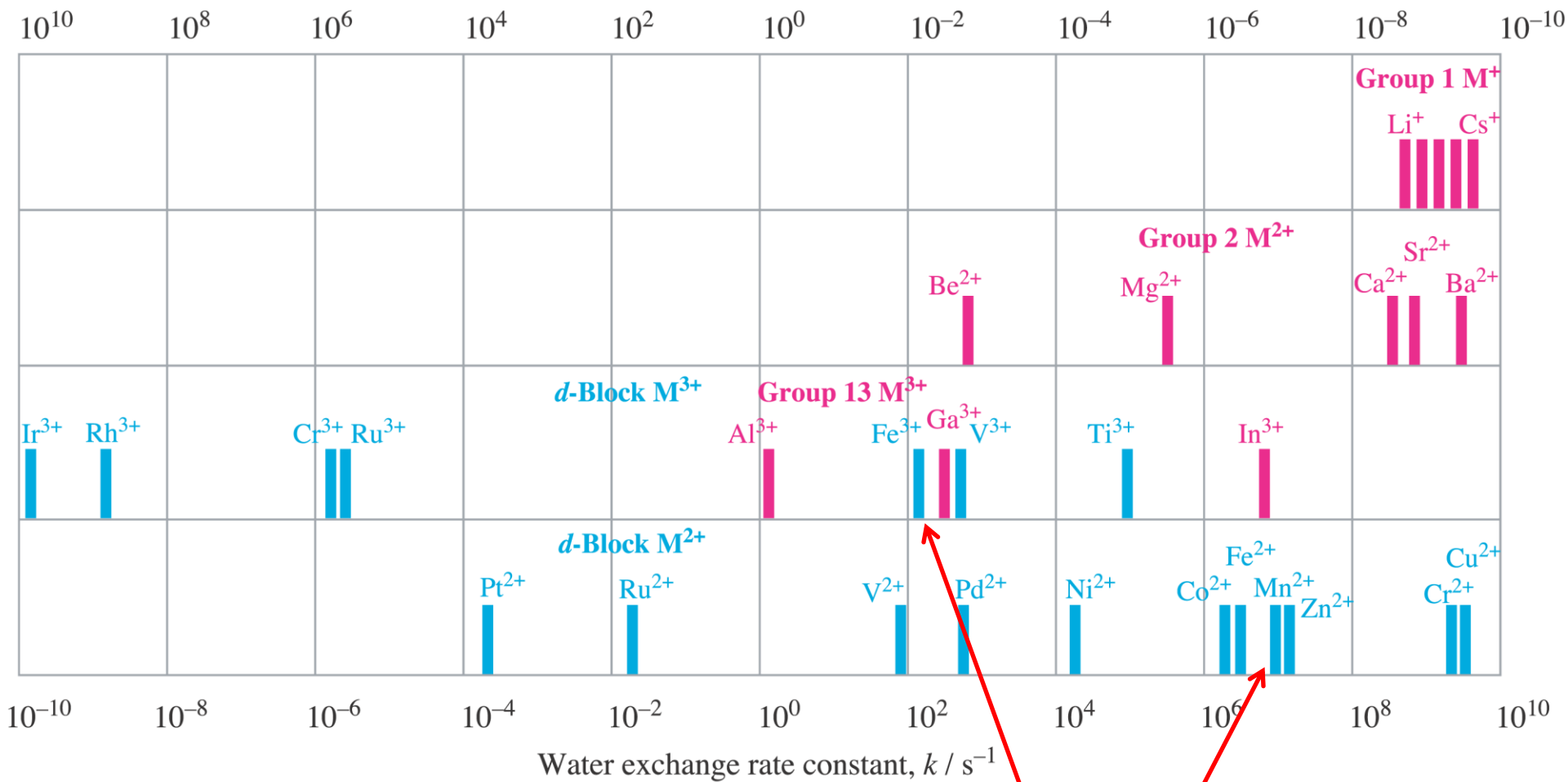


Average residence time for H<sub>2</sub>O molecule in first hydration shell / s



← 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<sup>#</sup>)

| Configurazione        | Esempio  | LFSE/<br>$\Delta_o^*$ | LFSE <sup>†</sup> /<br>$\Delta_o^\dagger$ | LFAE/<br>$\Delta_o$ |
|-----------------------|--|-----------------------|---|---------------------|
| 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.

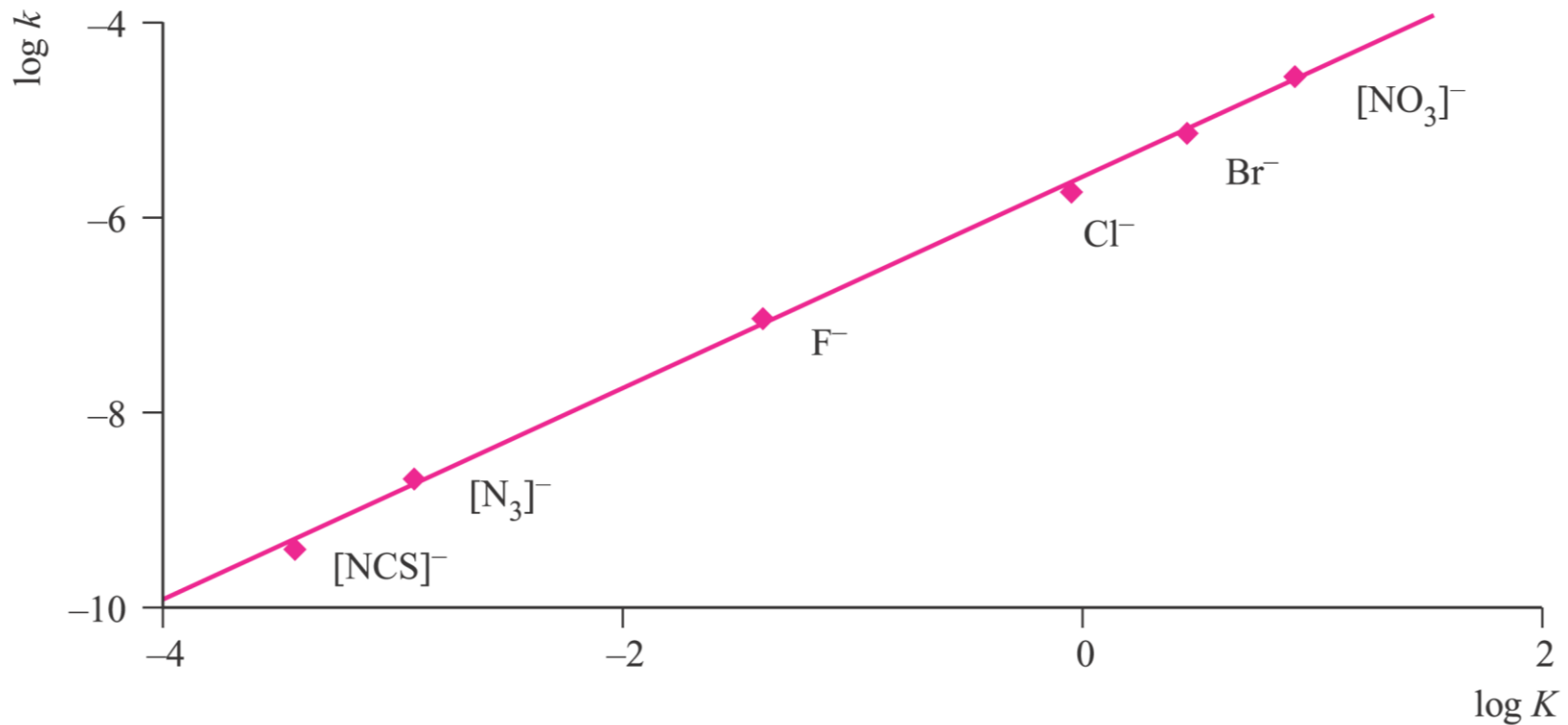
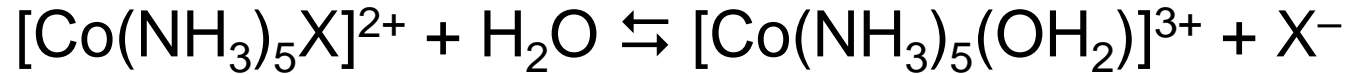
# Dipendenza della velocità di sostituzione dalla natura del **gruppo entrante**



|                                    |               |    |                     |              |                  |
|------------------------------------|---------------|----|---------------------|--------------|------------------|
| 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**

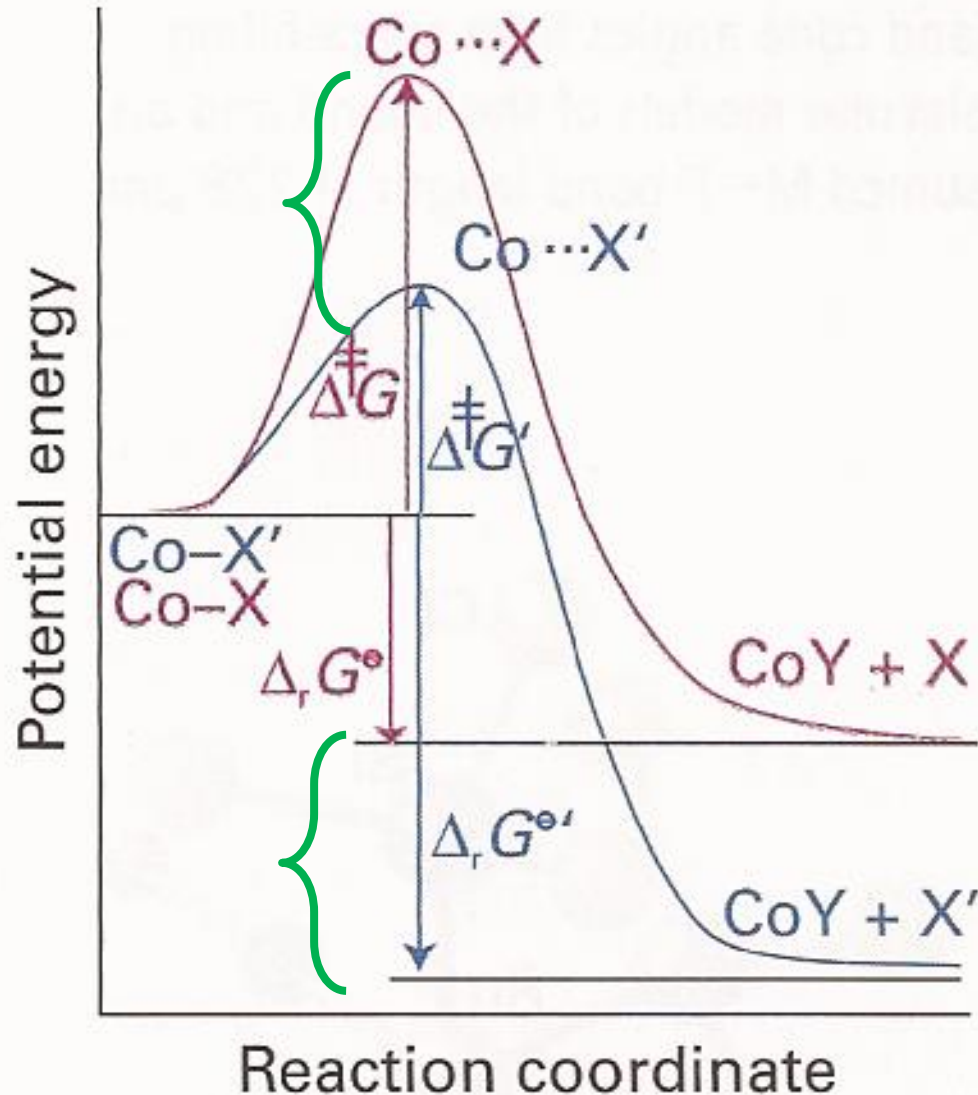


LFER: *Linear Free Energy Relation* (fra  $\Delta G^\ddagger$  e  $\Delta G^\circ$ )

*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

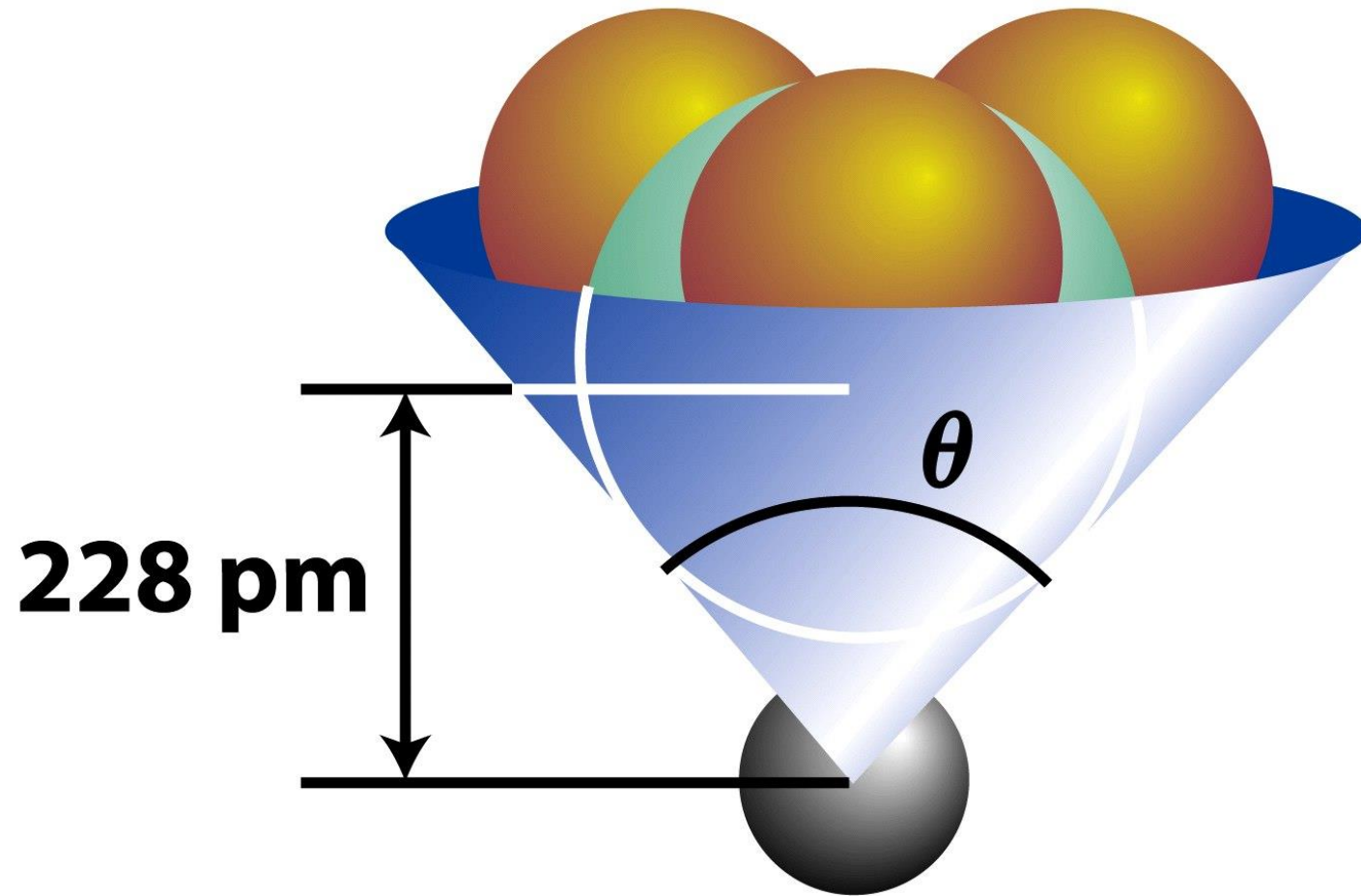


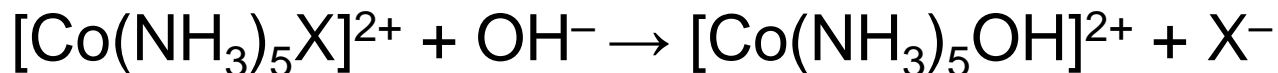


TABELLA 21.7 Angoli di cono di Tolman per svariati leganti.

| 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             |

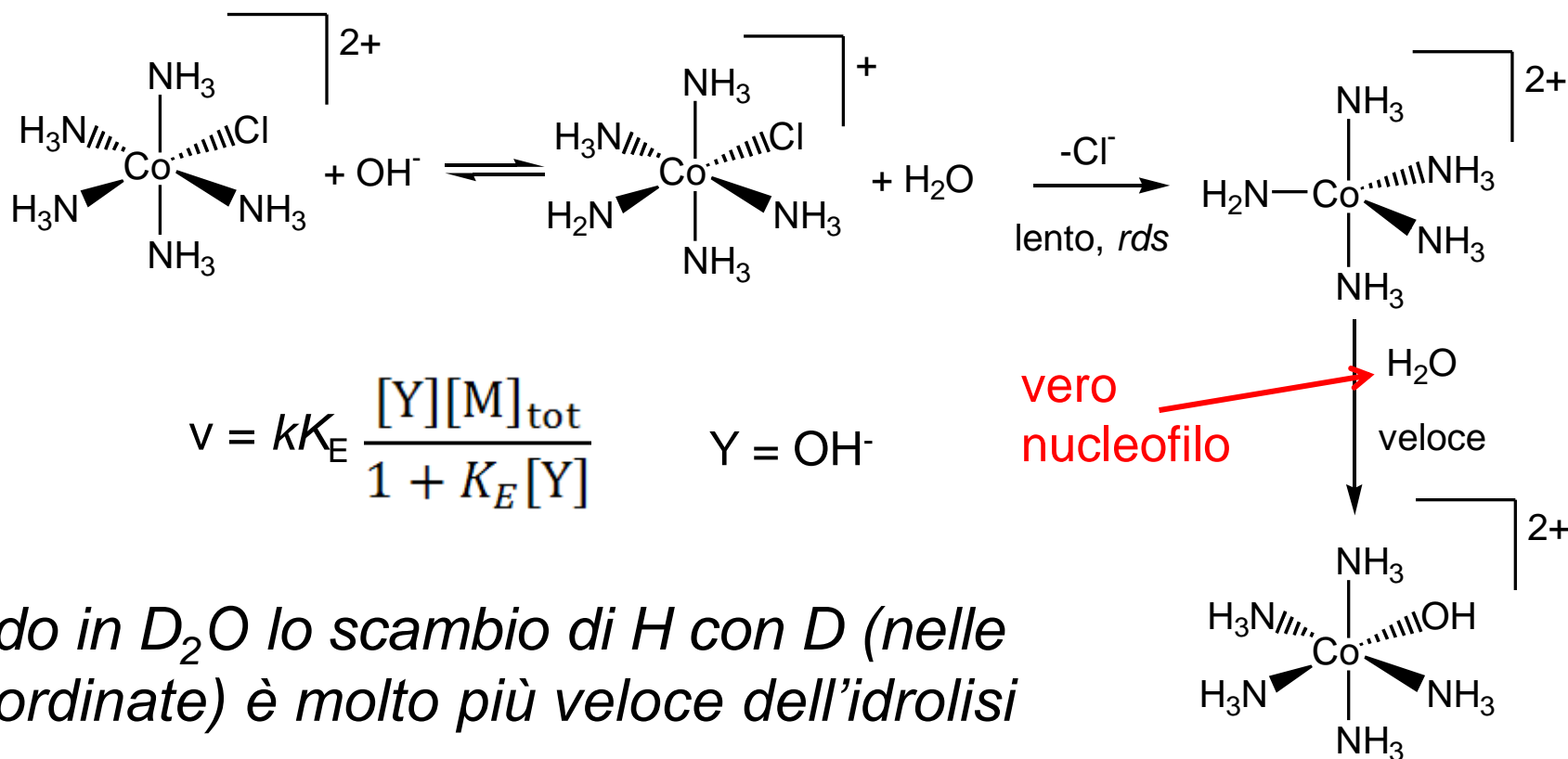
Per il dmsO l'angolo di cono di Tolman vale  $\theta = 112^\circ$  per dmsO- $\kappa$ S, e  $\theta = 100^\circ$  per dmsO- $\kappa$ O

# Idrolisi catalizzata da base ( $S_N1cb$ )



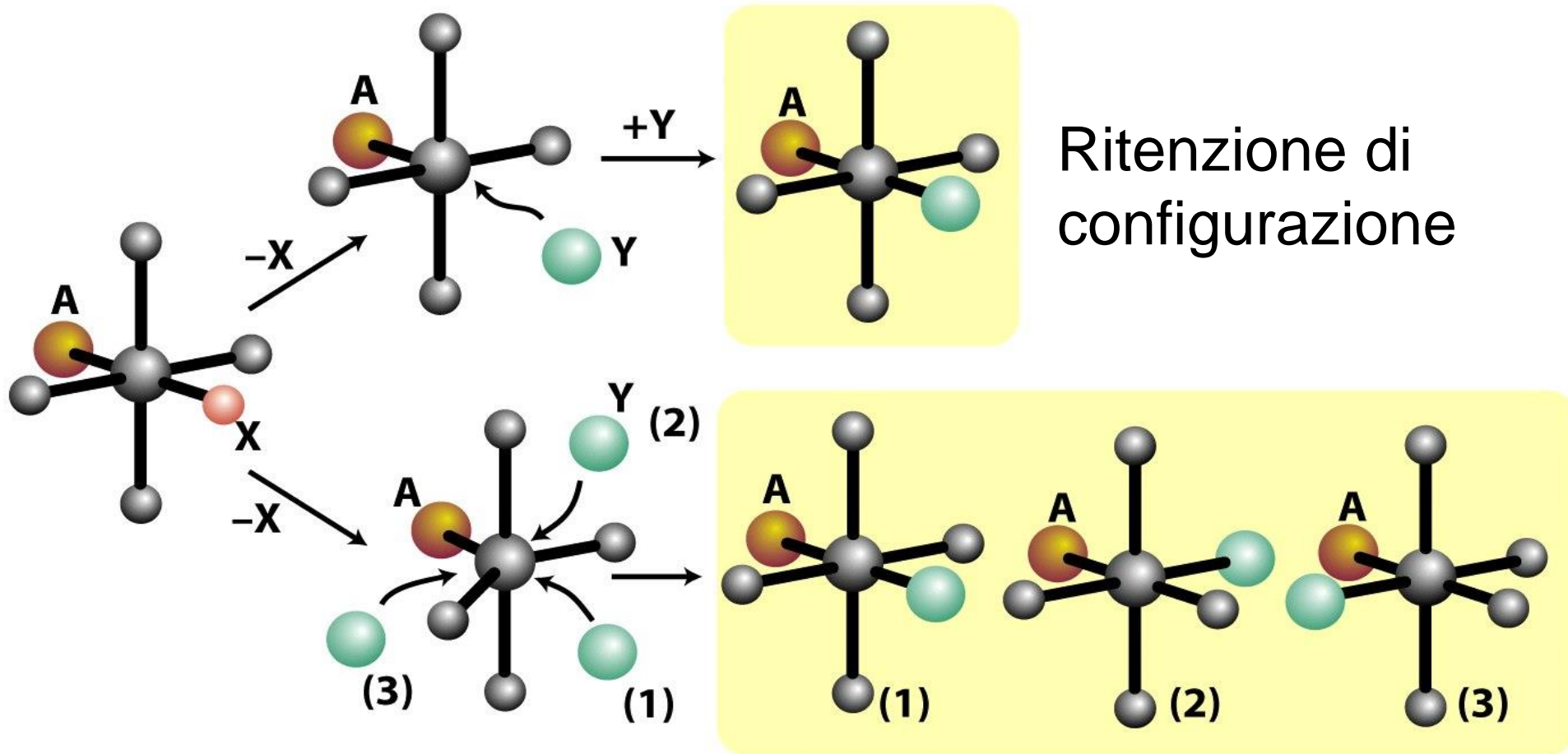
$$v = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]$$

Legge cinetica apparentemente di tipo associativo

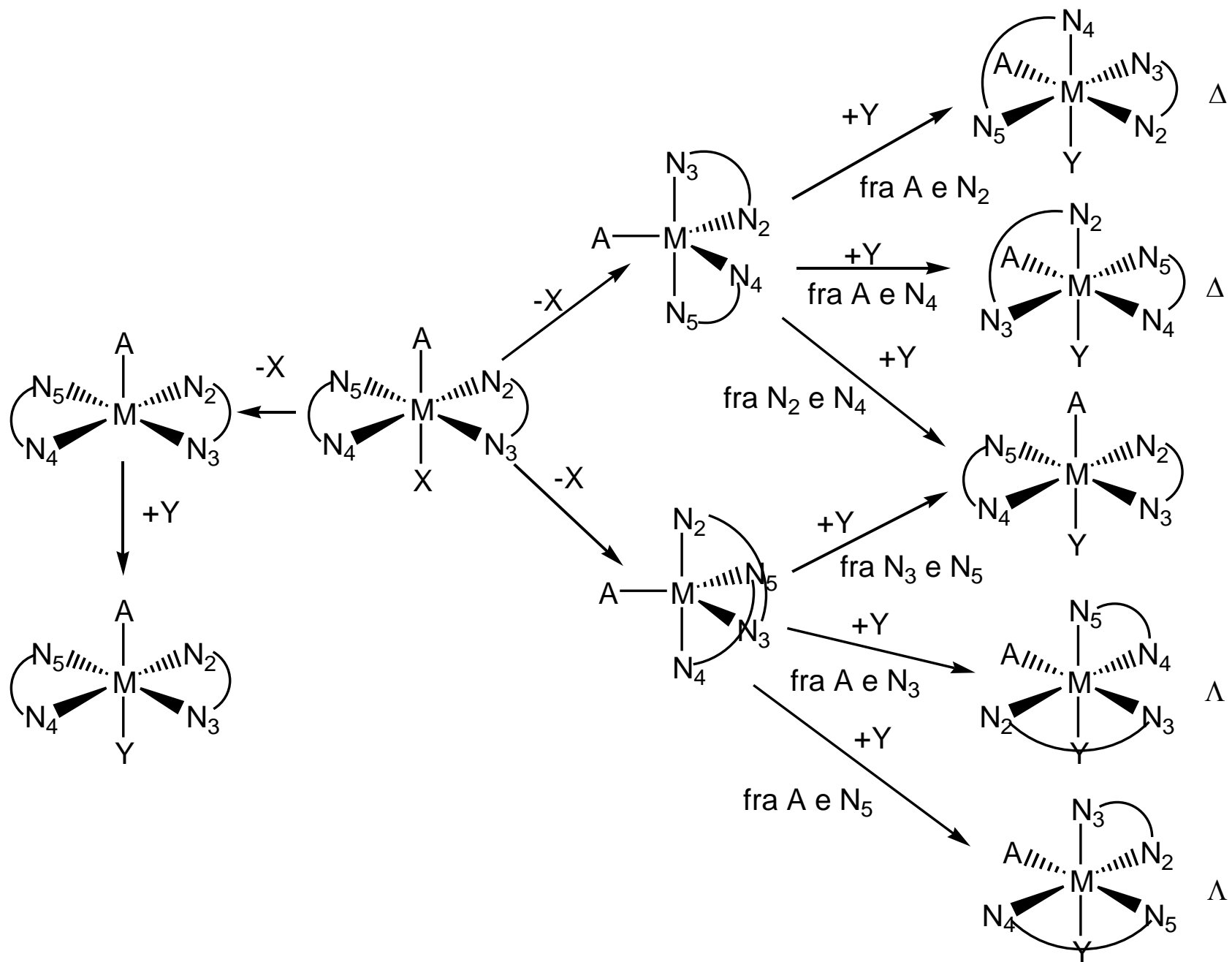


*operando in  $D_2O$  lo scambio di  $H$  con  $D$  (nelle  $\text{NH}_3$  coordinate) è molto più veloce dell'idrolisi*

# Stereochimica delle sostituzioni nei complessi ottaedrici

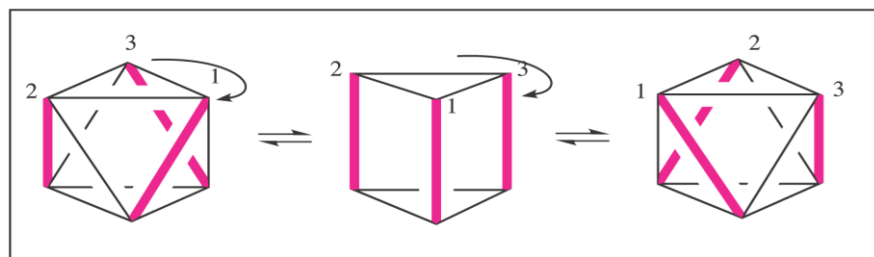
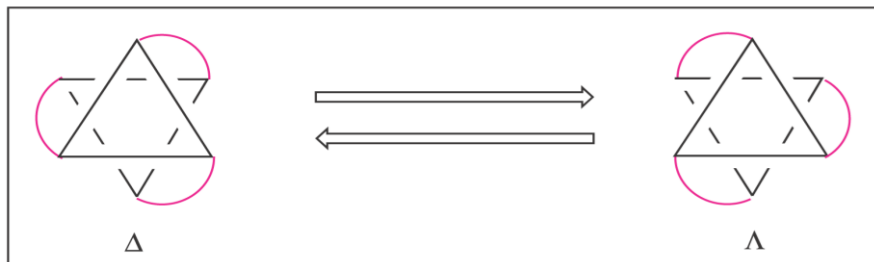


$$cis/trans = 2:1$$

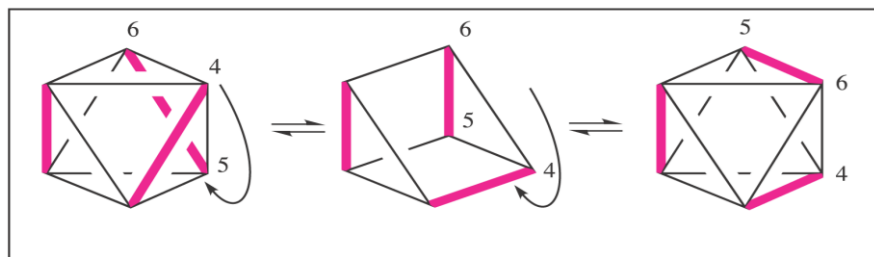


# Isomerizzazione e racemizzazione in complessi ottaedrici

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

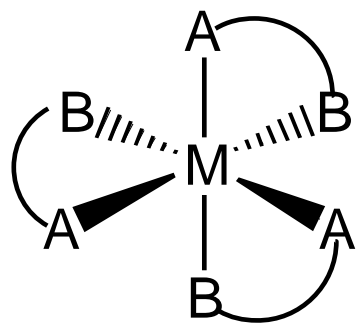


Bailar twist

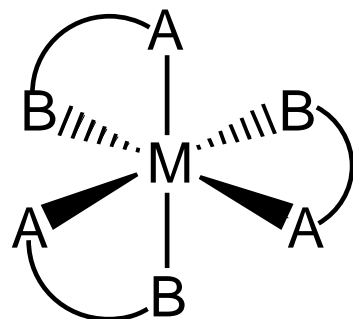


Ray-Dutt twist

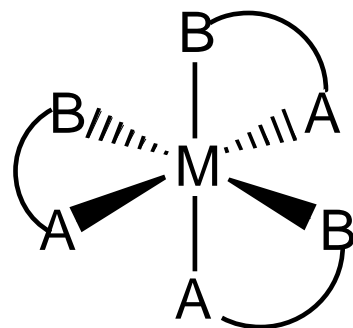
(b)



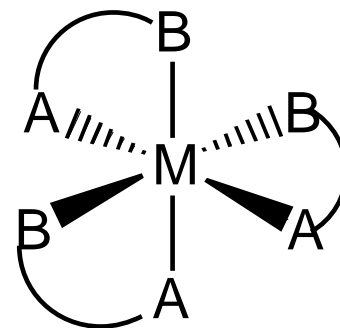
*fac*Δ



*fac*Δ



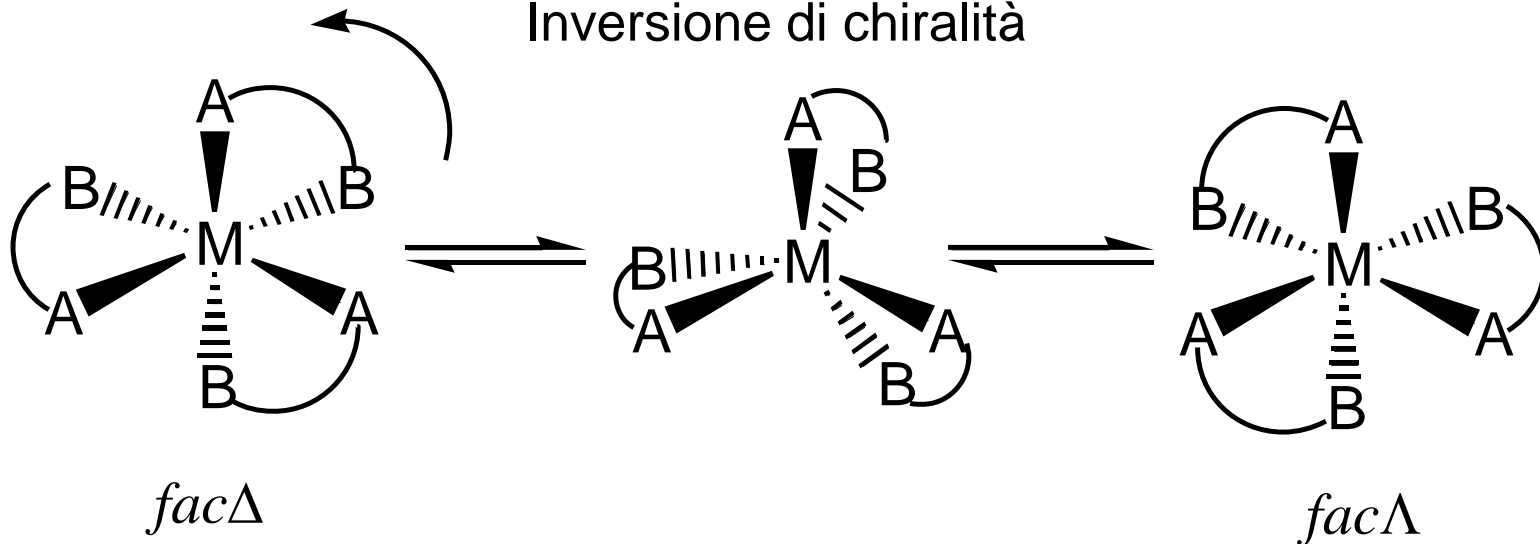
*mer*Δ



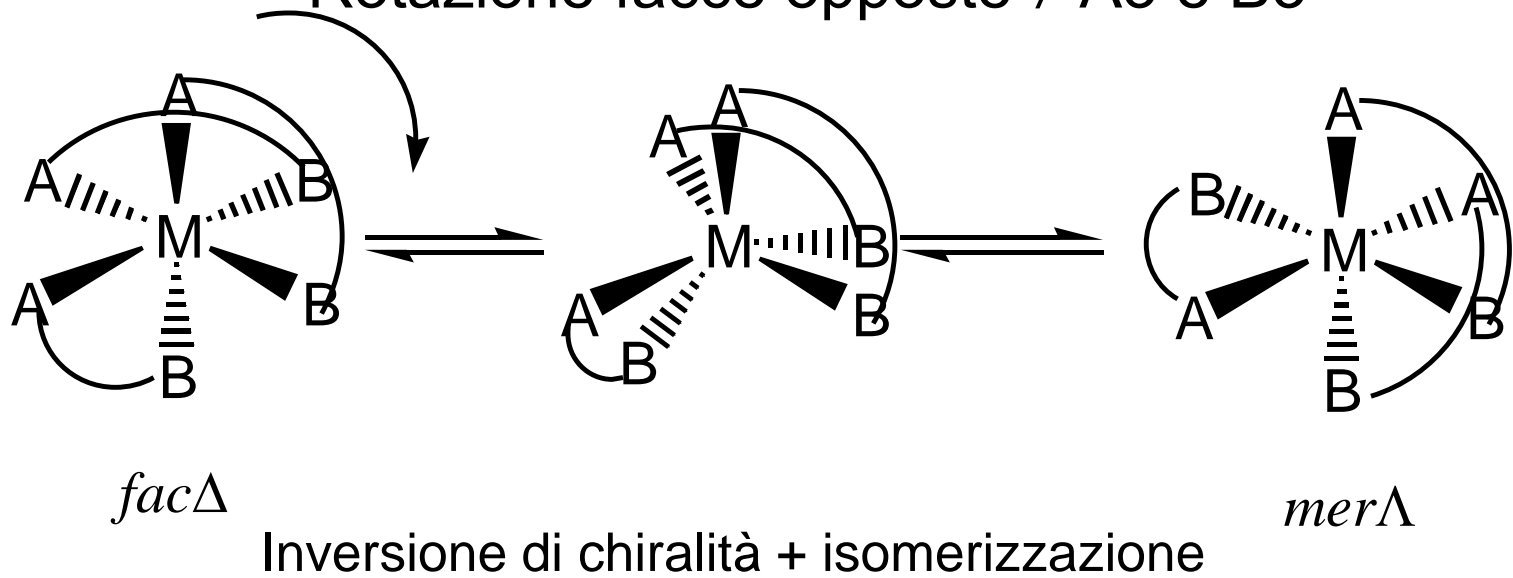
*mer*Δ

# Rotazione facce opposte A3 e B3

Inversione di chiralità



# Rotazione facce opposte ≠ A3 e B3



# meccanismo con apertura di un chelante

