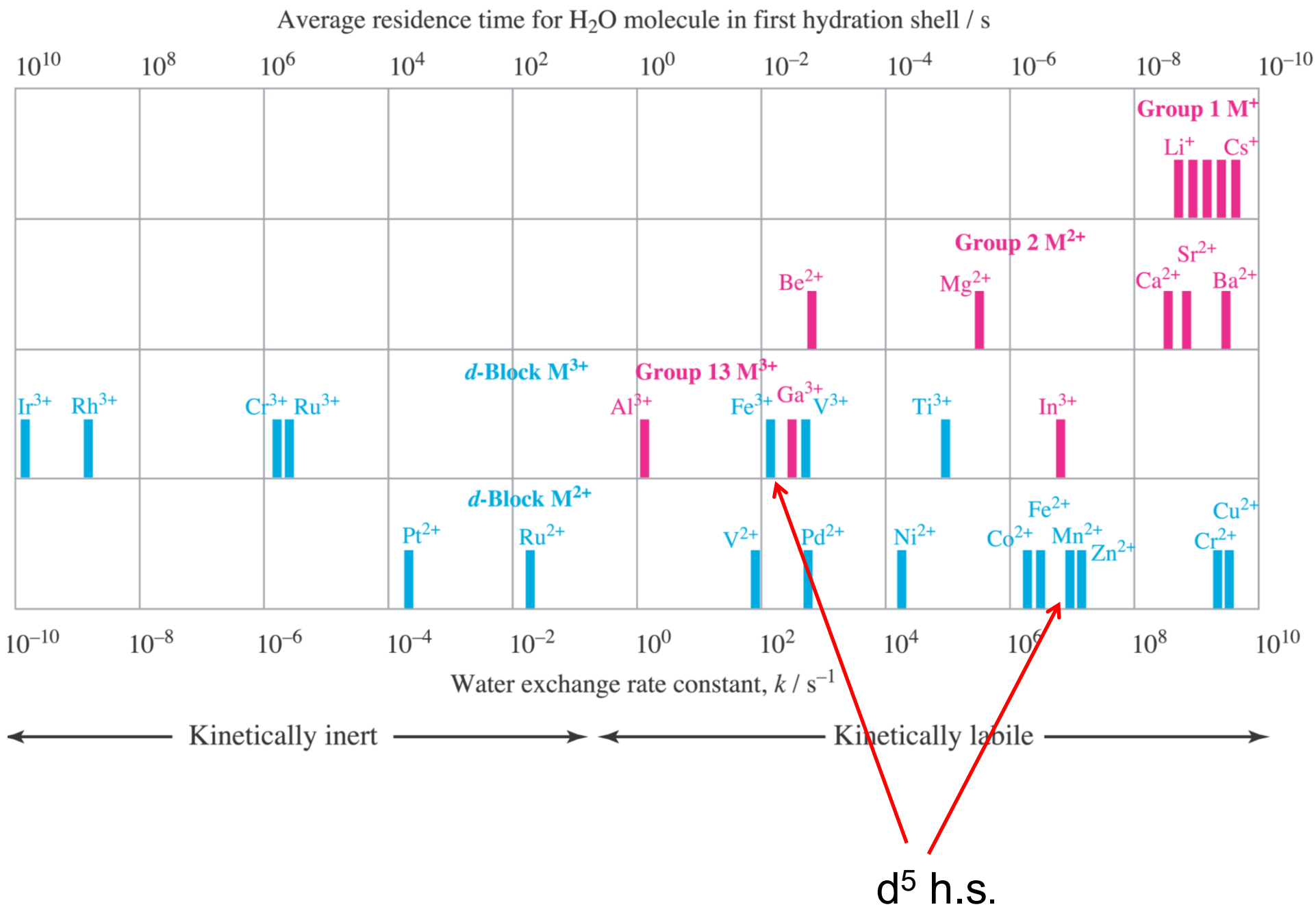




Ordine di velocità osservato per lo scambio di H_2O
in $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$:



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

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 ($\text{LFAE} = \text{LFSE} - \text{LFSE}^\#$)

Configurazione	Esempio	LFSE/ Δ_o^*	LFSE [†] / $\Delta_o^\dagger$	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.

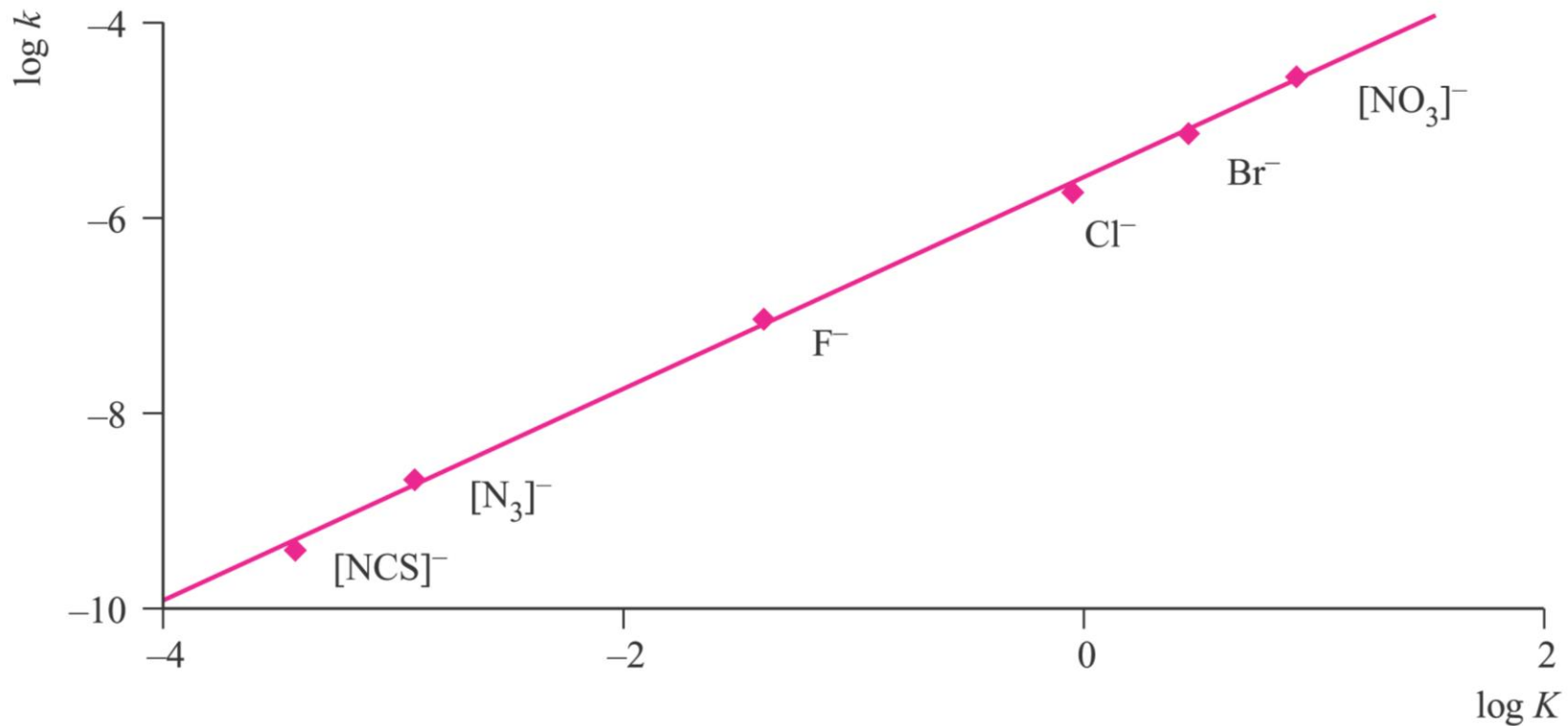
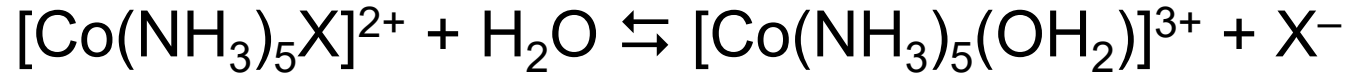
Dipendenza della velocità di sostituzione dalla natura del **gruppo entrante**



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**

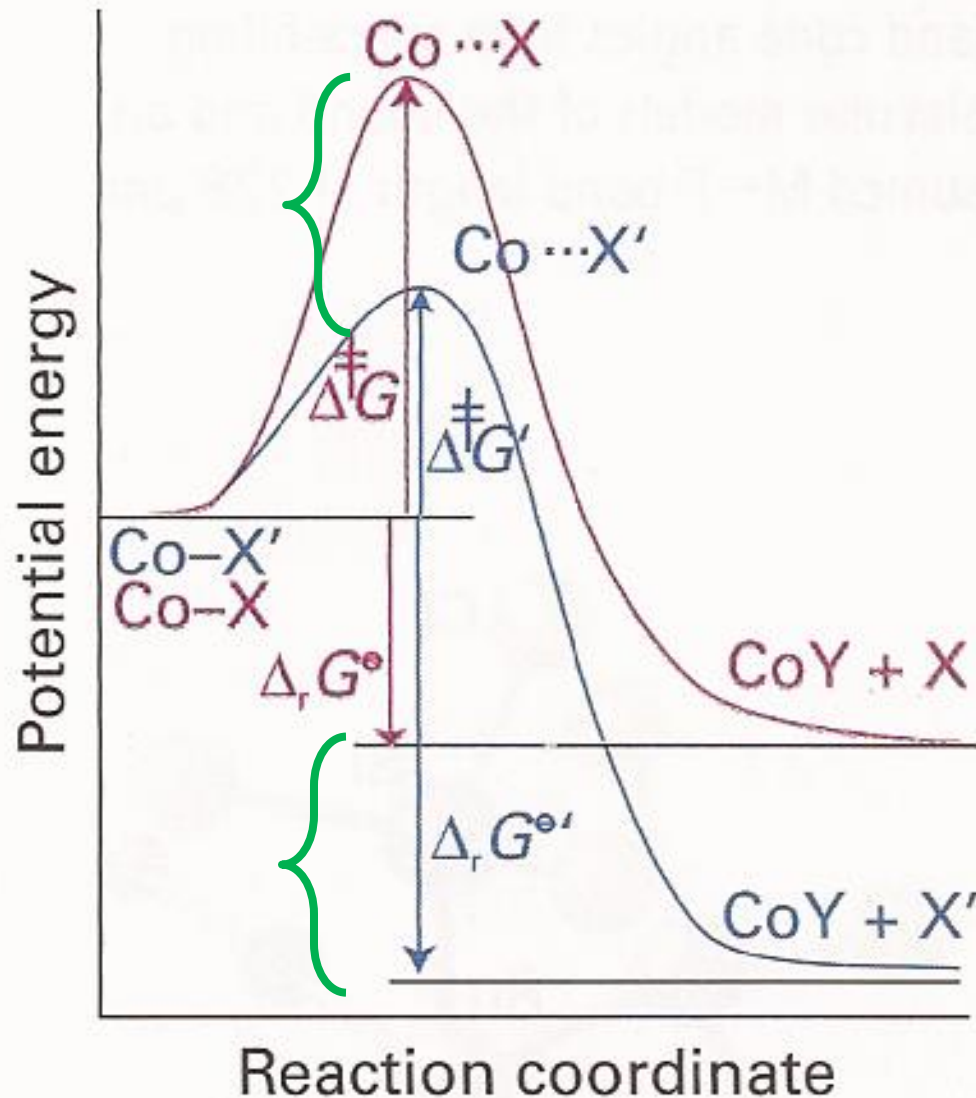


LFER: *Linear Free Energy Relation* (fra $\Delta G^\ddagger$ e ΔG°)

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 $\Delta G^\ddagger$ e ΔG° con pendenza praticamente unitaria



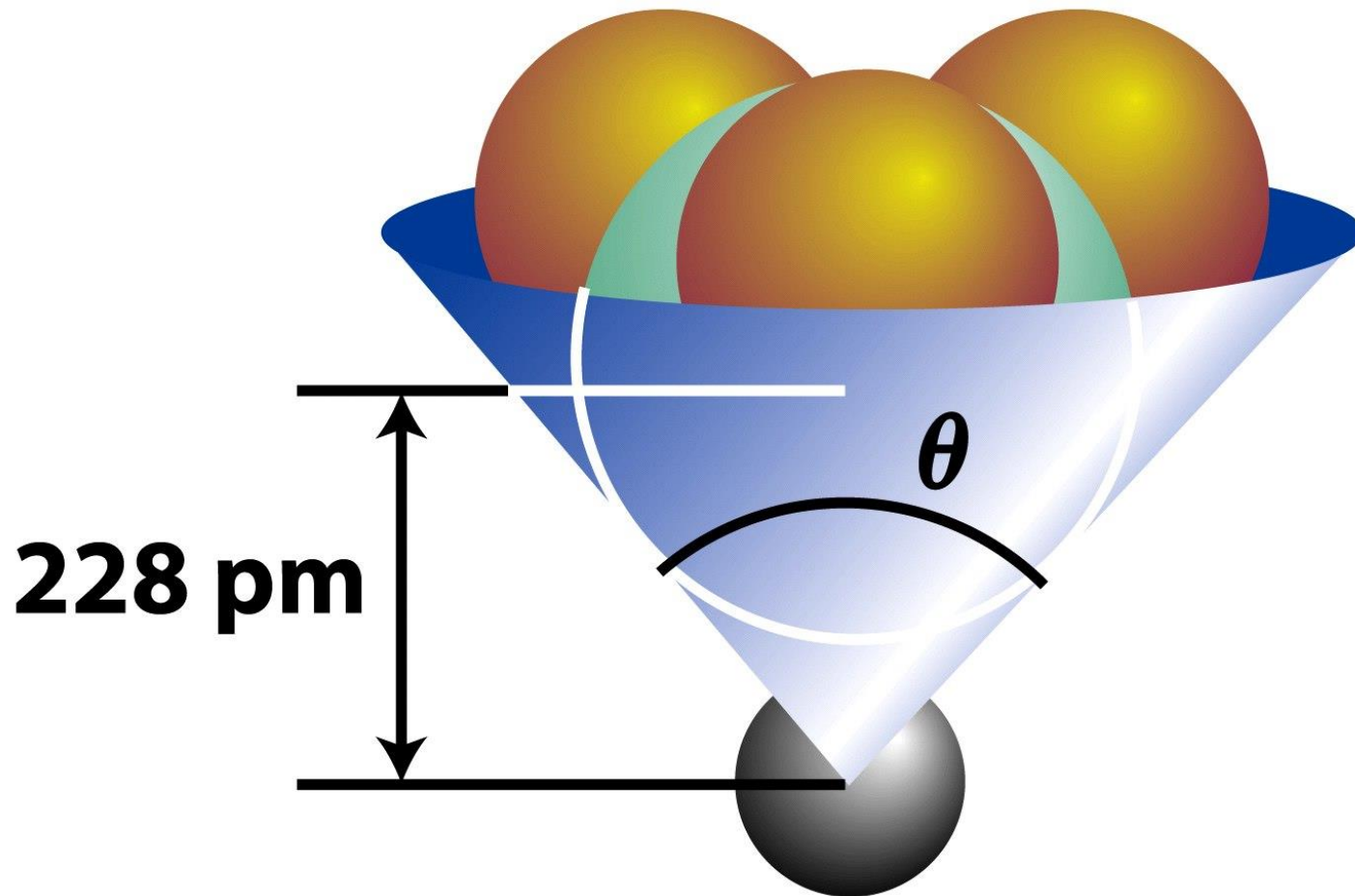
lo stato di transizione è molto simile al prodotto

Effetto elettronico dei leganti spettatori sulla velocità di sostituzione

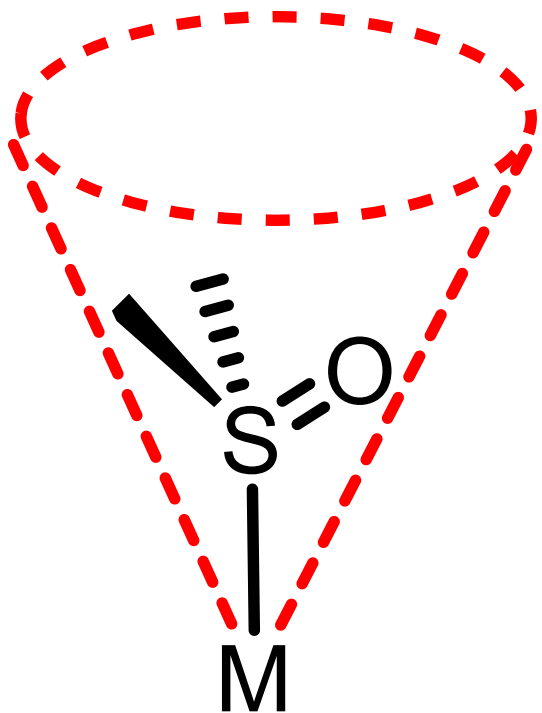
i leganti spettatori, sia *cis* che *trans* al gruppo uscente, influenzano la velocità di sostituzione proporzionalmente alla forza della loro capacità di fungere da σ e π -donatori

Effetto sterico dei leganti sulla velocità di sostituzione

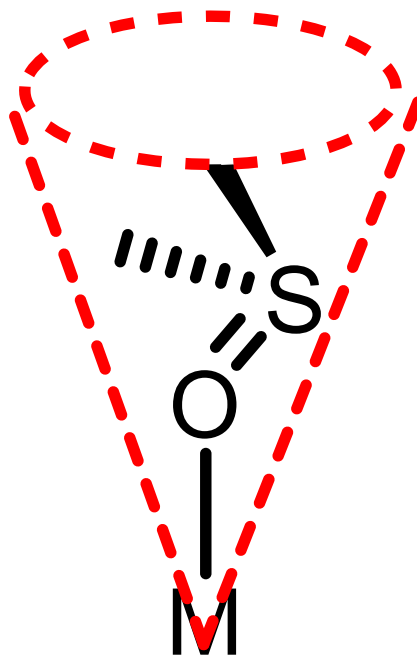
Angolo di cono di Tolman



Angolo di cono di Tolman per il dmso



$$\theta = 112^\circ$$

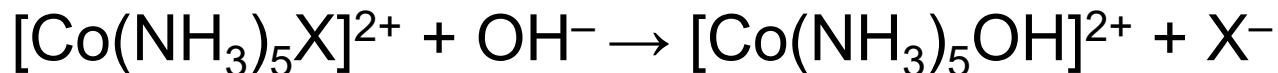


$$\theta = 100^\circ$$

TABELLA 21.7 Angoli di cono di Tolman per svariati leganti.

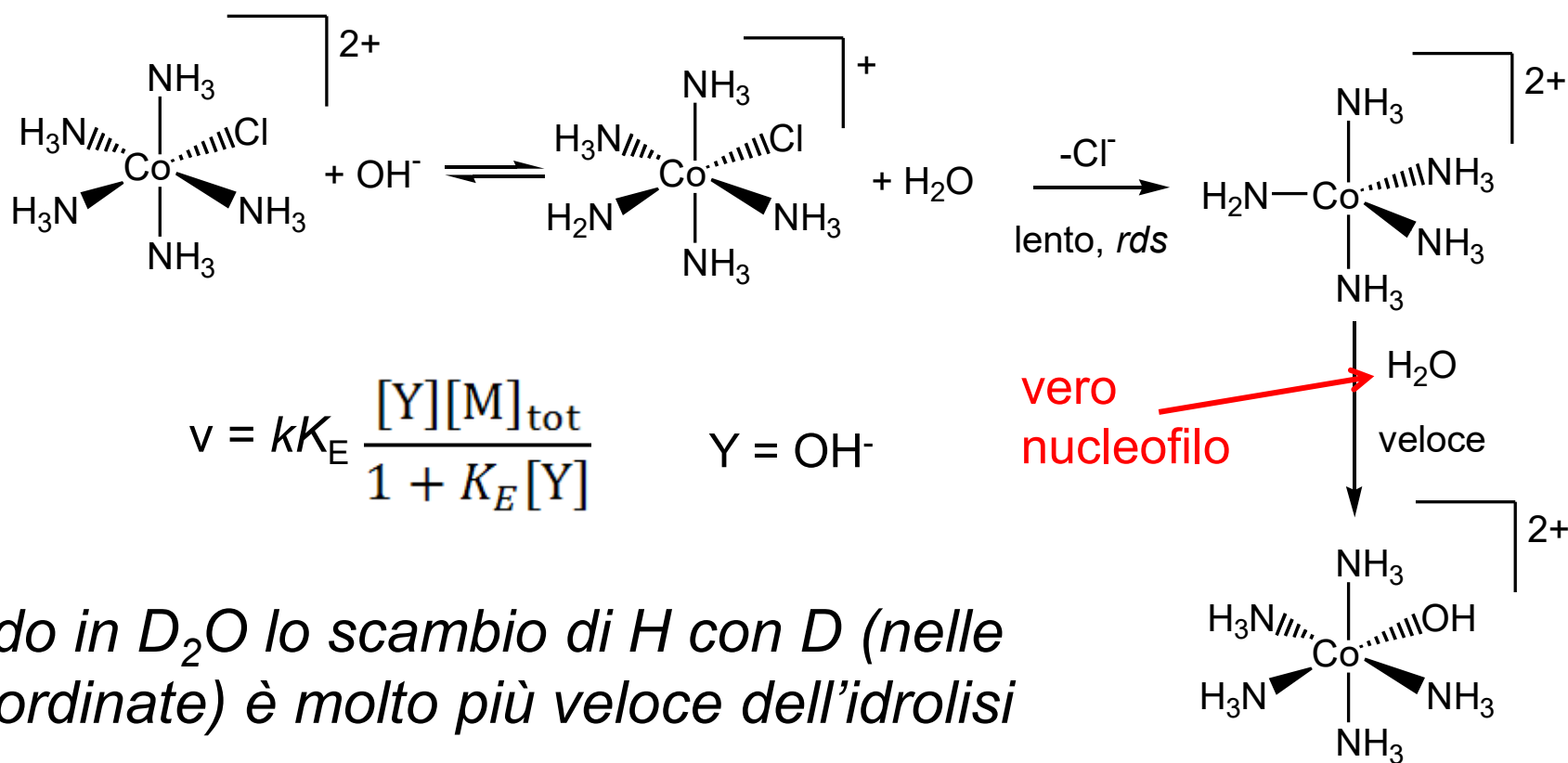
Legante	$\theta/^\circ$	Legante	$\theta/^\circ$
CH ₃	90	P(OC ₆ H ₅) ₃	127
CO	95	PBu ₃	130
Cl, Et	102	PEt ₃	132
PF ₃	104	η^5 -C ₅ H ₅ (Cp)	136
Br, Ph	105	PPh ₃	145
I, P(OCH ₃) ₃	107	η^5 -C ₅ Me ₅ (Cp*)	165
PMe ₃	118	2,4-Me ₂ C ₅ H ₃	180
<i>t</i> -Butyl	126	P(^t Bu) ₃	182

Idrolisi catalizzata da base (S_N1cb)



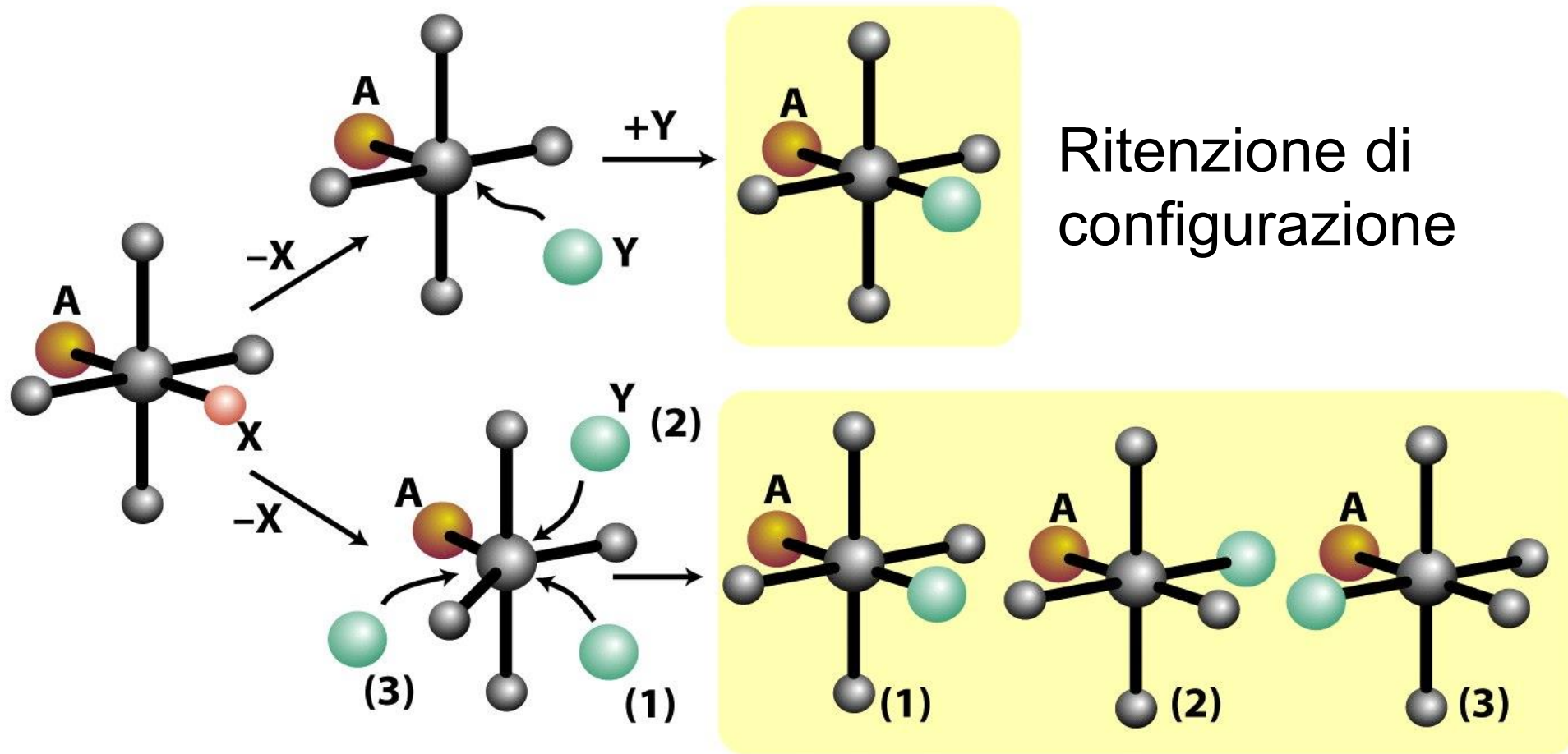
$$v = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]$$

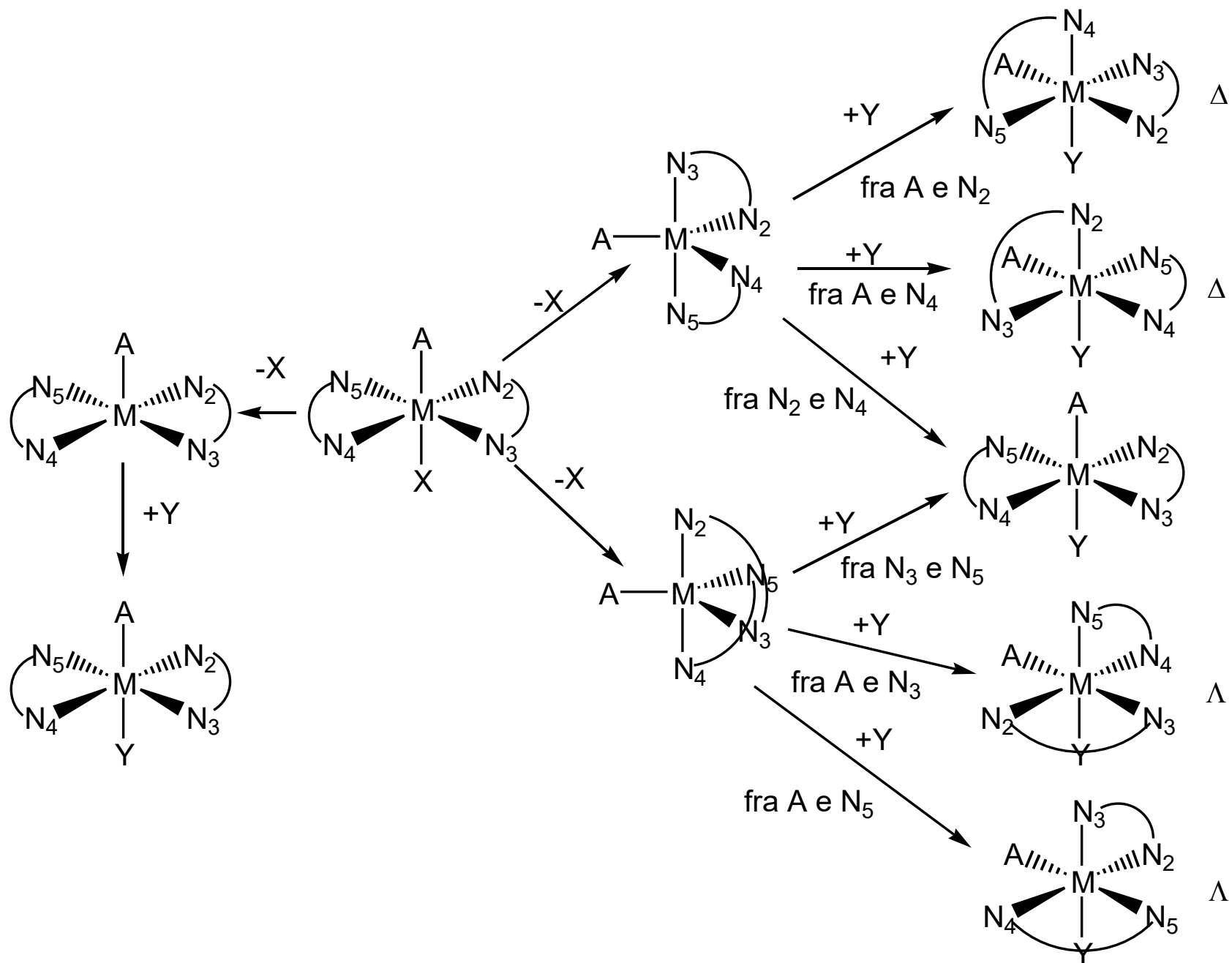
Legge cinetica apparentemente di tipo associativo



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

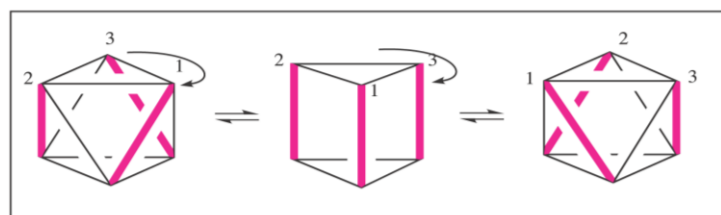
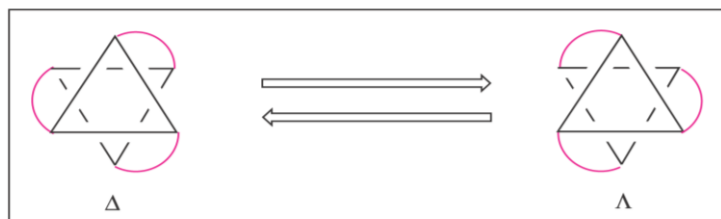
Stereochimica delle sostituzioni nei complessi ottaedrici



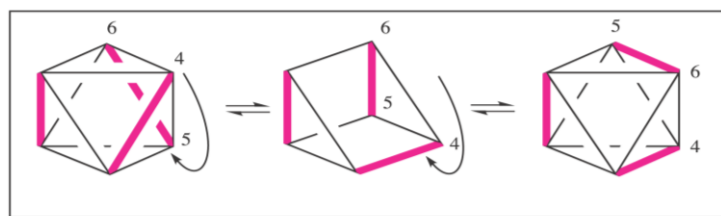


Isomerizzazione e racemizzazione in complessi ottaedrici

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

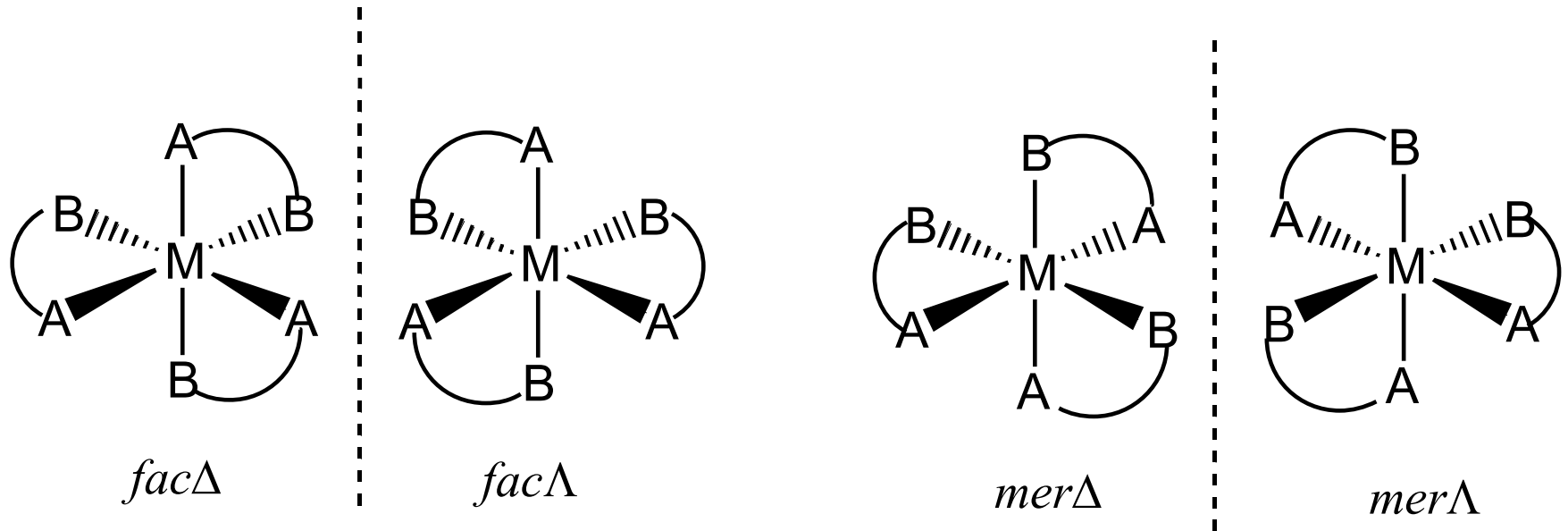


Bailar twist



Ray-Dutt twist

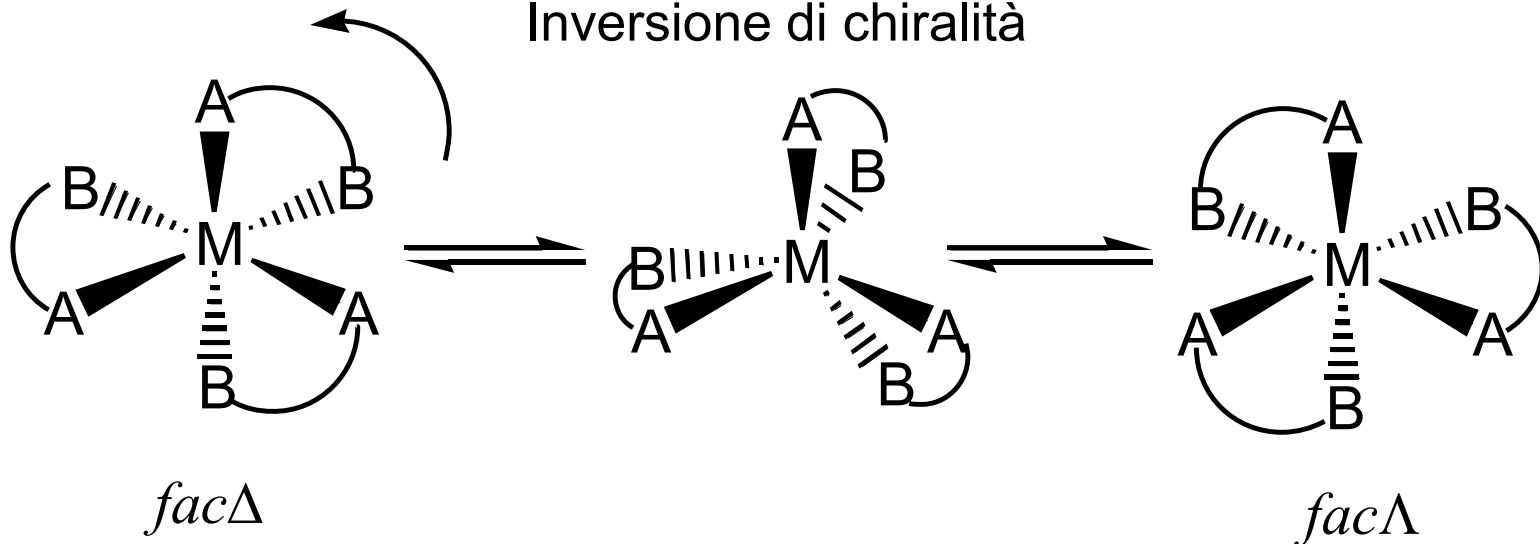
In alternativa: racemizzazione tramite apertura di un dente di un chelante, formazione di un intermedio pentacoordinato e richiusura del dente (e.g. $[\text{Rh}(\text{ox})_3]^{3-}$)



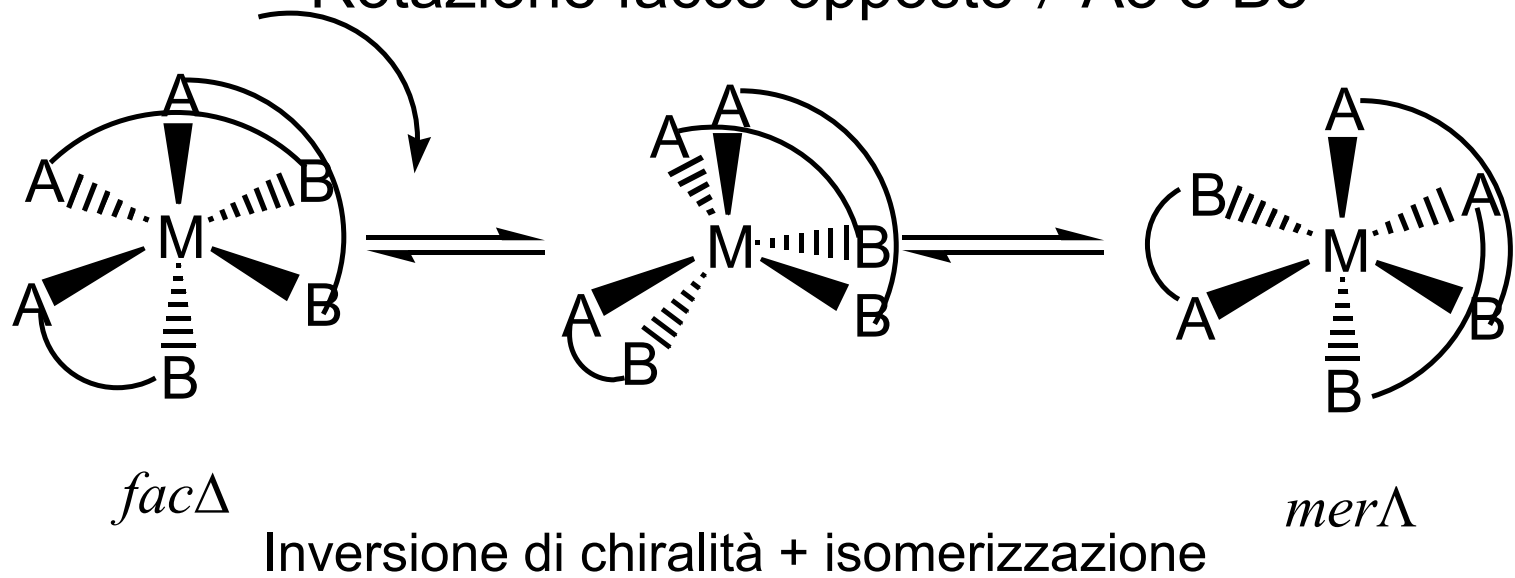
Con chelanti bidentati asimmetrici la racemizzazione tramite twist intramolecolare può essere accompagnata da isomerizzazione geometrica

Rotazione facce opposte A3 e B3

Inversione di chiralità



Rotazione facce opposte $\neq$ A3 e B3



meccanismo con apertura di un chelante

