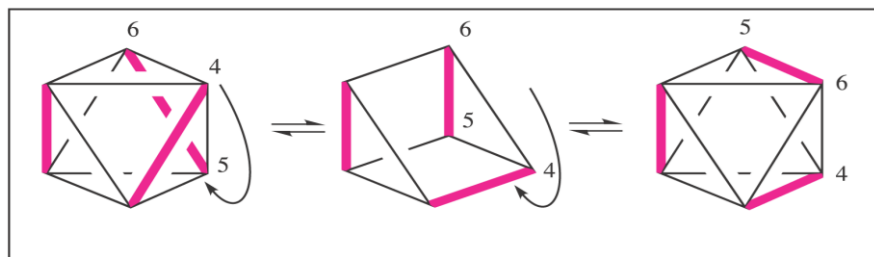
Isomerizzazione e racemizzazione in complessi ottaedrici

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



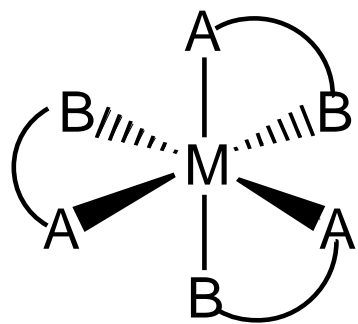
(a)

Bailar twist

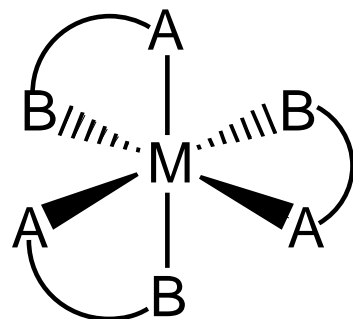


(b)

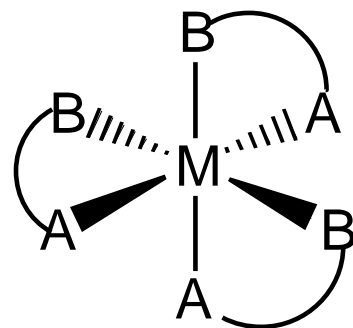
Ray-Dutt
twist



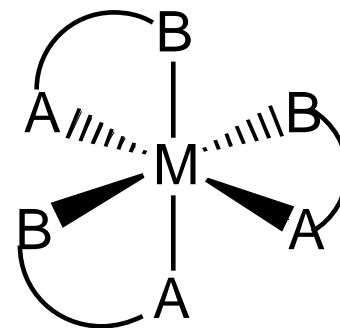
*fac*Δ



*fac*Δ



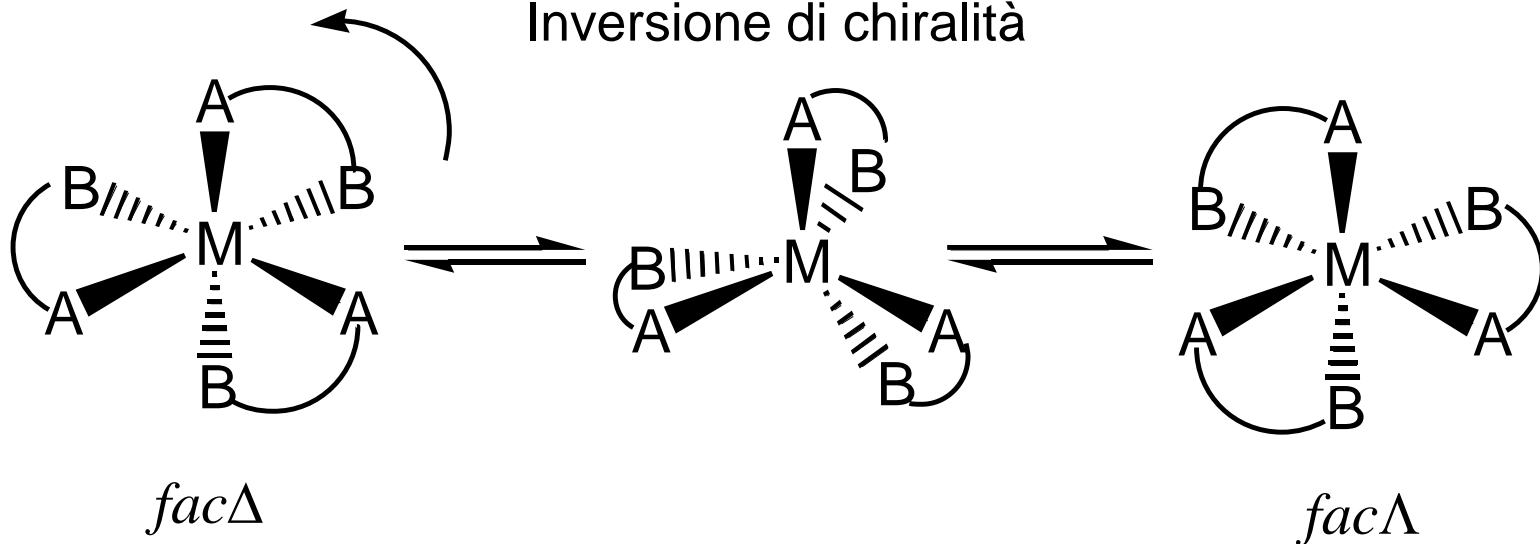
*mer*Δ



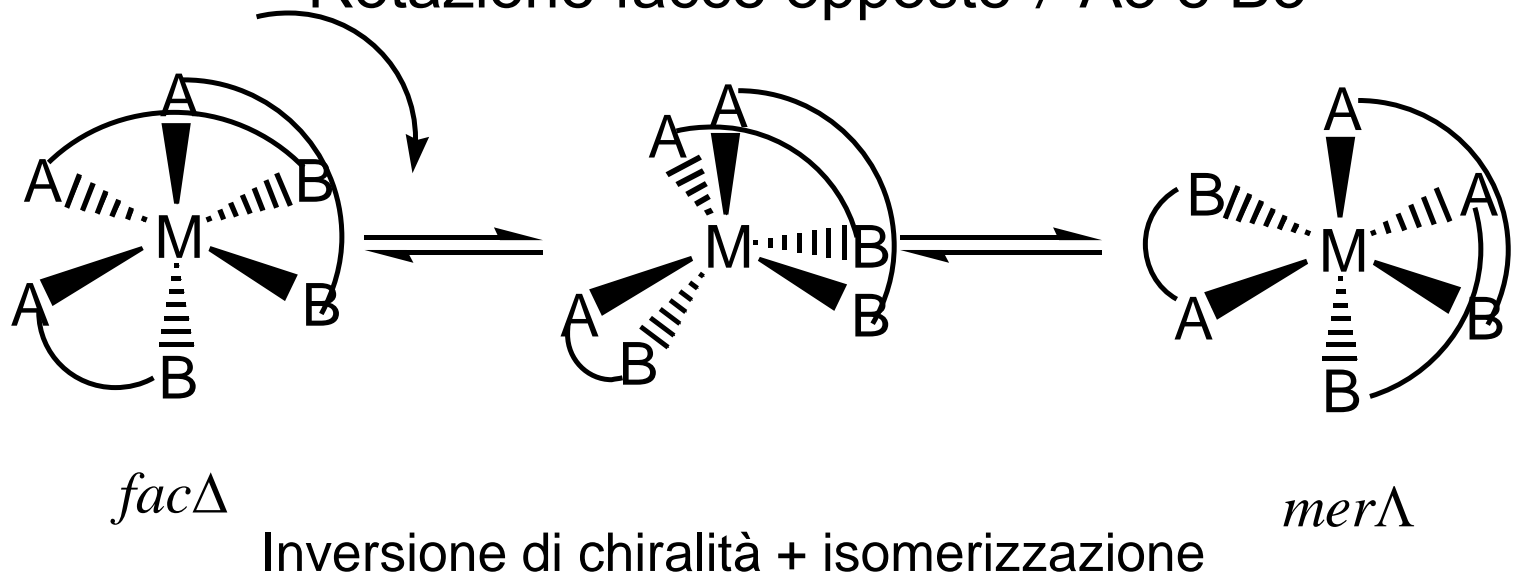
*mer*Δ

Rotazione facce opposte A3 e B3

Inversione di chiralità



Rotazione facce opposte ≠ A3 e B3



meccanismo con apertura di un chelante

