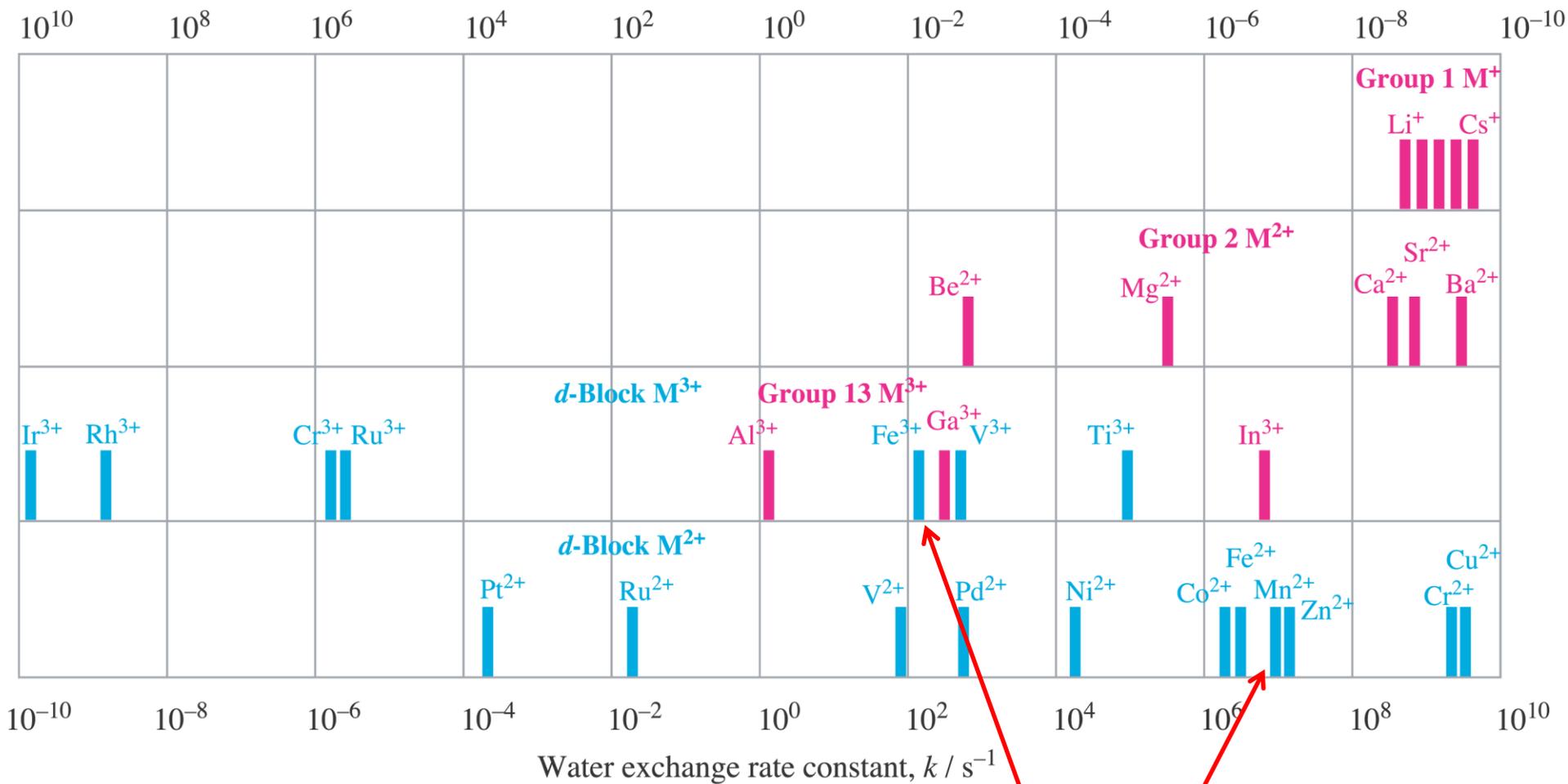


Average residence time for H<sub>2</sub>O molecule in first hydration shell / s



← Kinetically inert → ← Kinetically labile →

d<sup>5</sup> h.s.

Ordine di velocità osservato per lo scambio di H<sub>2</sub>O  
in [M(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>:



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

Le variazioni di  $\Delta H^\ddagger$  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/ $\Delta_o^*$	LFSE <sup>†</sup> / $\Delta_o^\dagger$	LFAE/ $\Delta_o$
d <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>	0	0	0
d <sup>1</sup>	Ti <sup>3+</sup>	-0,4	-0,46	-0,06
d <sup>2</sup>	Ti <sup>2+</sup>	-0,8	-0,91	-0,11
d <sup>3</sup>	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	-1,2	-1	0,2
d <sup>4</sup> , a.s.	Cr <sup>2+</sup>	-0,6	-0,91	-0,31
d <sup>4</sup> , b.s.	Re <sup>3+</sup>	-1,6	-1,46	0,13
d <sup>5</sup> , a.s.	Mn <sup>2+</sup>	0	0	0
d <sup>5</sup> , b.s.	Fe <sup>3+</sup>	-2	-1,91	0,09
d <sup>6</sup> , a.s.	Fe <sup>2+</sup>	-0,4	-0,46	-0,06
d <sup>6</sup> , b.s.	Ru <sup>2+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , Pt <sup>4+</sup>	-2,4	-2	0,4
d <sup>7</sup> , a.s.	Co <sup>2+</sup>	-0,8	-0,91	-0,11
d <sup>7</sup> , b.s.	Rh <sup>2+</sup>	-1,8	-1,91	-0,11
d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup>	-1,2	-1	0,2
d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	-0,6	-0,91	-0,31
d <sup>10</sup>	Zn <sup>2+</sup>	0	0	0

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

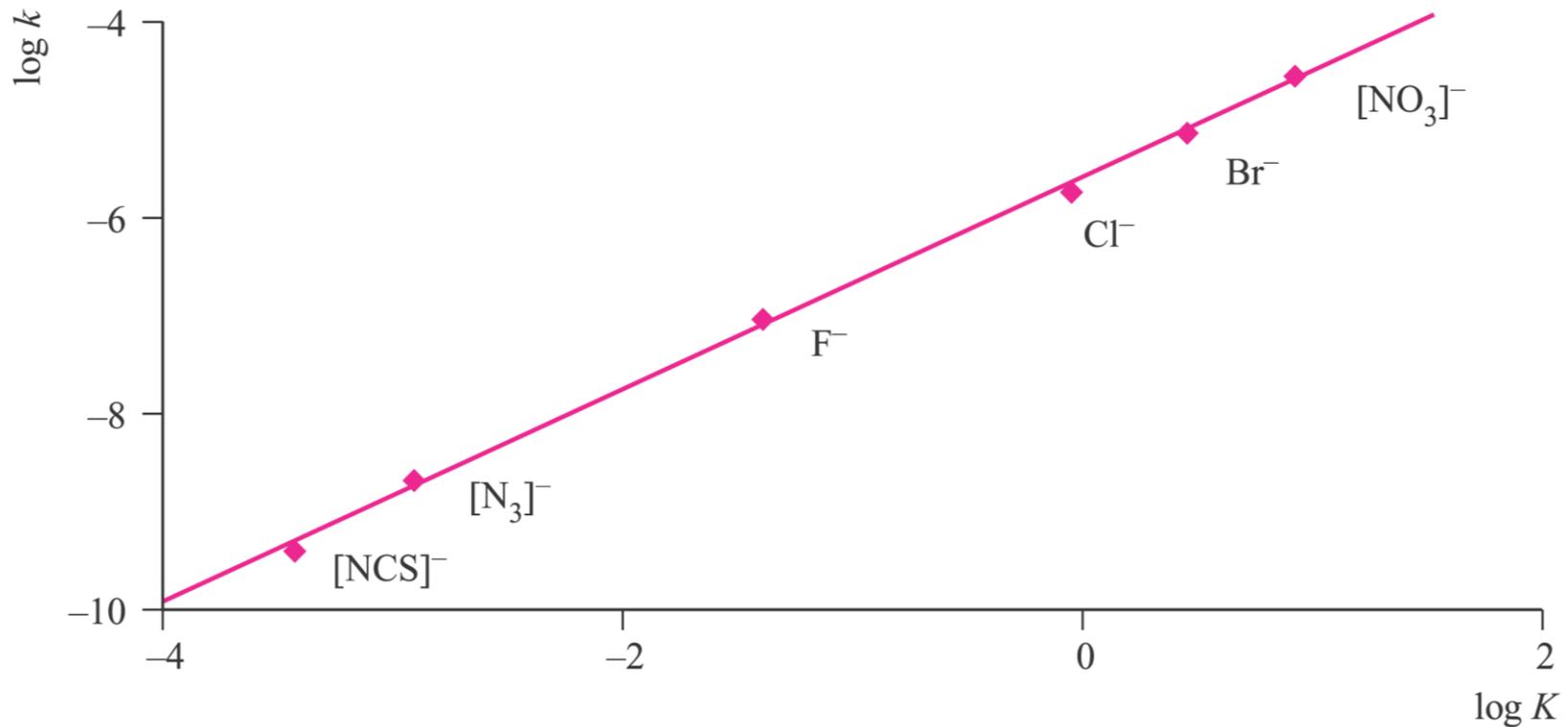
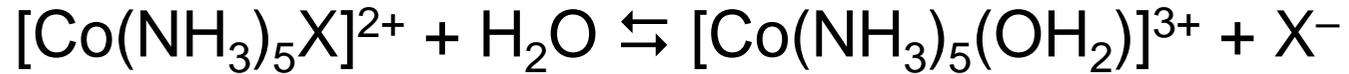
# Dipendenza della velocità di sostituzione dalla natura del **gruppo entrante**



Entering ligand, Y	$\text{NH}_3$	py	$[\text{MeCO}_2]^-$	$\text{F}^-$	$[\text{SCN}]^-$
$k \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	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**

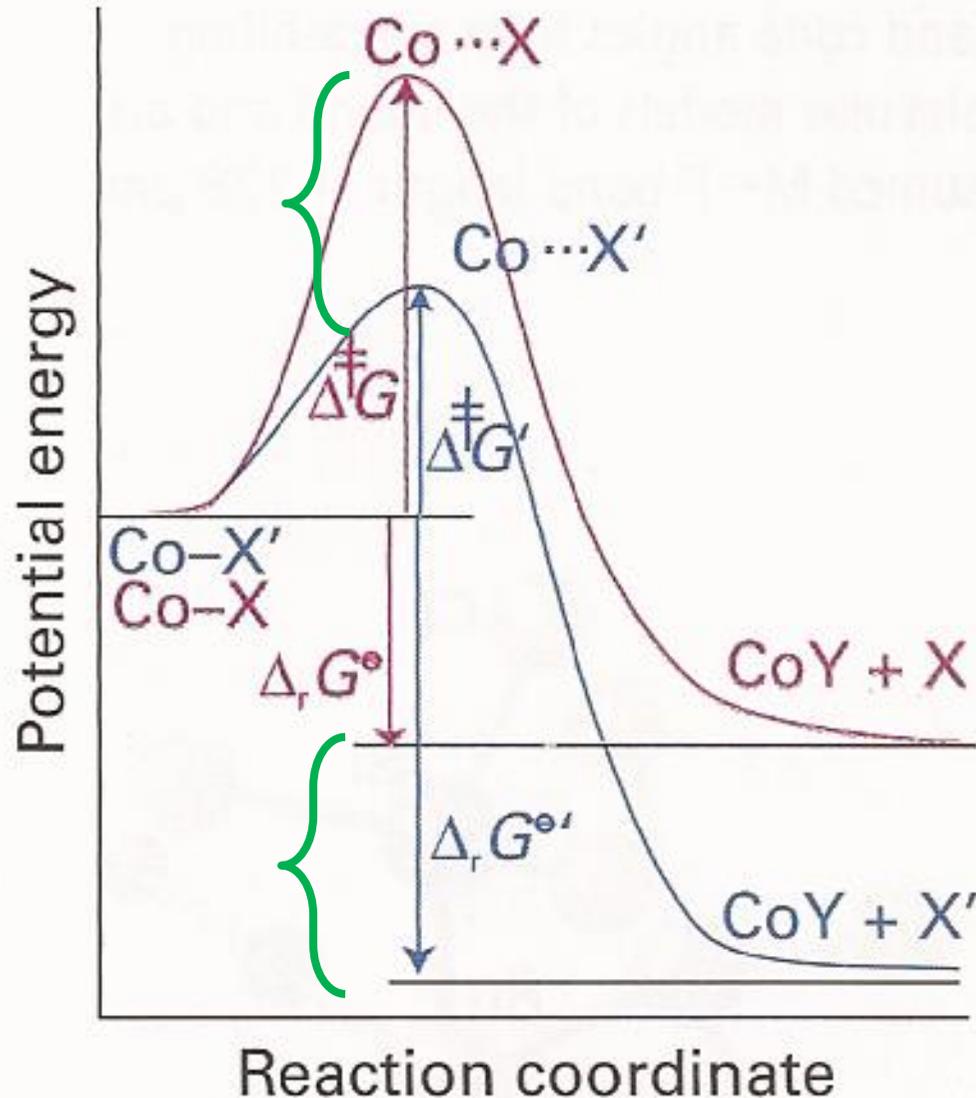


LFER: *Linear Free Energy Relation* (fra  $\Delta G^\ddagger$  e  $\Delta G^\circ$ )

*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  $\Delta G^\ddagger$  e  $\Delta G^\circ$  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  $\sigma$  e  $\pi$ -donatori

# Angolo di cono di Tolman

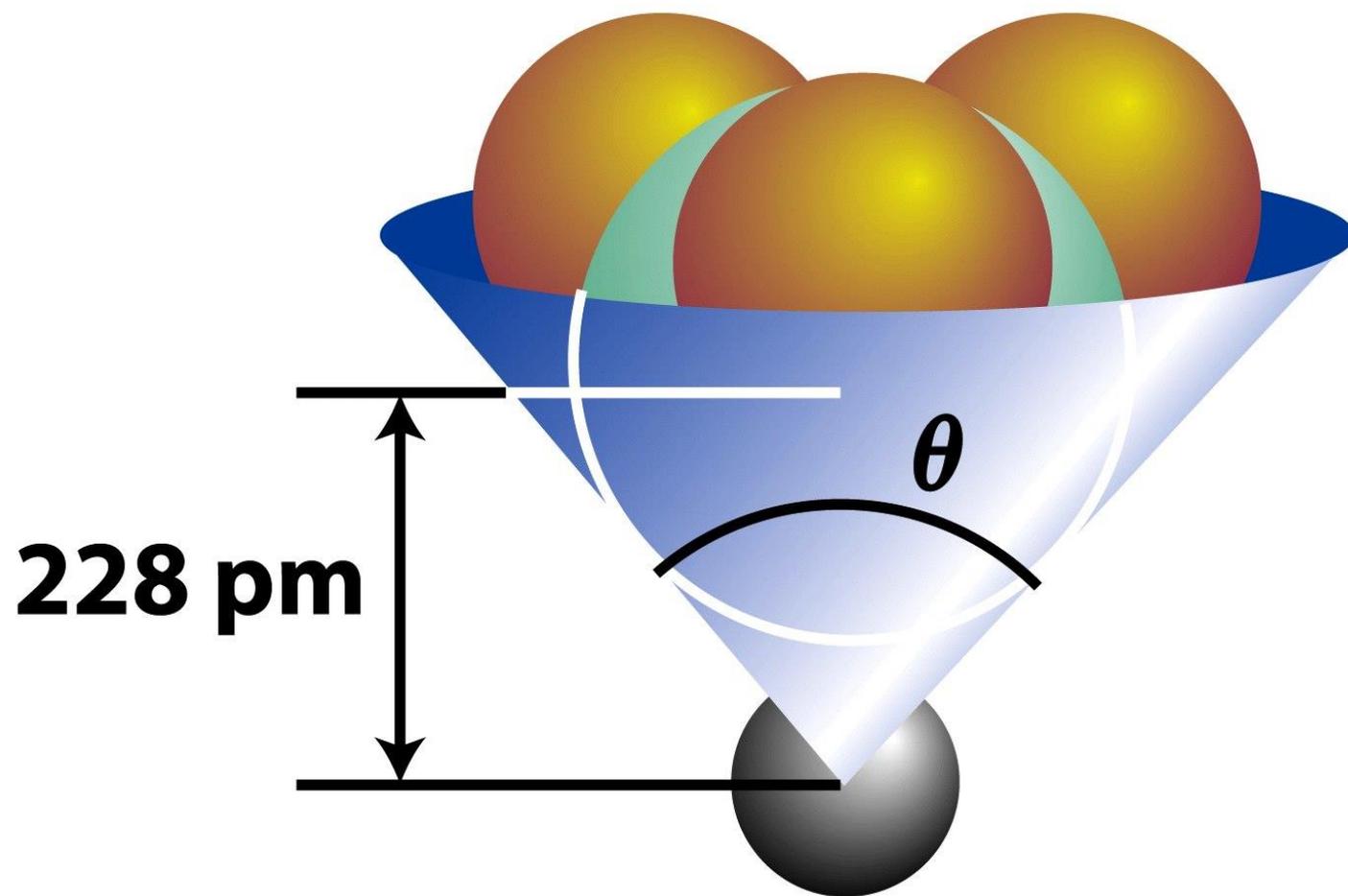


TABELLA 21.7 Angoli di cono di Tolman per svariati leganti.

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

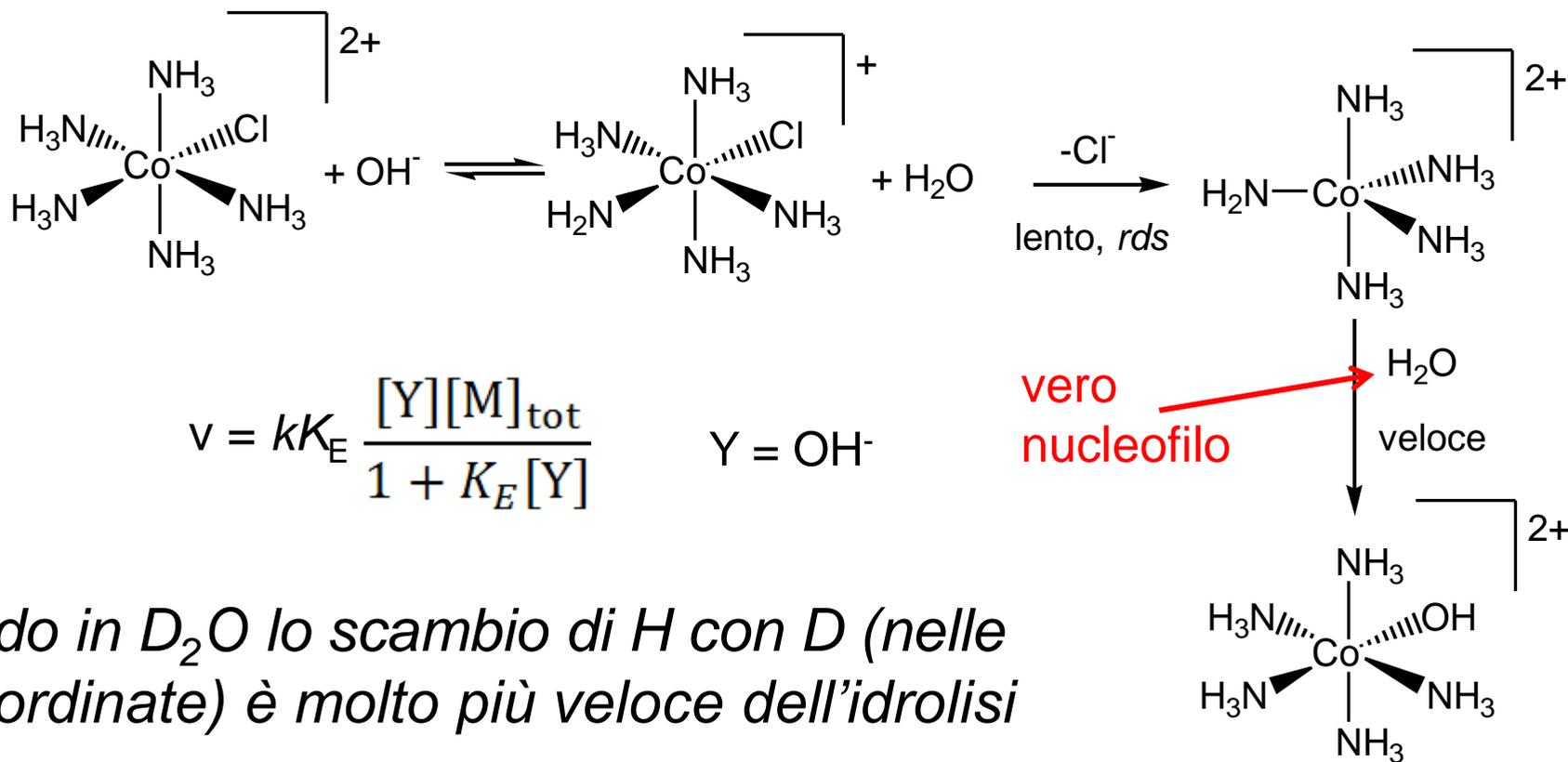
Per il dmsO l'angolo di cono di Tolman vale  $\theta = 112^\circ$  per dmsO- $\kappa$ S, e  $\theta = 100^\circ$  per dmsO- $\kappa$ O

# Idrolisi catalizzata da base ( $S_N1cb$ )



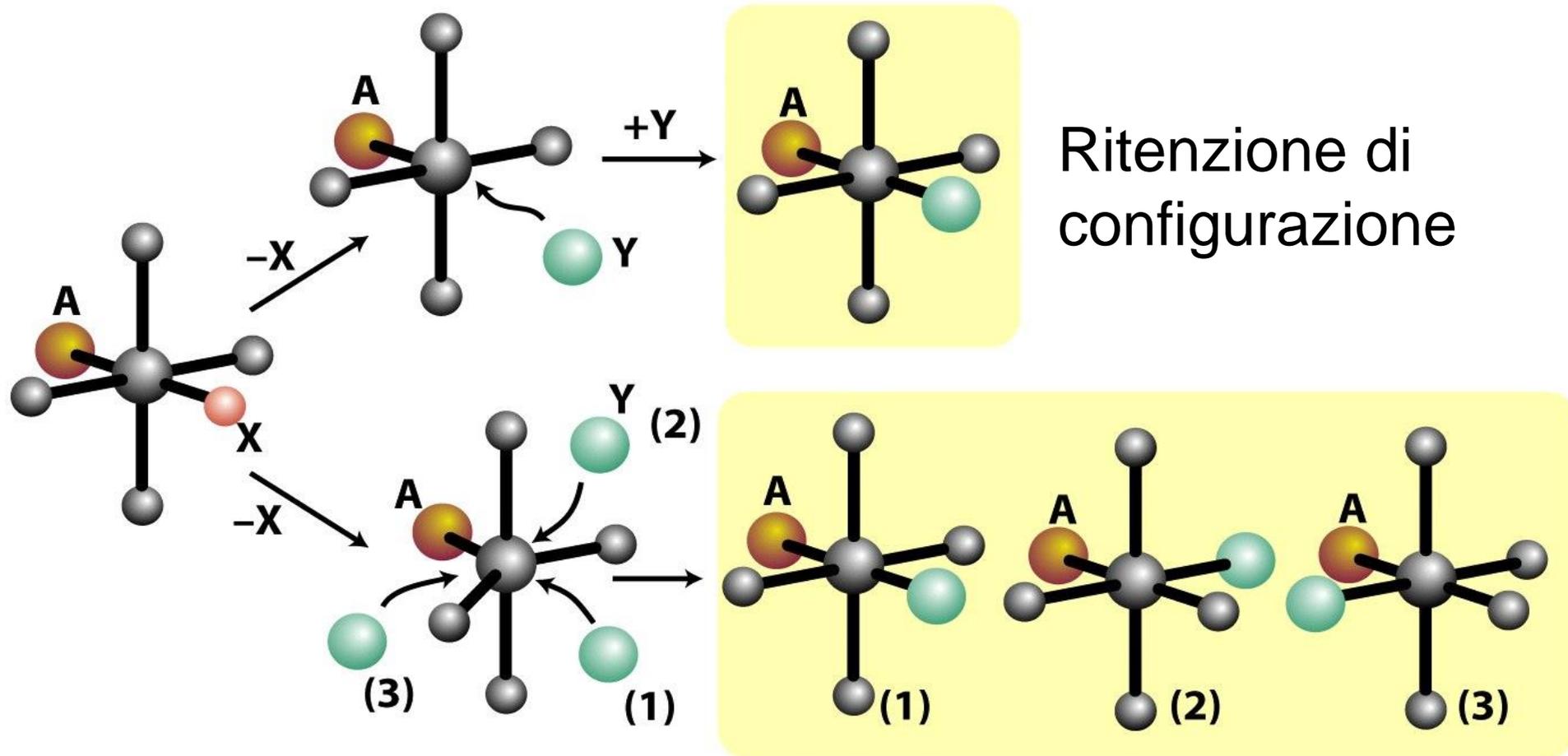
$$v = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]$$

Legge cinetica apparentemente di tipo associativo

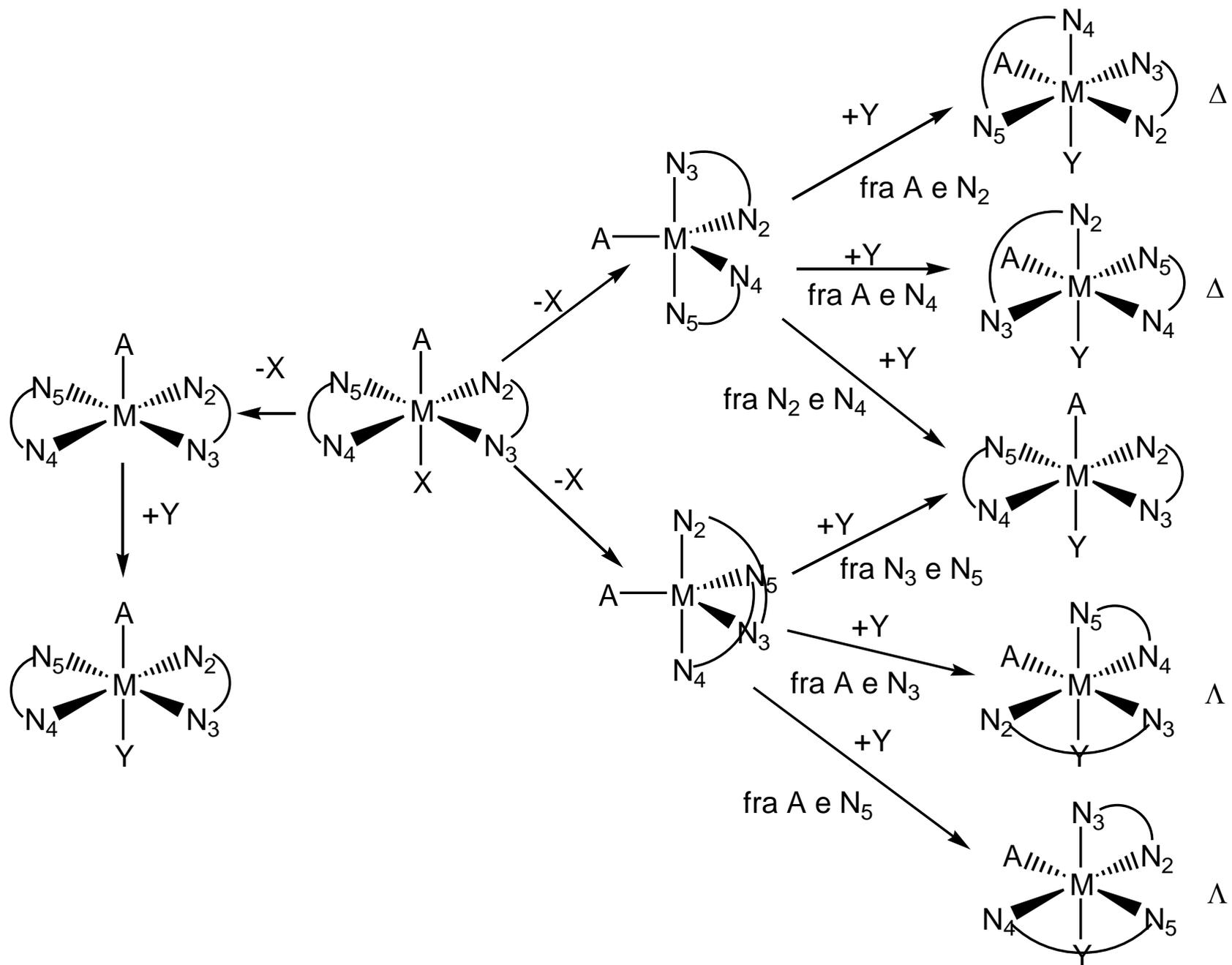


*operando in  $D_2O$  lo scambio di H con D (nelle  $\text{NH}_3$  coordinate) è molto più veloce dell'idrolisi*

# Stereochimica delle sostituzioni nei complessi ottaedrici

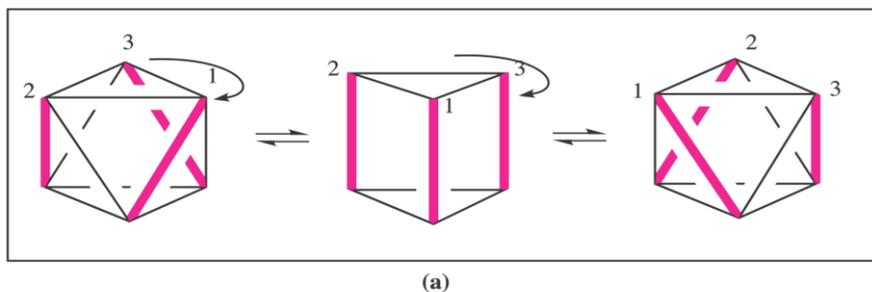
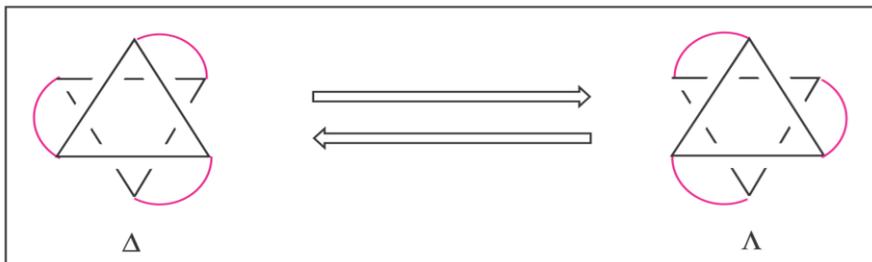


$$cis/trans = 2:1$$

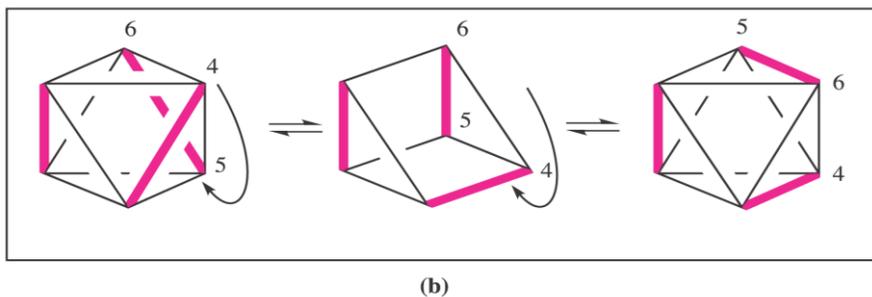


# Isomerizzazione e racemizzazione in complessi ottaedrici

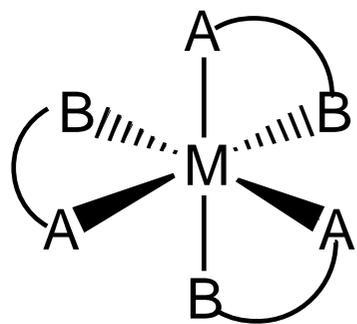
Meccanismi torsionali per l'interconversione di enantiomeri  $\Lambda$  e  $\Delta$  di  $[M(\text{chel})_3]$



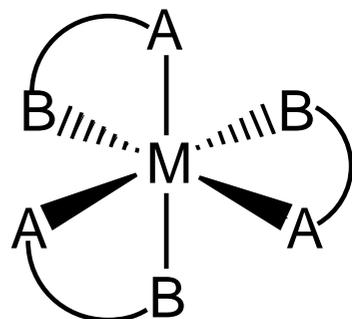
Bailar twist



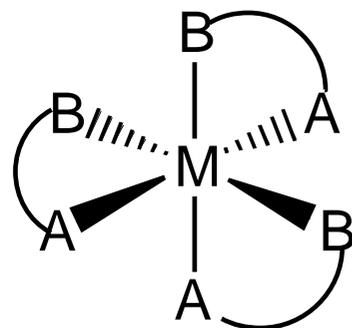
Ray-Dutt  
twist



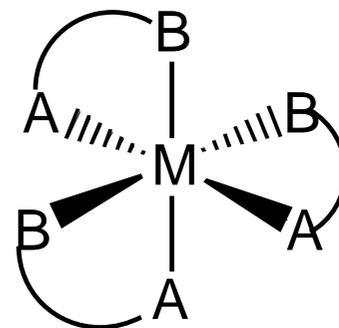
*fac*Δ



*fac*Δ



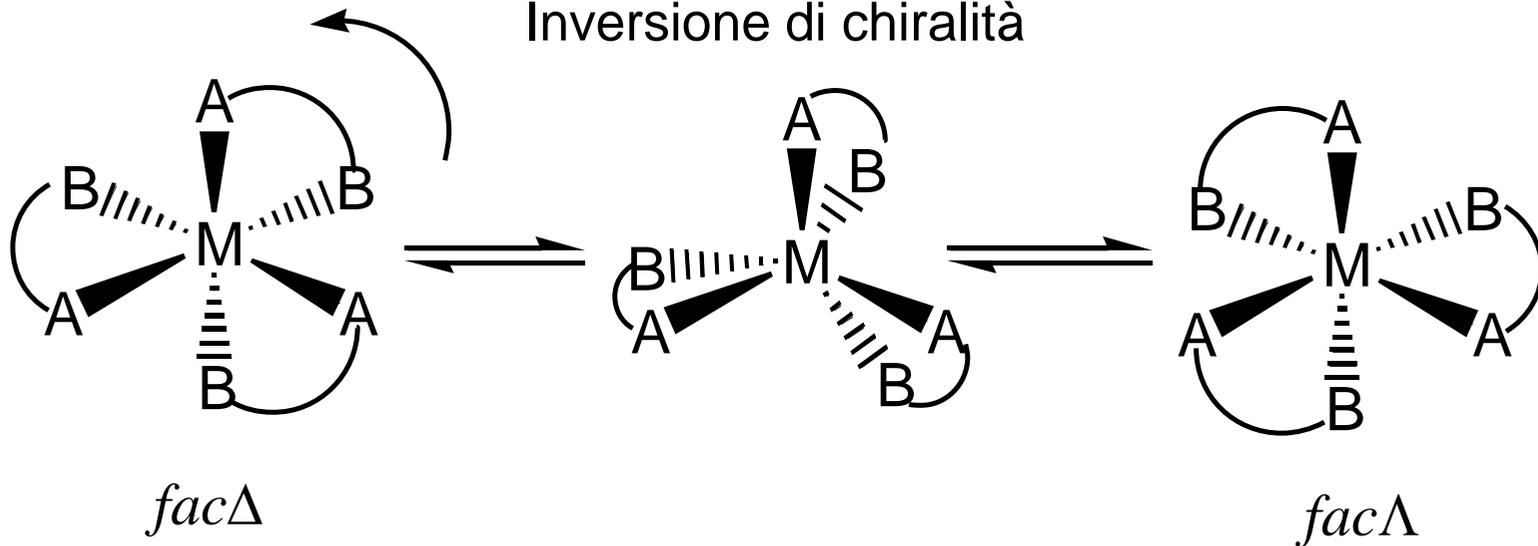
*mer*Δ



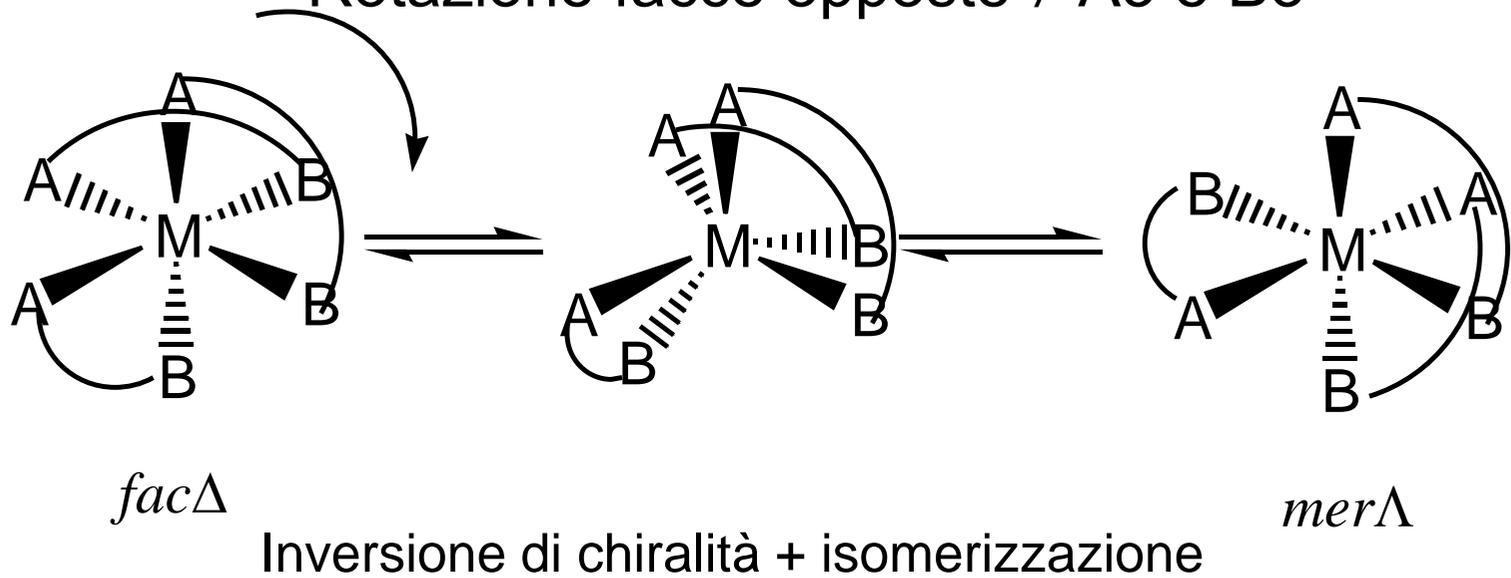
*mer*Δ

# Rotazione facce opposte A3 e B3

Inversione di chiralità



# Rotazione facce opposte ≠ A3 e B3



# meccanismo con apertura di un chelante

