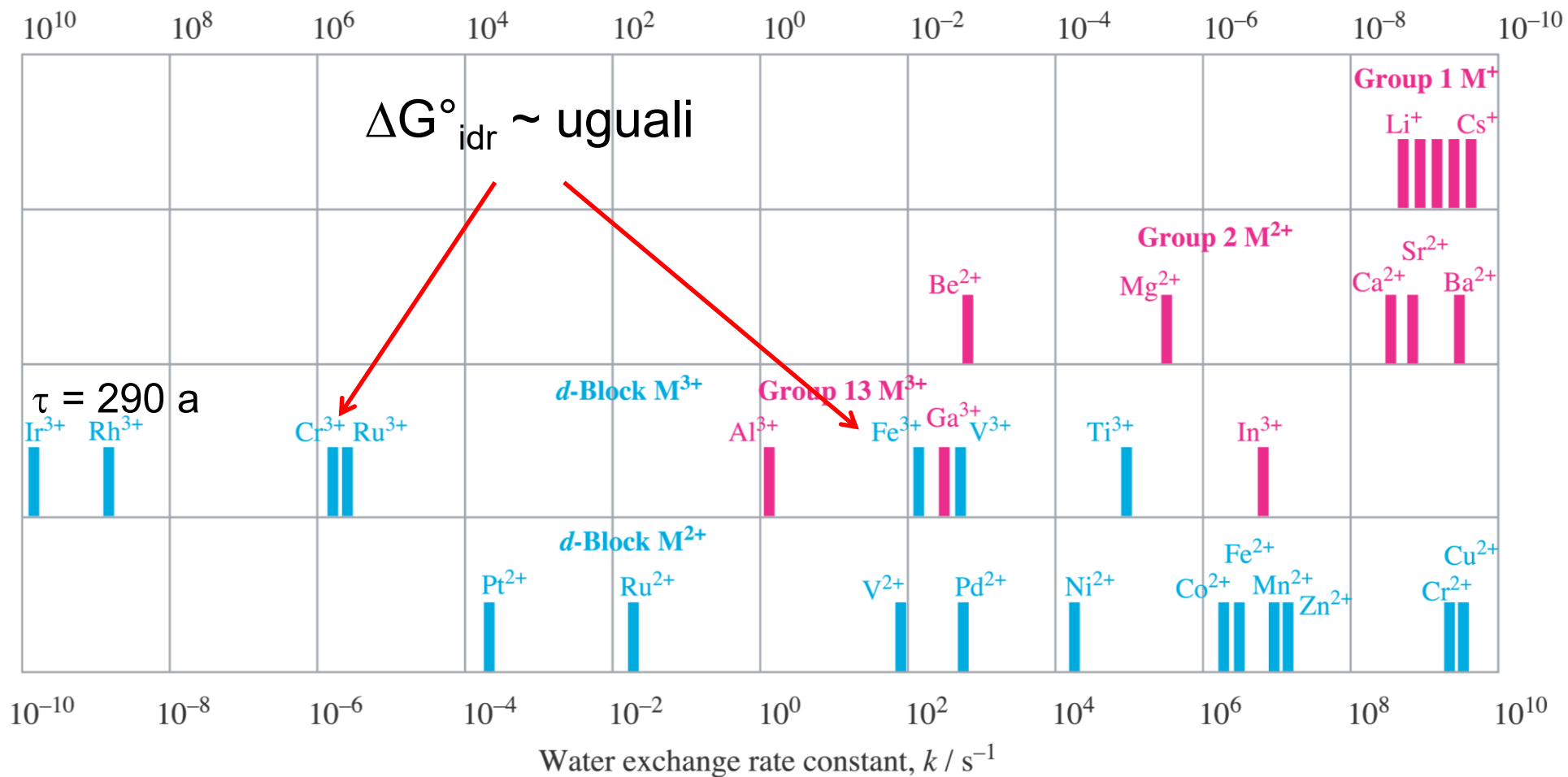
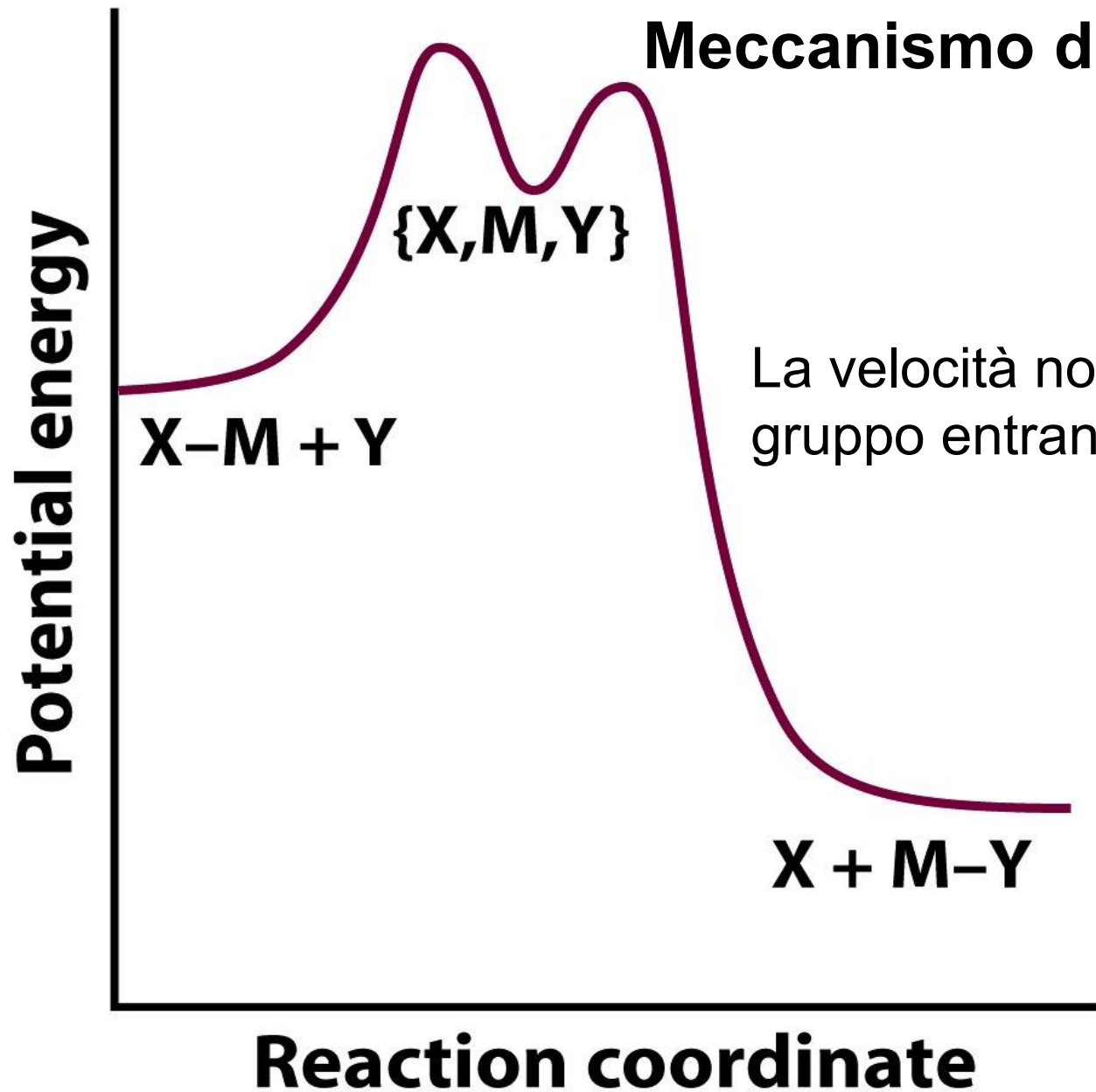


Average residence time for H<sub>2</sub>O molecule in first hydration shell / s

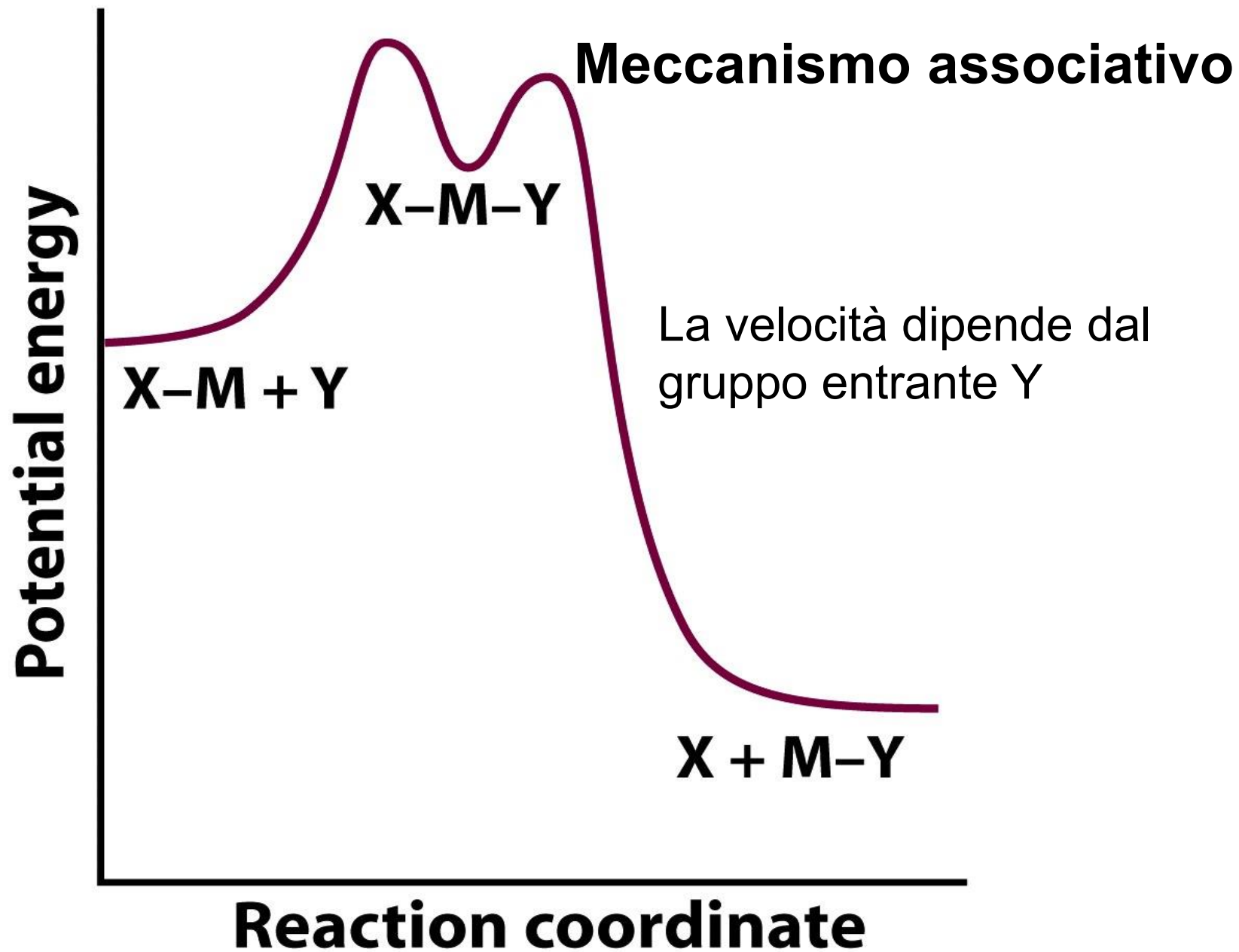


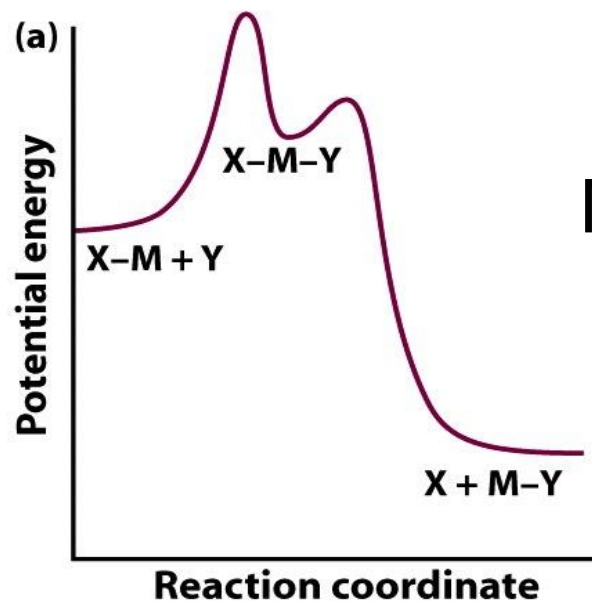
il complesso di Hg ha costante di formazione più alta di quello di Fe, ma è più labile

## Meccanismo dissociativo



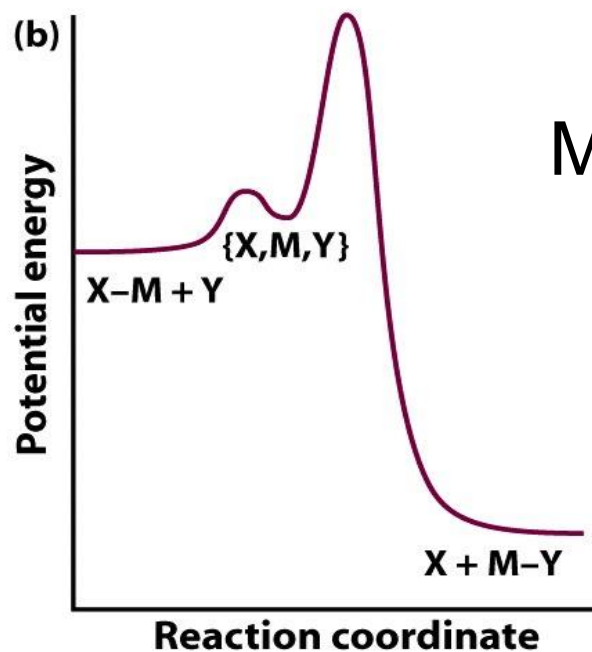
La velocità non dipende dal gruppo entrante Y





Meccanismo associativo  
stadio lento associativo

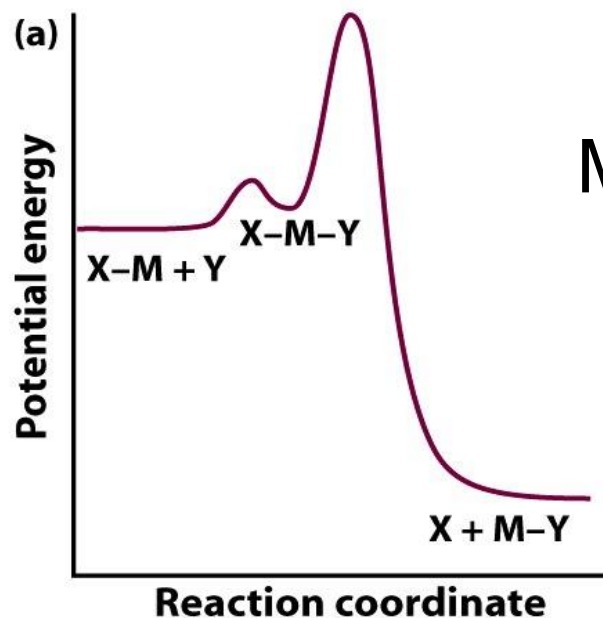
La velocità dipende dal  
gruppo entrante Y



Meccanismo dissociativo  
stadio lento associativo

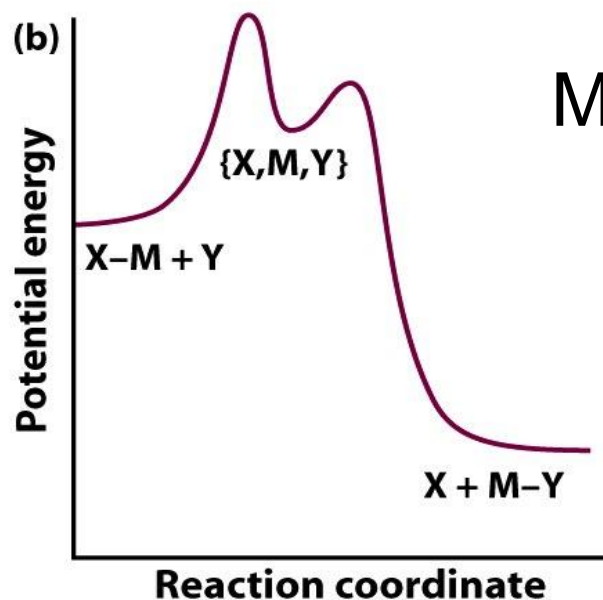
raro

La velocità dipende dal  
gruppo entrante Y



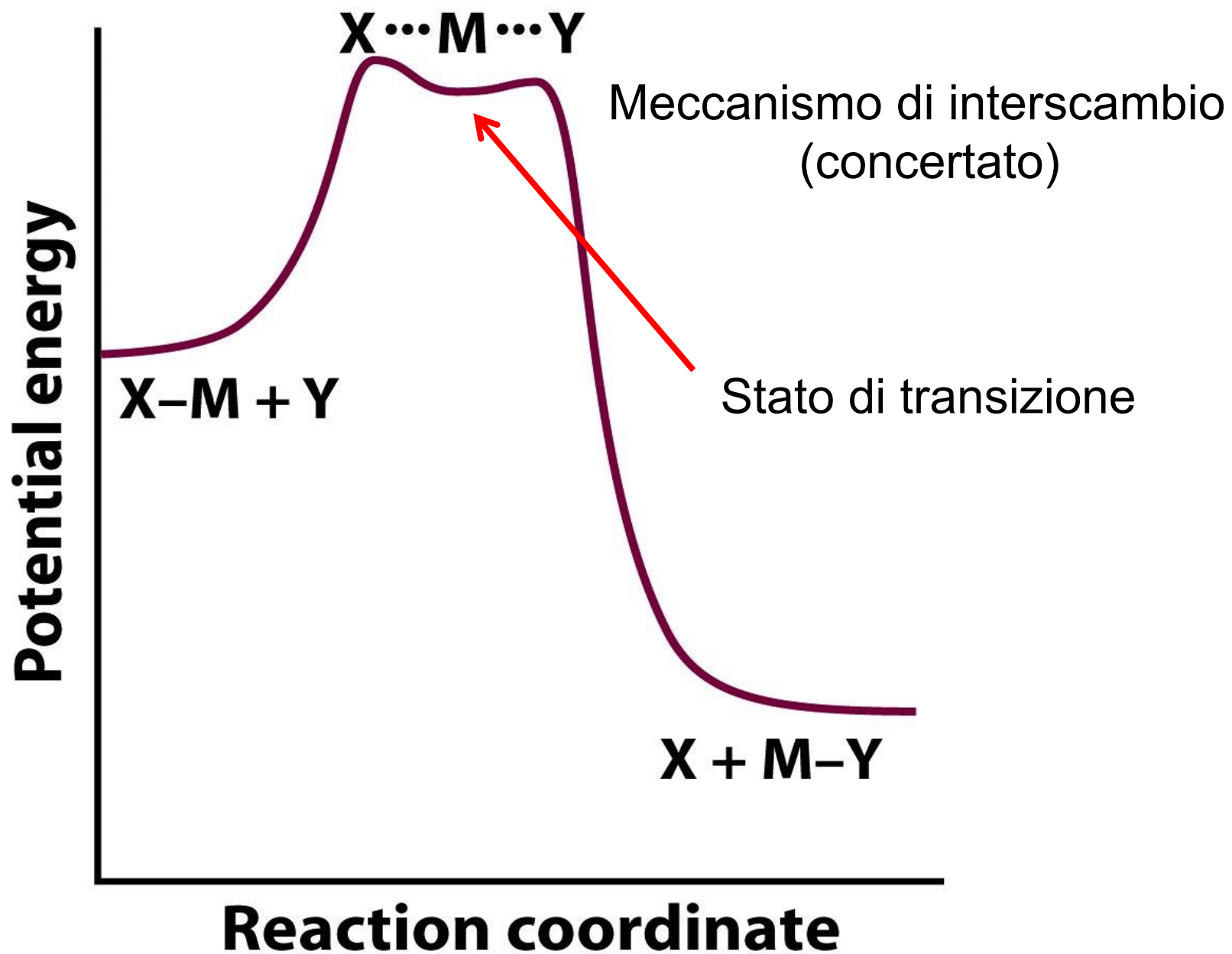
Meccanismo associativo  
stadio lento dissociativo

raro

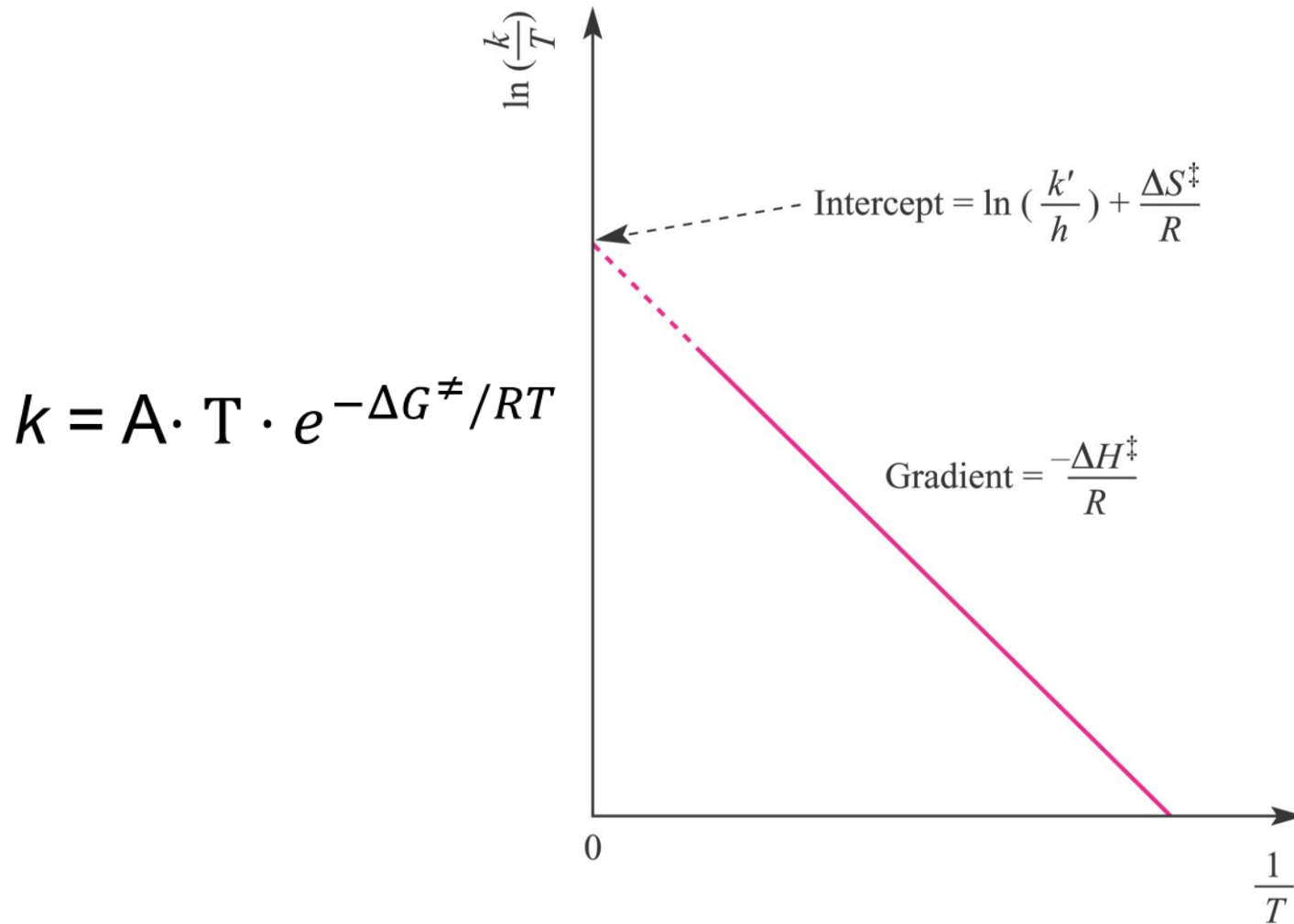


Meccanismo dissociativo  
stadio lento dissociativo

La velocità non dipende dal  
gruppo entrante Y



# Diagramma di Eyring e parametri di attivazione



$$\ln(k/T) = \ln A - \Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R$$

Se  $\Delta S^\ddagger$  è ampiamente negativo  $\rightarrow$   
**meccanismo associativo**

$$\frac{d(\ln k)}{dP} = - \Delta V^\ddagger / RT$$

$\Delta V^\ddagger$  = volume di attivazione

$\Delta V^\ddagger \ll 0 \rightarrow$  meccanismo associativo  
 $\Delta V^\ddagger \gg 0 \rightarrow$  meccanismo dissociativo



# Sostituzioni su complessi planari quadrati

| Reactants                                                            | $\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta V^\ddagger / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O}$           | +84                                      | -63                                                   | -10                                               |
| $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+ + [\text{N}_3]^-$               | +65                                      | -71                                                   | -8.5                                              |
| <i>trans</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2] + \text{py}$         | +14                                      | -25                                                   | -14                                               |
| <i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_2] + \text{py}$ | +12                                      | -24                                                   | -9                                                |

**Meccanismo di tipo A o  $I_a$**

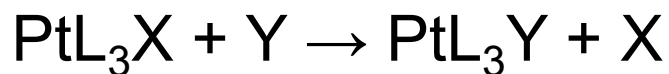
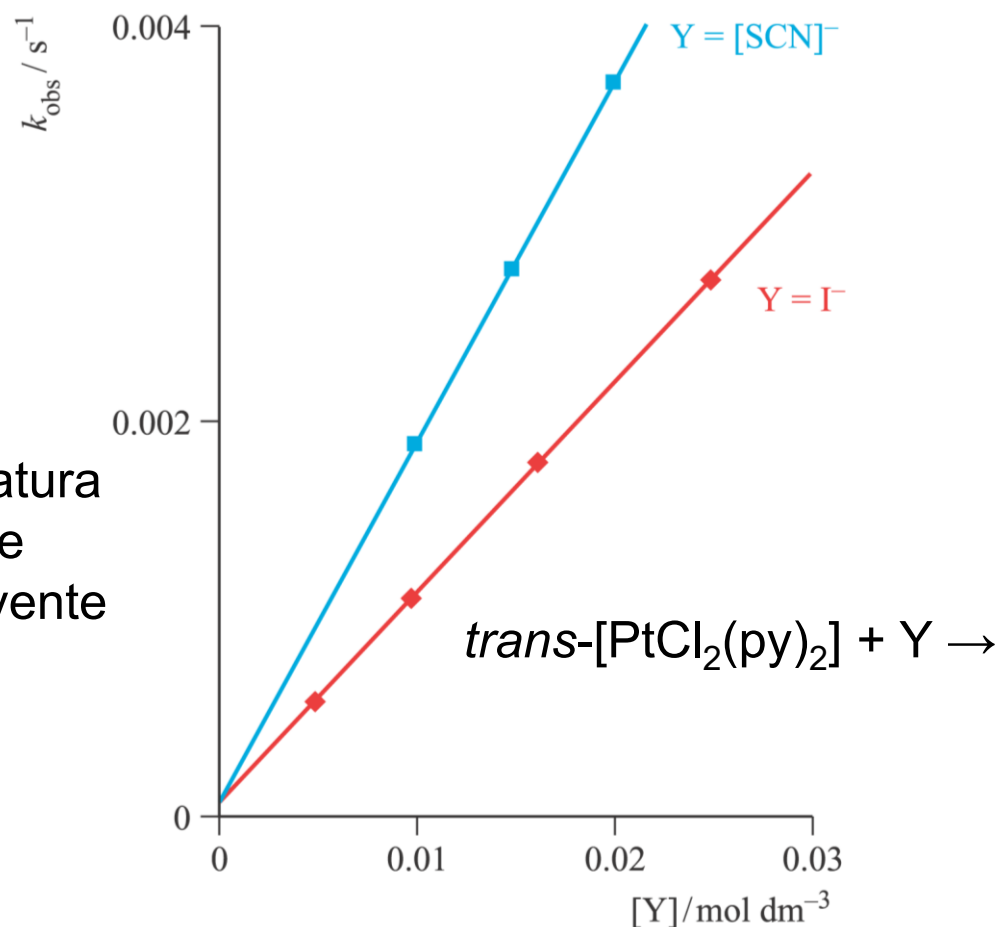
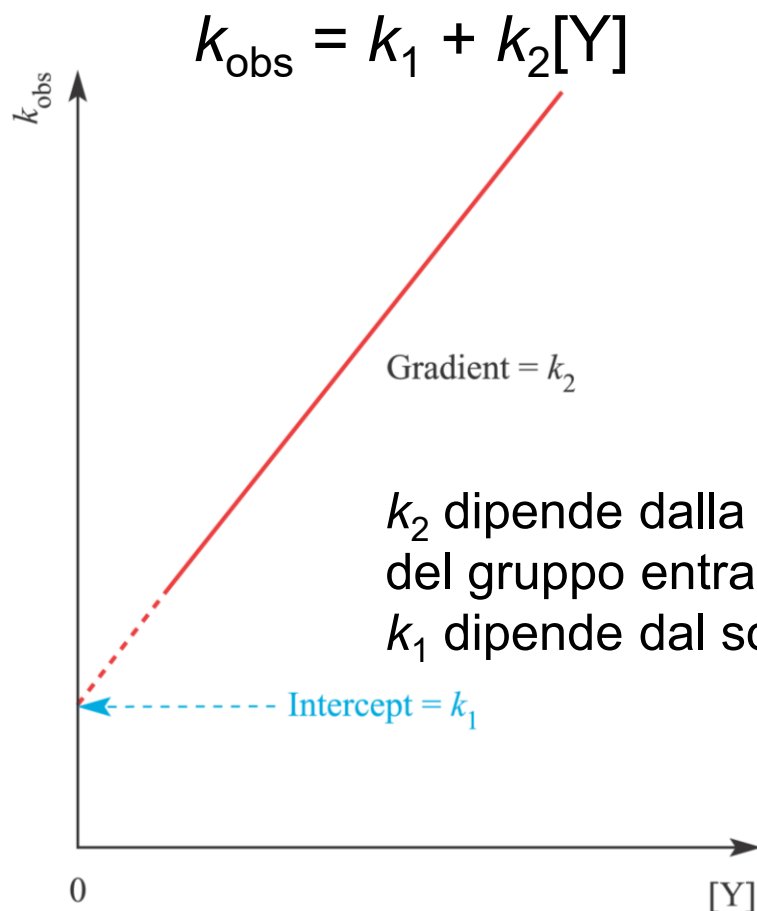
Le costanti cinetiche per la sostituzione di  $\text{Cl}^-$  con  $\text{H}_2\text{O}$  in



sono tutte molto simili



Meccanismo di tipo associativo



equazione cinetica sperimentale

$$v = -d[\text{PtL}_3\text{X}]/dt = k_1[\text{PtL}_3\text{X}] + k_2[\text{PtL}_3\text{X}][Y] = k_{\text{obs}}[\text{PtL}_3\text{X}]$$

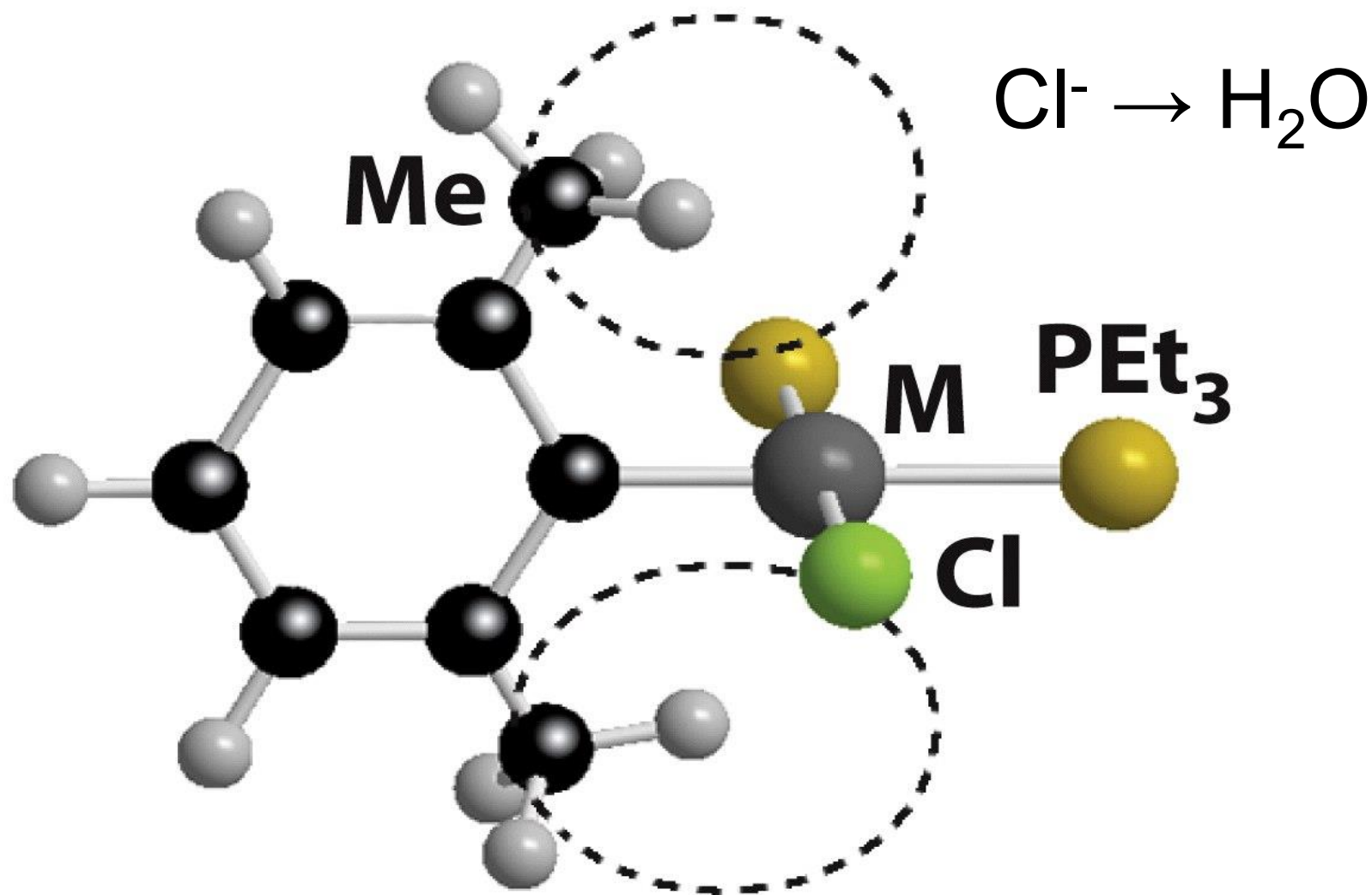
(in condizioni di pseudo primo ordine, largo eccesso di Y,  $[Y]$  costante)

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[Y]$$

$$v = -d[\text{PtL}_3\text{X}]/dt = k_3[\text{PtL}_3\text{X}][\text{S}] + k_2[\text{PtL}_3\text{X}][\text{Y}]$$

$$k_1 = k_3[\text{S}]$$

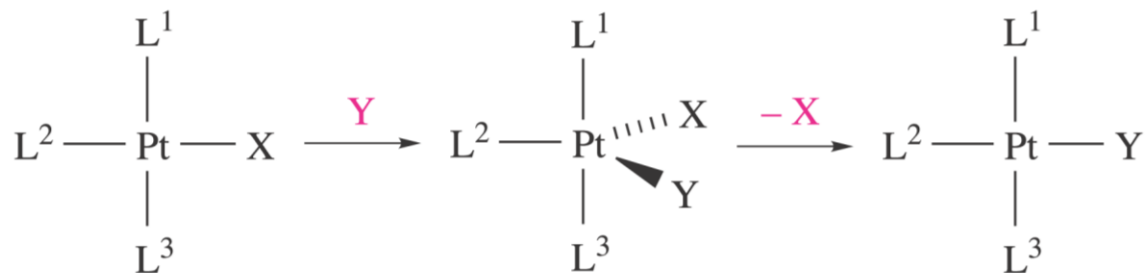
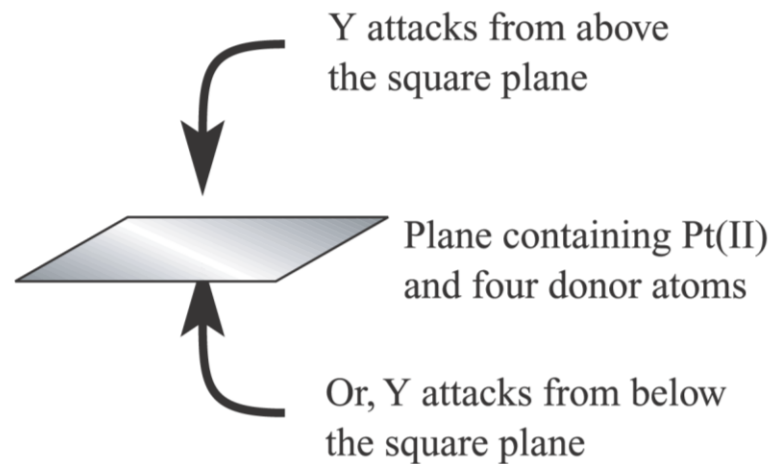
$k_1$  e  $k_2$  diminuiscono al crescere dell'ingombro sterico  
sia di Y che di L

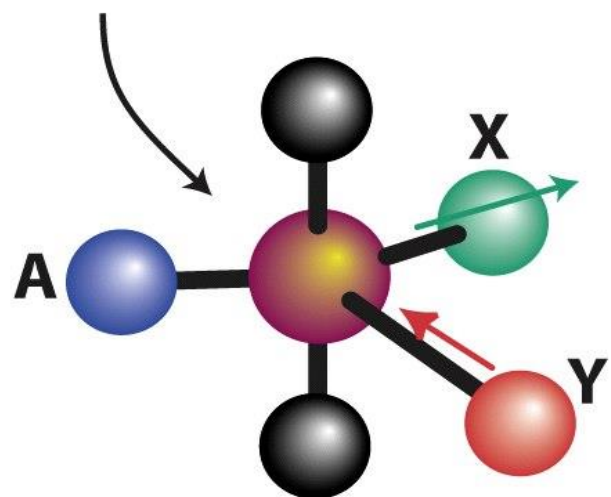
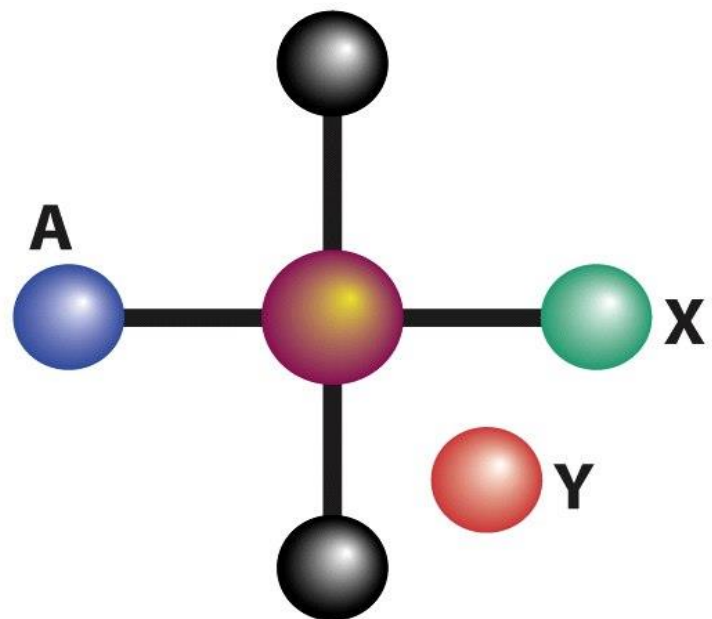


$$k = 8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ per L} = \text{py}$$

$$k = 1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ per L} = \text{2,6-dimetilpiridina}$$

# Ritenzione di configurazione



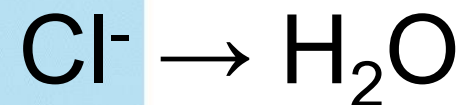


Effetto *trans*: è l'effetto che ha il legante in *trans* al gruppo uscente sulla sua velocità di sostituzione (i.e.: grande effetto *trans* = alta velocità di sostituzione).

Di conseguenza, in un complesso planare-quadrato la scelta del gruppo uscente – e quindi la natura del prodotto – è determinata in buona parte anche dalla natura del legante che gli sta in *trans* (se la sostituzione avviene sotto controllo cinetico).



**Table 20.6** The effect of the *trans* ligand in reactions of *trans*-[PtCl(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L]

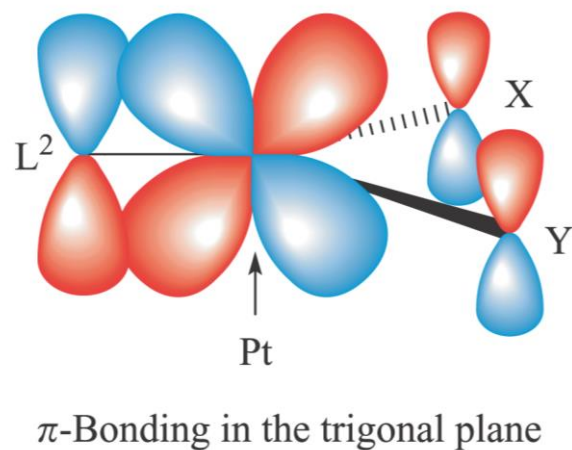
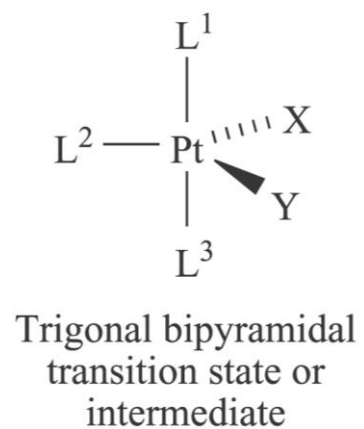


| L                                          | $k_1/\text{s}^{-1}$  | $k_2/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ |
|--------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------|
| CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | $1.7 \times 10^{-4}$ | $6.7 \times 10^{-2}$                              |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> | $3.3 \times 10^{-5}$ | $1.6 \times 10^{-2}$                              |
| Cl <sup>-</sup>                            | $1.0 \times 10^{-6}$ | $4.0 \times 10^{-4}$                              |
| H <sup>-</sup>                             | $1.8 \times 10^{-2}$ | 4.2                                               |
| PEt <sub>3</sub>                           | $1.7 \times 10^{-2}$ | 3.8                                               |



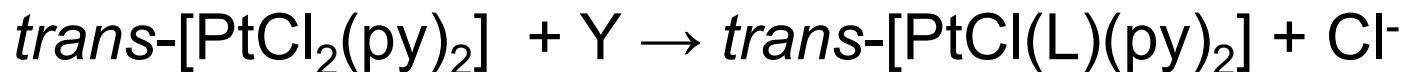
Sequenza sperimentale di effetto *trans*

# Effetto-*trans*: contributo cinetico



*nei complessi planari quadrati si ha (spesso) ritenzione di configurazione perché le sostituzioni avvengono (di solito) sotto controllo cinetico e l'intermedio (o stato di transizione) pentacoordinato che porta a ritenzione di configurazione è quello più stabile, cioè con l'energia di attivazione minore per la sua formazione, e non ha un tempo di vita sufficientemente lungo per riarrangiare (cioè il successivo stadio dissociativo è veloce)*

Sequenza di nucleofilicità del gruppo entrante  
 $k_2$ :  $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 \approx \text{Cl}^- < \text{py} < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CN}^- < \text{PR}_3$

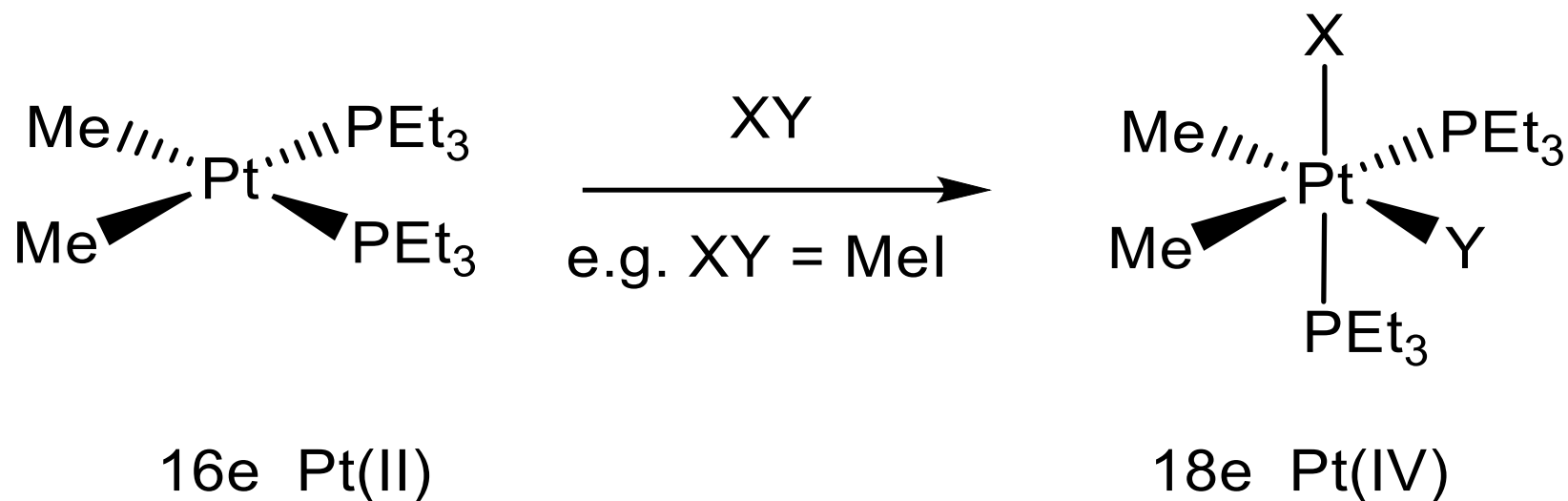


| Nucleophile                        | Donor atom | $n_{\text{Pt}}$ |
|------------------------------------|------------|-----------------|
| $\text{Cl}^-$                      | Cl         | 3.04            |
| $\text{I}^-$                       | I          | 5.42            |
| $\text{CN}^-$                      | C          | 7.00            |
| $\text{CH}_3\text{OH}$             | O          | 0               |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$    | S          | 4.15            |
| $\text{NH}_3$                      | N          | 3.06            |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ | P          | 8.79            |

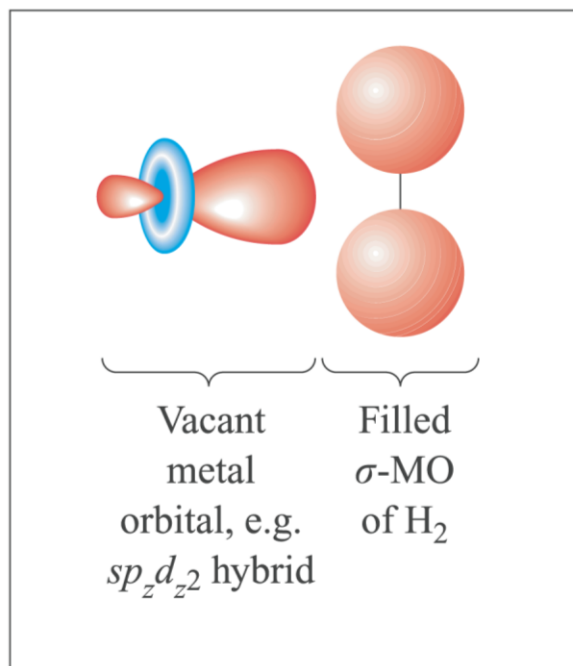
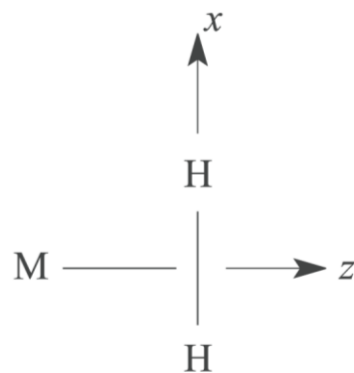
parametro di nucleofilicità:  $n_{\text{Pt}} = \log k_2/k'_2(\text{MeOH})$

$n_{\text{Pt}}$  non correla con la basicità di Brönsted di Y

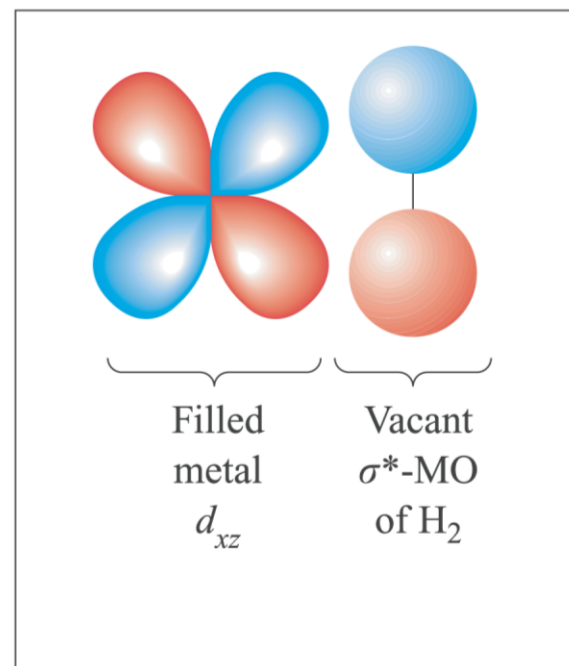
# Addizione ossidativa



la reazione del magnesio per formare un reattivo di Grignard è una addizione ossidativa

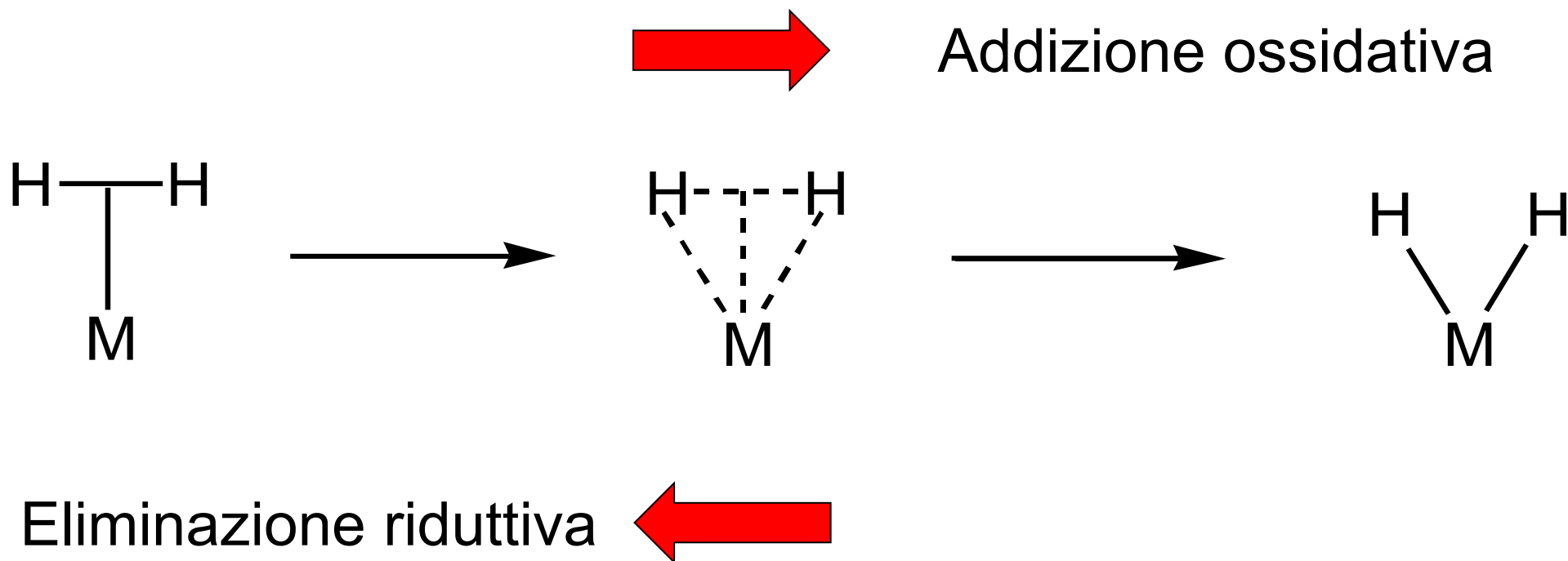


$\text{H}_2$ -to-M donation

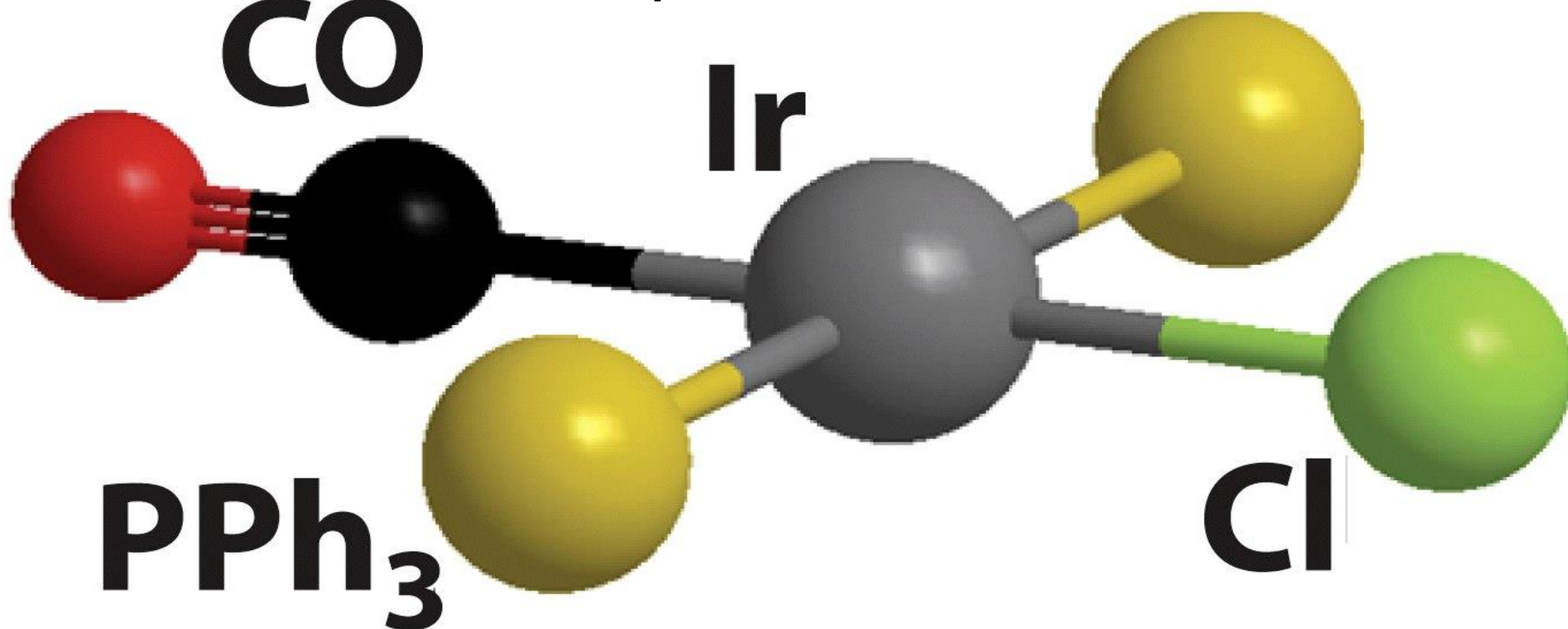


M-to- $\text{H}_2$  back-donation

L'addizione ossidativa di  $H_2$  è una reazione concertata



Complesso di Vaska





Addizione ossidativa

