

Pars secunda

Vrste kemijskih reakcija

- Adicija, eliminacija, supstitucija
- Pregradnja (izomerizacija)
- Prijenos naboja (oksidacija i redukcija)



Brzine nekih tipova reakcija

Prosječno vrijeme reakcije pri sobnoj temperaturi	Procesi	Primjeri
10^2 s	Izmjena liganada (inertni kompleks)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ ($\sim 10^8$ s)
60 s	Izmjena liganada (inertni kompleks)	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ (~ 50 s)
1 ms	Izmjena liganada (labilni kompleks)	$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ ($\sim 0,4$ s)
1 μs	Prijenos naboja	$(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}^{\text{II}} - \text{NC}_4\text{H}_4\text{N} - \text{Ru}^{\text{III}} (\text{NH}_3)_5$ (0,5 μs)
1 ns	Izmjena liganada (labilni kompleks)	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{py}]^{2+}$ (~ 1 ns)
1 fs	Molekulske vibracije	Sn-Cl istežanje (300 fs)

Glava treća

Reakcije supstitucije

Supstitucijske reakcije

- ➔ supstitucija uključuje zamjenu koordiniranog liganda slobodnim ligandom u otopini ili zamjenu koordiniranog metalnog iona slobodnim metalnim ionom
- ➔ najopsežnije su istraživani oktaedarski i kvadratni kompleksi
- ➔ raspon brzina obuhvaća gotovo 18 redova veličina
- ➔ **labilni (reaktivni)** su metalni ioni ili njihovi kompleksi koji reagiraju brzo (unutar sekunda)
- ➔ **inertni** su specije u kojih se dvostruka izmjena zbiva sporo (minute ili više)
- ➔ Brzina reagiranja nije povezana s termodinamičkom stabilnošću – *nestabilni* spojevi mogu biti *inertni*, a *stabilni* spojevi mogu biti... *labilni*

Stabilno i labilno

- Standardna konstanta nastajanja $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ pri 25 °C je reda veličine 10^{41} a supstitucija CN^- brza



- Standardna konstanta nastajanja $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (d^6) pri 25 °C reda veličine 10^{37} , a supstitucija CN^- ekstremno spora – termodinamički nestabilniji, kinetički inertniji

Reaktivni i inertni ioni

➔ Henry Taube:

Kompleksi Cr(III) (d^3) su uglavnom inertni:



Kompleksi Cu(II) (d^9) su uglavnom labilni:



Stabilnost je posljedica elektronske konfiguracije iona u danom ligandnom polju – u oktaedarskom labilni ioni imaju prazne niskoenergijske orbitale t_{2g} ili popunjene visokoenergijske e_g .

- Objašnjava inertnost Cr(III) - t_{2g}^3 , Co(III) - t_{2g}^6 , Fe(II) - t_{2g}^6 i labilnost Cr(II) - $t_{2g}^3 e_g^1$
- **Ne** Objašnjava zašto je izmjena vode u Ni(II) bitno sporija nego u Co(II) i Cu(II)

Općenito vrijedi:

1. Svi kompleksi elemenata s-bloka su jako labilni osim najmanjih (Be^{2+} i Mg^{2+}).
2. Kompleksi M(III) iona elemenata f-bloka su jako labilni.
3. Kompleksi d^{10} iona (Zn^{2+} , Cd^{2+} i Hg^{2+}) su također vrlo labilni
4. Duž 3d serije, kompleksi M(II) iona elemenata d-bloka su umjereno labilni (Cu(II) komplekse su najstabilniji – okrivljuje se Jahn-Tellerov učinak) – Irving-Williamsov niz
5. M(III) kompleksi su stabilniji od M(II) kompleksa elemenata d-bloka
6. Oktaedarski kompleksi s d^3 i niskospinskim d^6 konfiguracijama {na pr. Cr(III), Fe(II) i Co(III)} nisu labilni. Kelatni kompleksi metala tih elektronskih konfiguracija, poput $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ su izrazito inertni.
7. Kvadratni kompleksi niskospinskih d^8 konfiguracija nisu labilni – posebno vrijedi za teže elemente (Pd(II) i Pt(II))
8. Kompleksi 4d i 5d elemenata nisu labilni, a što je ‘posljedica’ velike energije cijepanja ligandnog polja i jakosti veze metal-ligand.

Irving-Williamsov niz

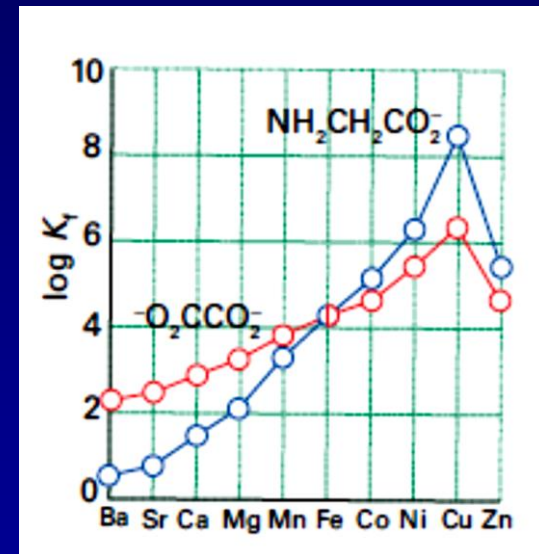
Stabilnost kompleksâ u nizu dvovalentnih iona povećava se u sljedećem nizu:



Porast inertnosti povezan s ionskim radijusom – elektrostatski efekt



za jako ligandno polje - Cu(II) stabilniji od Ni(II) iako imaju elektron u protuveznoj e_g orbitali - Jahn Teller (jake veze u ekvatorijalnoj ravnini)



Brzina supstitucije vode u oktaedarskim heksaakva-kompleksima

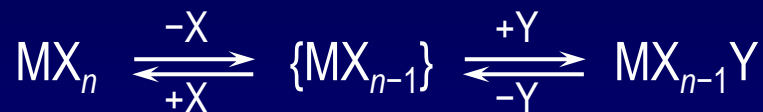
Supstitucije sa zasebnim imenima:



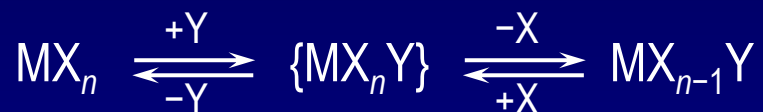
- ➔ supstitucija je često prvi korak u kompleksnijem mehanizmu (oksidoredukciji, di-ili polimerizaciji...)

Mehanizmi supstitucije

C.H. Langford, H.B. Gray, Ligand Substitution Processes, W.A. Benjamin Inc., New York (1965).



D – disocijacijski mehanizam

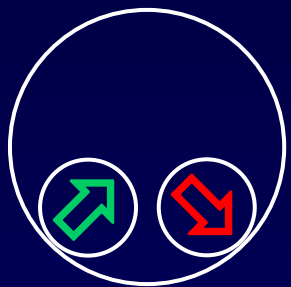


A – asocijacijski mehanizam



I – mehanizam izmjene

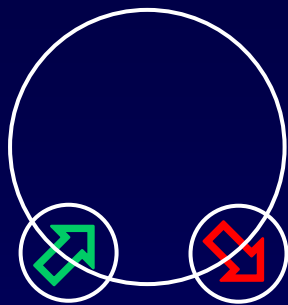
➡ Ali i intermedijarni mehanizmi I_a i I_d



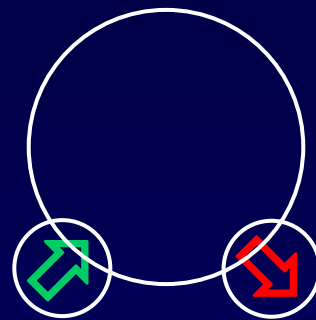
A



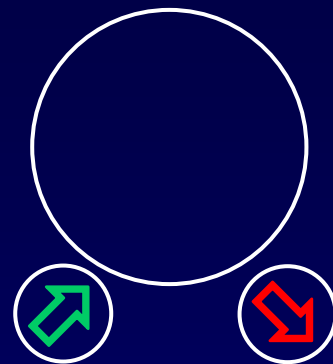
I_a



I



I_d



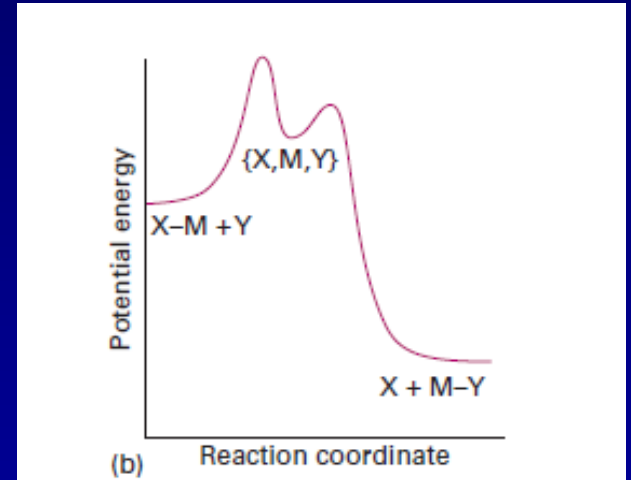
D

Disocijacijski mehanizam



➔ L_1 u suvišku u odnosu na ML ; $k_{-2} \approx 0$)

$$-\frac{d(ML)}{dt} = \frac{d(ML_1)}{dt} = \frac{k_1 k_2 [ML][L_1]}{k_{-1}[L] + k_2[L_1]}$$



$$\Delta V^\ddagger = V_{MS_5} + V_S - V_{MS_6} \quad V_{MS_5} < V_{MS_6} \quad \Delta V^\ddagger < V_S$$

➔ za mehanizam D u vodenoj otopini $\Delta V^\ddagger < 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (+9 do +11 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Asocijacijski mehanizam

u mehanizmu A dolazi do nastanka međuprodukta većeg koordinacijskog broja od reaktanta

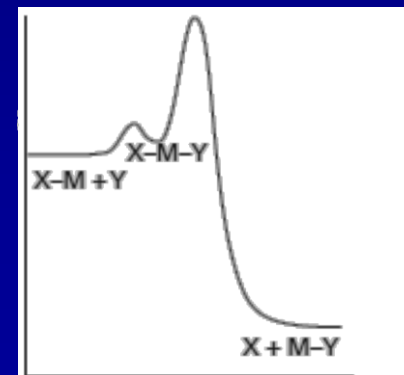


Zakon brzine (uz pretpostavku zanemarivo malog k_{-2})

$$\frac{d(M L_1)}{dt} = k [M L][L_1]$$

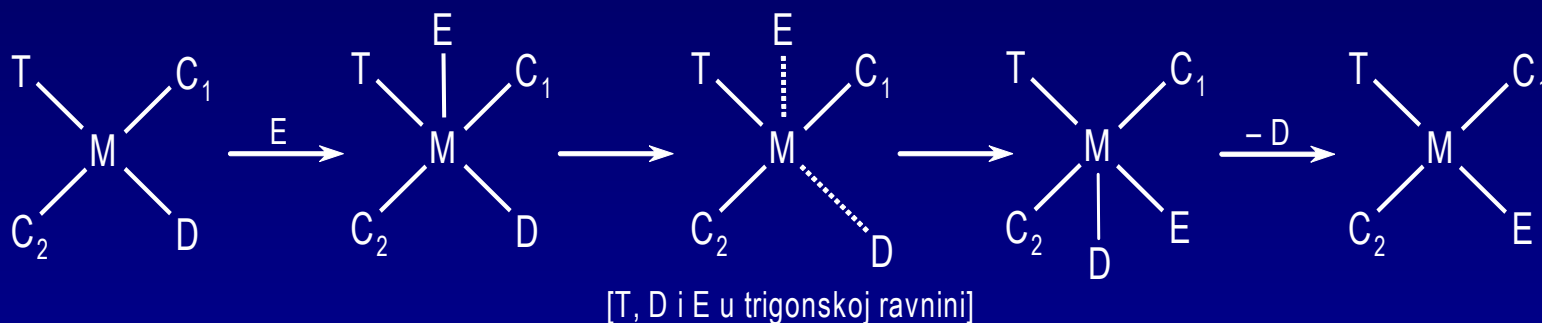
$\Delta^\ddagger V$, će biti negativan do iznosa od oko $-11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Gotovo sve supstitucije u kvadratnim kompleksima odvijaju se asocijacijskim mehanizmom



Za kvadratne komplekse:

- ➔ Kakva je geometrija pentakoordiniranih međuprodukata ili aktiviranih kompleksa?
- ➔ trigonskoj bipiramidi odgovara međusobna interakcija najmanje pet liganada
- ➔ tijekom izmjene oblikuju se geometrije kako kvadratne piramide tako i trigonske bipiramide



- ➔ Zakon brzine oblika

$$v = k_1[\text{MTDC}_1\text{C}_2] + k_2[\text{MTDC}_1\text{C}_2][\text{E}]$$



U prvom (sporom) koraku koordinira se molekula otapala

- ➡ u slučaju Au(III) kidanje i stvaranje veze događa se istodobno – pentakoordinirana specija je aktivirani kompleks i postoji samo jedan maksimum u reakcijskom profilu
- ➡ slijed reaktivnosti je



- ➡ slijed možda ima veze s postojanošću pentakoordiniranih kompleksa i lakoćom s kojom se ona postiže u prijelaznom stanju

Mehanizam izmjene

➔ Eigen-Wilkinsov mehanizam

- $ML + L_1 \rightleftharpoons ML \cdots L_1$ K_0 , brzo
- $ML \cdots L_1 \rightarrow ML_1 \cdots L$ k_3
- $ML_1 \cdots L \rightarrow ML_1 + L$ trenutno

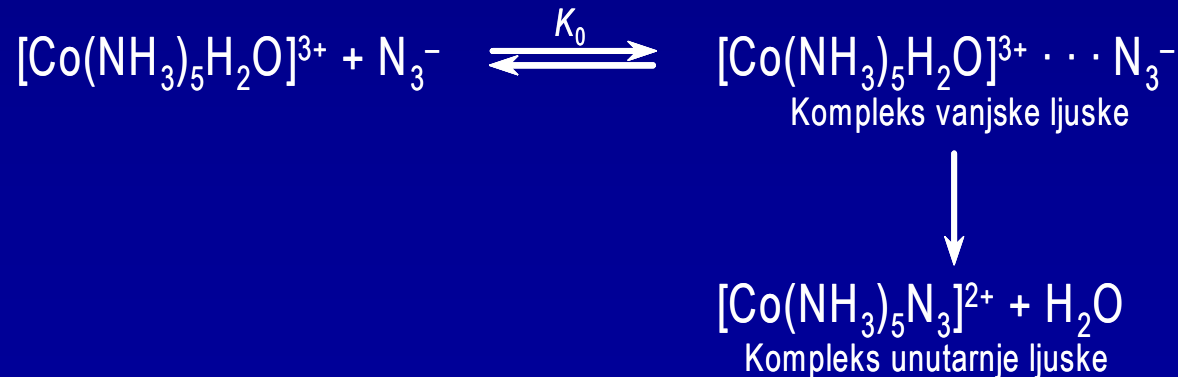
$$\frac{d(M L_1)}{dt} = \frac{k_3 K_0 [M L]_0 [L_1]}{1 + K_0 [L_1]} \quad \{ [ML]_0 = [ML] + [ML \cdots L_1] \}$$

- ➔ u mehanizmu I zamjena L i L_1 možda se događa unutar *kompleksa vanjske ljuske*
- ➔ opseg utjecaja L_1 na proces k_3 određuje oznaku mehanizma I_d , I ili I_a

Kompleks vanjske ljuske

- ➔ sekundarnom interakcijom kompleksa unutarnje ljuske s ligandima u otopini nastaje kompleks vanjske ljuske
- ➔ interakcija je najučinkovitija između suprotno nabijenih specija (ionski parovi)
- ➔ izraz kompleks vanjske ljuske skovao je Alfred Werner 1913.

Npr. adicija brojnih aniona na $M(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ (M = Cr ili Co) znatno prije nego li dođe do konačne izmjene liganada između unutarnje i vanjske ljuske

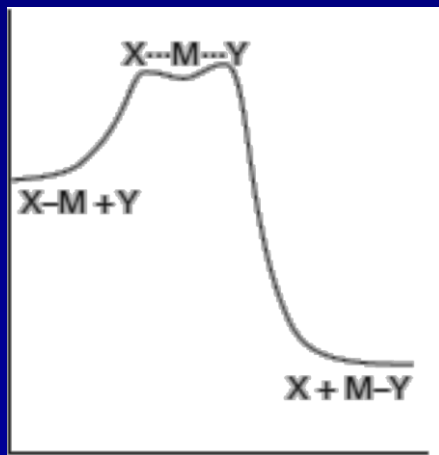


Razlikovanje različitih mehanizama /

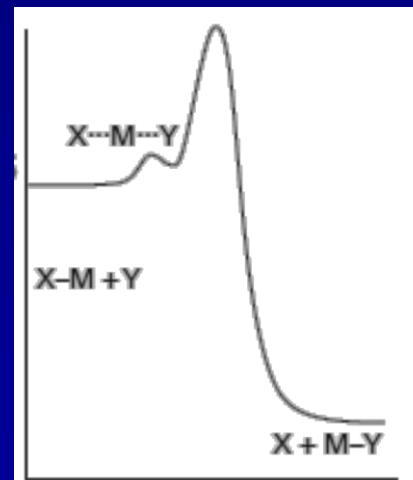
$\Delta^\ddagger V$ za I_a malen i negativan – za izmjenu vode u V^{2+} i Mn^{2+} -4,1 i -5,4 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta^\ddagger V$ za I_d malen i pozitivan – za izmjenu vode u Co^{2+} i Ni^{2+} 6,1 i 7,3 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta^\ddagger V$ za / blizu nule



I_a



I_d

- ➔ Konačni dokaz za *D* ili *A* – prisutnost međuprodukta – ako se ne može dokazati isto, treba gledati druge pokazatelje

A vs. I_a

supstitucije u kompleksima Pt(II) i Pd(II) imaju negativne $\Delta^\ddagger S$ i $\Delta^\ddagger V$ - u skladu s asocijacijskim mehanizmom

niska vrijednost $\Delta^\ddagger V$ ukazuje da je mehanizam tipa I_a

Reaktanti	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	+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

D vs. I_d

Za anaciju *D*: $k_{\text{obs}} = k_1 k_2 [\text{L}] / (k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{L}])$ – pri velikim $[\text{L}]$, $k_{\text{obs}}([\text{L}])$ nije linearna

Za anaciju I_d : $k_{\text{obs}} = K k [\text{L}] [\text{M-H}_2\text{O}]$

Klasični dokaz postojanja mehanizma *D*: Haim i Wilmarth – za substituciju vode azidom u $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ $k_{\text{obs}}([\text{L}])$ nije linearna (ponovljeno mjerenje – ipak jest!)

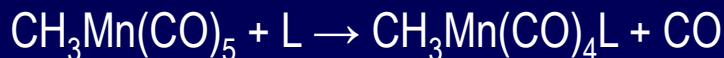
Kinetičke značajke različitih mehanizama

- ➔ određivanje tipa mehanizma (**D**, **I** ili **A**) na temelju zakona brzine nije lako
- ➔ za mehanizam A zakon brzine drugog reda vrijedit će za sve koncentracije L_1
- ➔ pri niskom $[L_1]$ svi mahanizmi ponašaju se po zakonu brzine drugog reda

	Nizak $[L_1]$	Srednji $[L_1]$	Visok $[L_1]$
D	$k_2[L_1] < k_{-1}[L]$	$k_2[L_1] \sim k_{-1}[L]$	$k_2[L_1] > k_{-1}[L]$
Zakon brzine	$\frac{k_1 k_2 [M L][L_1]}{k_{-1}[L]}$	$\frac{k_1 k_2 [M L][L_1]}{k_{-1}[L] + k_2[L_1]}$	$k_1[ML]$
I	$K_0[L_1]_0 < 1$	$K_0[L_1]_0 \sim 1$	$K_0[L_1]_0 > 1$
Zakon brzine	$k_3 K_0 [ML]_0 [L_1]_0$	$\frac{k_3 K_0 [M L]_0 [L_1]_0}{1 + K_0 [L_1]_0}$	$k_3 [ML]_0$

U organometalnim (alkilnim kompleksima)

Supstitucija alkilnih kompleksa stehiometrijski je slična drugim supstitucijskim reakcijama.



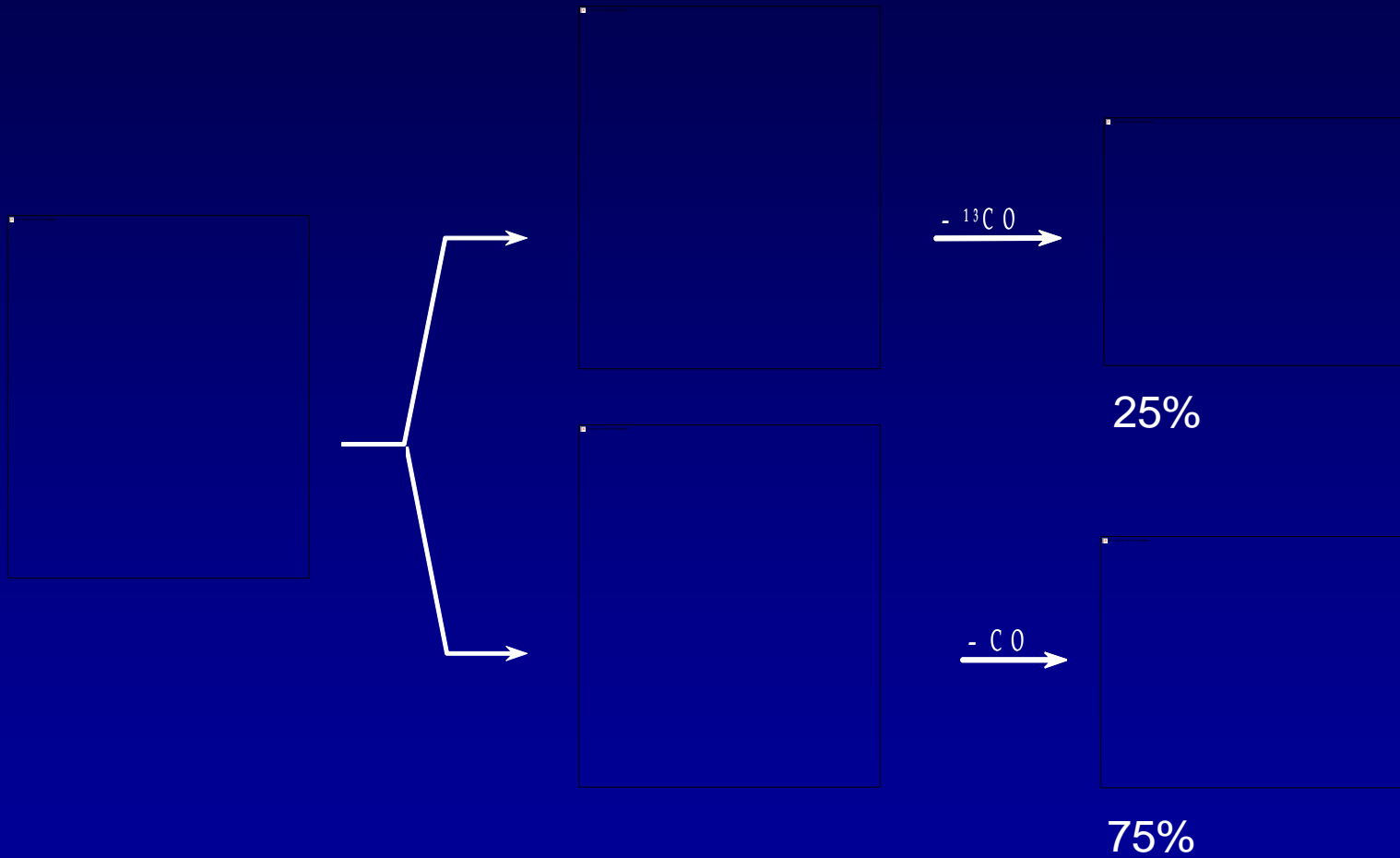
➡ reakcije *umetanja karbonila (CO insertion)* ili *prijenosa (izmiještanja) alkilne skupine (alkyl migration)*

-katalizirane Lewisovim kiselinama

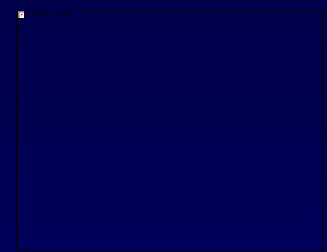
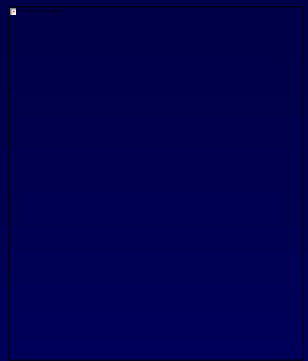
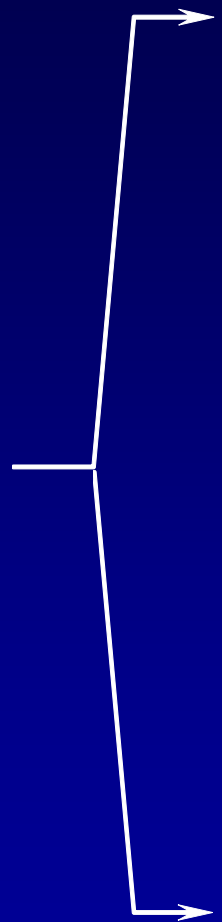
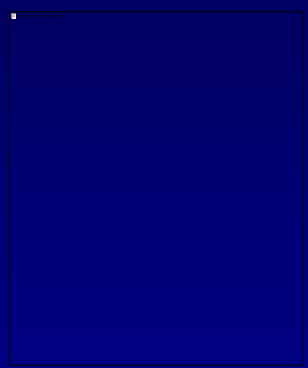
-koraci u mnogim (komercijalno važnim) katalitičkim procesima (hidroformilacije, karbonilacije metanola...)



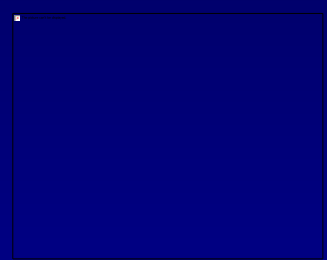
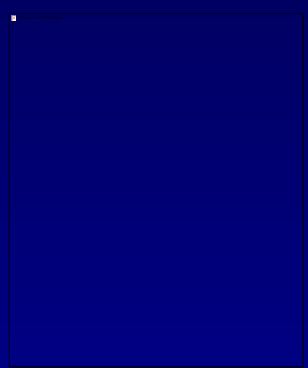
Umetanje karbonila



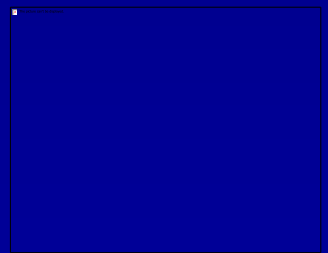
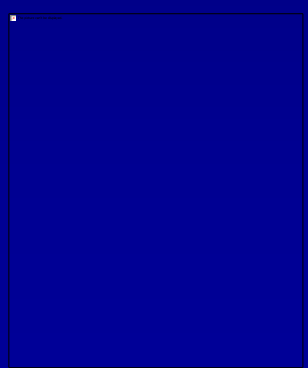
Prijenos metilne skupine



25%



50% (*cis*)



25% (*trans*)

Utjecaj ulazećeg i izlazećeg liganda

- ➡ Najčešće se promatra reakcija



gdje su L i L₁ monodentatni ligandi od kojih je jedan molekula vode

- ➡ Oktaedarski kompleksi:
 - ➡ ako su aktivacijski parametri osjetljivi na promjenu ulazeće, a neosjetljivi prema izlazećoj skupini mehanizam je asocijacijski aktiviran
- ➡ Tetraedarski kompleksi:
 - ➡ brzina asocijacijskog mehanizma ovisi o svim ligandima – ulazećim, izlazećim i ostalim - svi oni su prisutni u aktiviranim pentakoordiniranim kompleksima i podjednako utječu na njegovu stabilnost i energiju aktivacije

Učinak ulazećeg liganda

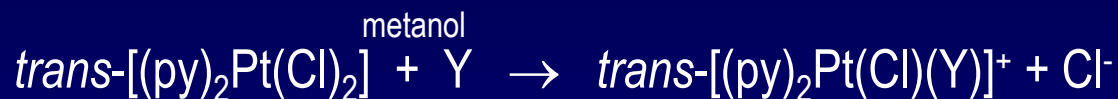
- ➔ za brojne reakcije $trans\text{-Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ s velikim brojem raznolikih liganada izmjerene su konstante brzine reakcije
- ➔ veliki raspon brzina ukazuje na asocijacijski mehanizam
- ➔ za različite reakcije Pt kompleksa u različitim otapalima vrijedi:

$$\log k_Y = sn_{\text{Pt}} + \log k_s$$

- s – nukleofilni diskriminacijski čimbenik
- n_{Pt} – konstanta nukleofilne reaktivnosti korisna je za usporedbu kinetičkih podataka drugih kompleksa Pt(II)

NUKLEOFILNOST LIGANADA: skala n_{Pt}

Skala n_{Pt} temelji se na reakciji

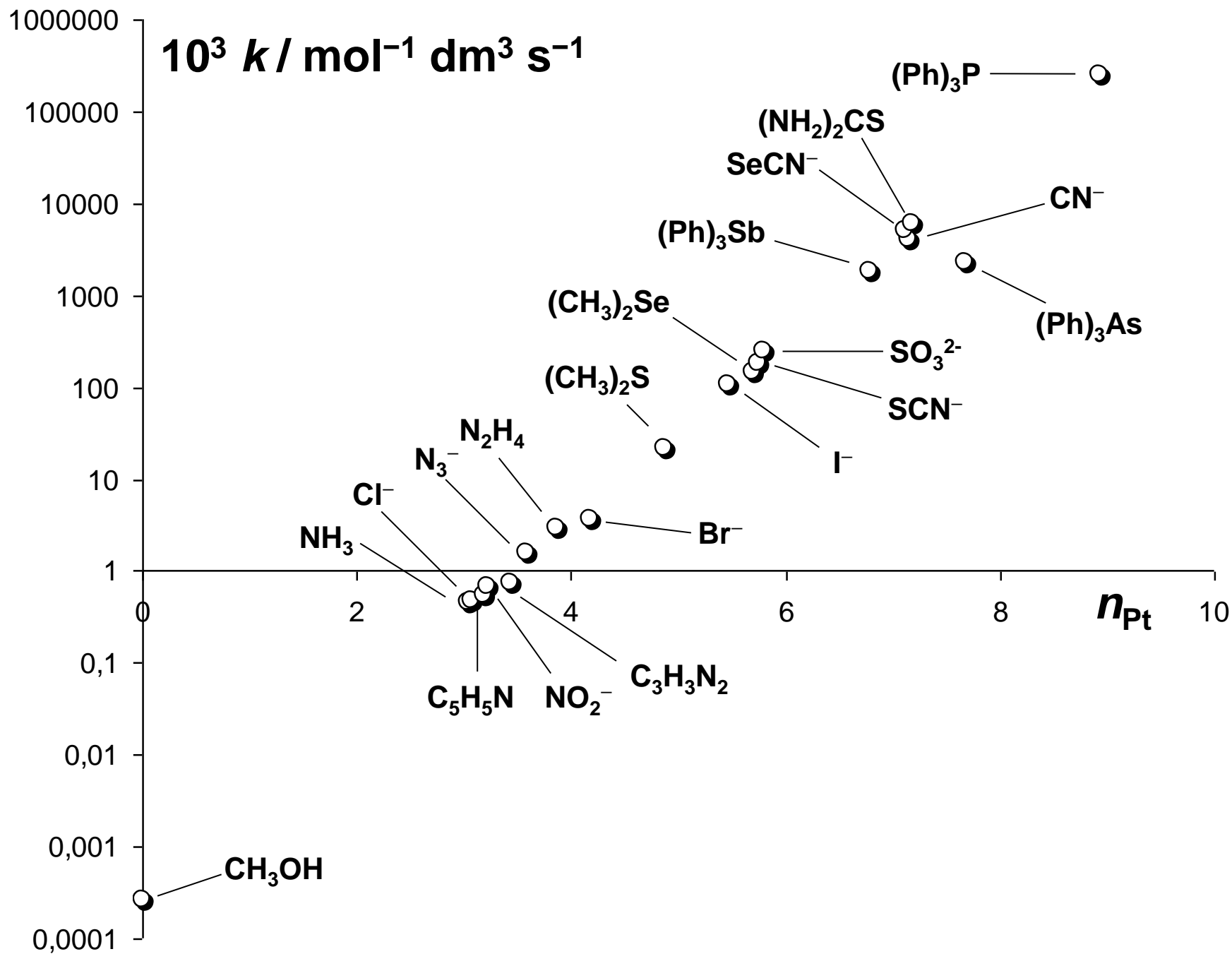


gdje je

$$n_{Pt} = \log (k_Y / k_{\text{MeOH}})$$

Skala vrijedi za reakcije Pt(II), približno za druge metale, ali ne vrijedi za elemente 3d serije

Nukleofil	Donorski atom	n_{Pt}
CH ₃ OH	O	0
Cl ⁻	Cl	3.04
Br ⁻	Br	4.18
I ⁻	I	5.42
CN ⁻	C	7.14
SCN ⁻	S	5.75
N ₃ ⁻	N	3.58
C ₆ H ₅ SH	S	4.15
NH ₃	N	3.07
(C ₆ H ₅) ₃ P	P	8.93



NUKLEOFILNOST LIGANADA

Nukleofilnost nekog liganda određuje:

1. Bazičnost

- bazičnost liganda karakterizira njegova pK_a vrijednost

2. Polarizabilnost

- polarizabilni nukleofilni ligand: „mekano” približavanje centralnom metalnom ionu (ulazni ligand (nukleofil) ima ‘*prazne orbitale*’ niske energije)

3. Lakoća oksidacije

-ligand koji se laše oksidira je bolji nukleofil

4. Solvatacijska energija

-ligandi koji su bolje solvatirani, slabiji su nukleofili

Učinak izlazeće skupine



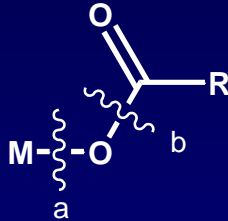
- ➔ istraživanje učinka X na brzine reakcija u vodenoj otopini



- ➔ članovi niza razlikuju se u k za faktor 10^6 od najniže (CN^-) do najviše
- ➔ konstanta brzine 2. reda povećava se sa smanjenjem bazičnosti izlazeće skupine
- ➔ kidanje veze metal-ligand ipak igra važnu ulogu, iako je mehanizam asocijacijski!

Disocijacija karboksilatnih liganada

- ➔ U slučaju disocijacije monodentatno vezanih karboksilatnih liganada postoje dva moguća mjesta pucanja veze:

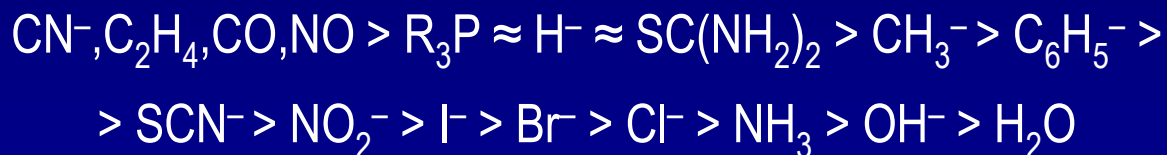


- ➔ U slučaju metalnih iona koji stvaraju labilne komplekse, u pravilu puca a
- ➔ U slučaju metala koji stvaraju inertne komplekse, može pucati bilo koja veza (ili obje) ovisno o R (npr. u kompleksima $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_2\text{R}$ solvoliza s izotopno obilježenom vodom pokazuje da za $\text{R} = \text{CH}_3$ puca a, ali za za $\text{R} = \text{CF}_3$ puca b)
- ➔ Slično se ponašaju i drugi višeatomni ligandi (organski i anorganski s kisikom kao donornim atomom (sulfati, fosfati...))

Učinak prisutnih liganada – kontrola stereokemije produkta

Trans-učinak

- ➔ skupina *trans* prema izlazećem ligandu ima izraženiji utjecaj na brzinu izlaska od dviju *cis*-skupina
- ➔ ligandu se može pripisati red *trans*-učinka
- ➔ *Trans*-učinak – usmjeravanje ulazeće skupine u položaj *trans* u odnosu na ligand
- ➔ smanjenje moći *trans*-učinka za komplekse Pt(II)



- ➔ veći *trans* učinak ima za posljedicu veće konstante brzine za uklanjanje *trans*-liganda
- ➔ skupine s izraženom težnjom *trans*-labilizaciji zamjenjuju se najteže
- ➔ u pentakoordiniranom međuprojektu ulazeći nukelofil, *trans*-ligand te izlazeći ligand zauzimaju položaje u trigonskoj ravnini i svi mogu utjecati na energiju prijelaznog stanja na sličan način

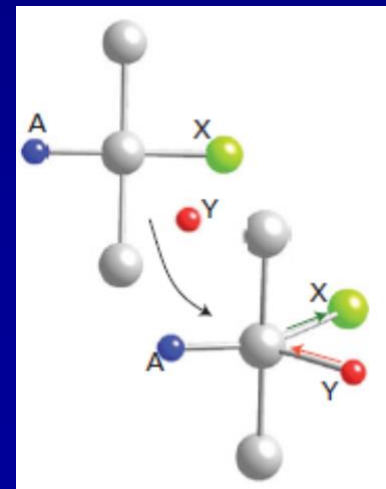
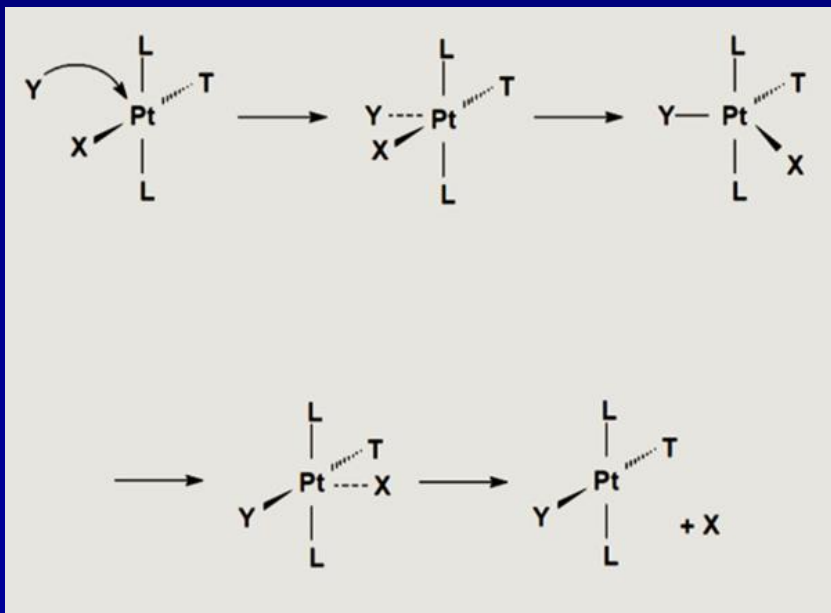
NA KVADRATNIM KOMPLEKSIMA

Stereokemija: supstitucija na kvadratnim kompleksima zadržava geometriju što upućuje na trigonsko piramidalno prijelazno stanje →

cis-kompleks → *cis*-produkt

trans-kompleks → *trans*-produkt

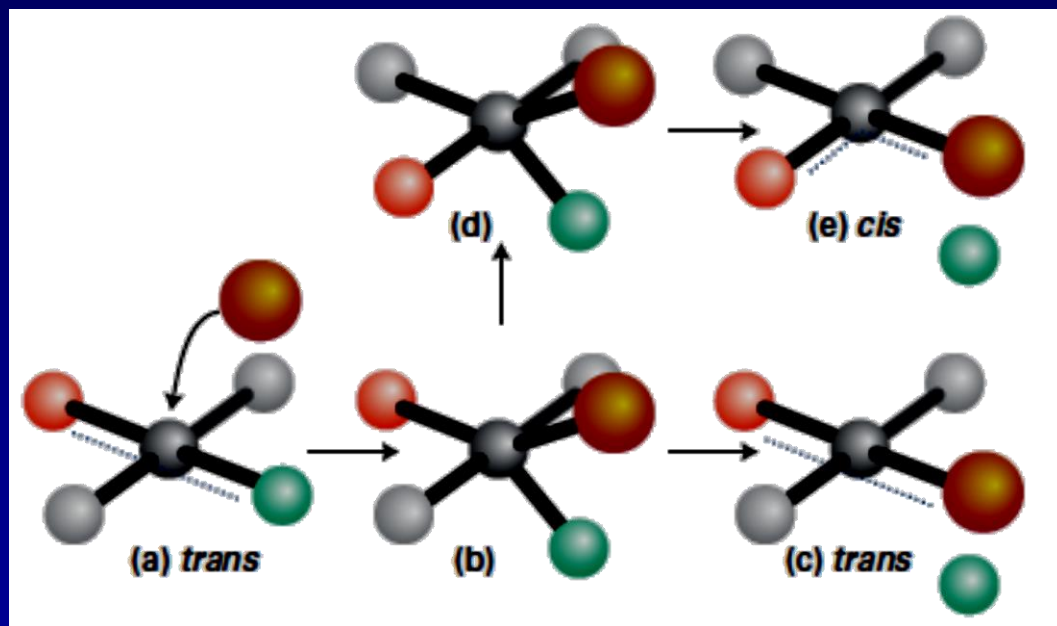
OBRAZLOŽENJE: ulazna i izlazna skupina u trigonskoj ravnini



Stereokemija supstitucije na kvadratnim kompleksima

(a) → (b) → (c): zadržavanje stereokemije

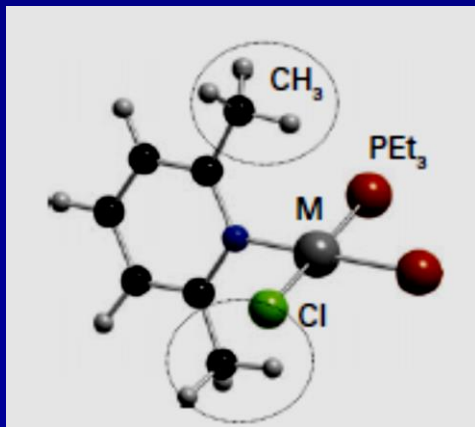
(b) → (d) → (e): životni vijek međuproducta dovoljno dug i može doći do *pseudorotacije* što dovodi do nastanka izomerâ



u *cis* položaju prema T u trigonskoj ravnini – međuprodukt: izlazak liganda (K.B.-5
→ 4) korak koji određuje brzinu

Cis-učinak

- ➔ Sterički zahtijevnije skupine u *cis*-položaju prema izlaznoj stupini mogu ometati supstituciju i time usporavati reakciju.
- ➔ povećanje steričkog ometanja u kompleksima u slučaju asocijacijskog mehanizma dovodi do smanjenja brzina $\text{Pd}(\text{R}_5\text{dien})\text{Cl}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{Pd}(\text{R}_5\text{dien})\text{I}^+ + \text{Cl}^-$
- ➔ prostorno ometani kompleksi [i s Pt(II) i Au(III)] sličie oktaedarskim analogima te su nazvani *pseudo* oktaedarskim kompleksima: glomazni ligandi u ravnini tetrakoordiniranog metalnog kompleksa i zastru apikalne položaje zbog čega su slični oktaedarskim kompleksima prema značajkama reaktivnosti, dok istodobno zadržavaju neke značajke kvadratnih kompleksa



Zamjena Cl^- s H_2O u $\text{cis-}[\text{PtLCl}(\text{PEt}_3)_2]$ pri 25°C

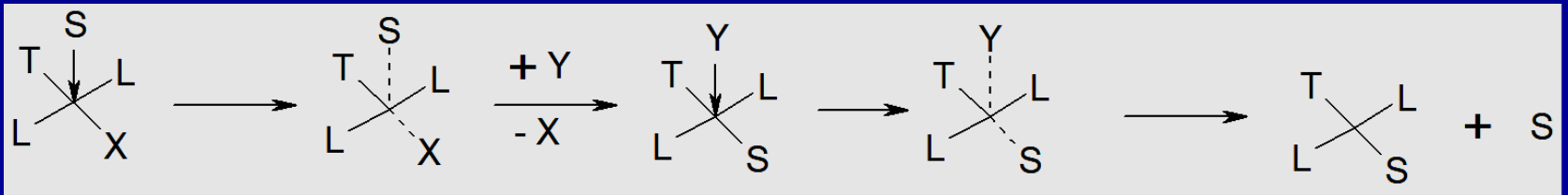
L =	piridin	2-metilpiridin	2,6-dimetilpiridin
k_r/s^{-1}	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Utjecaj otapala

- solvatacija osnovnog i aktiviranog stanja ima utjecaj na energije aktivacijskih procesa
- Može sudjelovati kao nukleofil
- utjecaj na iznos k opažen u otapalima sposobnim snažno se koordinirati na metal



- slijed nukleofilnosti ne mijenja se u različitim otapalima
- Solvolitička supstitucija (prvo se ligand supstituira molekulom otapala, a u drugom koraku ona ulaznim ligandom)

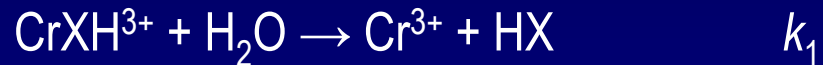
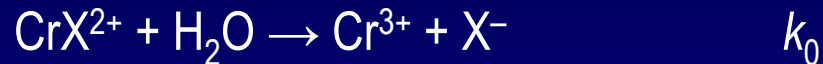
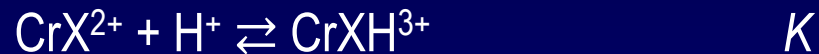


Ubrzana supstitucija monodentatnih liganada

- ➔ H^+ , OH^- , metalni ion i liganad mogu promijeniti brzinu supstitucije liganda
- ➔ ovi reagensi ili mijenjaju građu reaktanata ili izravno sudjeluju u prijelaznom stanju
- ➔ ovi reagensi potiču druge reakcijske tokove
- ➔ ako reagens nije potrošen u reakciji ubrzavajući se učinci smatraju katalitičkim
- ➔ u protivnom *reagens ubrzava* ili *potiče* reakciju

Uklanjanje potpomognuto s H⁺

- ➔ uklanjanje liganada koji zadržavaju određenu bazičnost, čak i kada su koordinirani potpomognuto je kiselinom – protoniranje liganda čini ga 'boljom izlaznom skupinom'



$$-\frac{d[\text{CrX}^{2+} + \text{CrXH}^{3+}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{CrX}^{2+} + \text{CrXH}^{3+}] \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_0 + k_1 K [\text{H}^+]}{1 + K [\text{H}^+]}$$

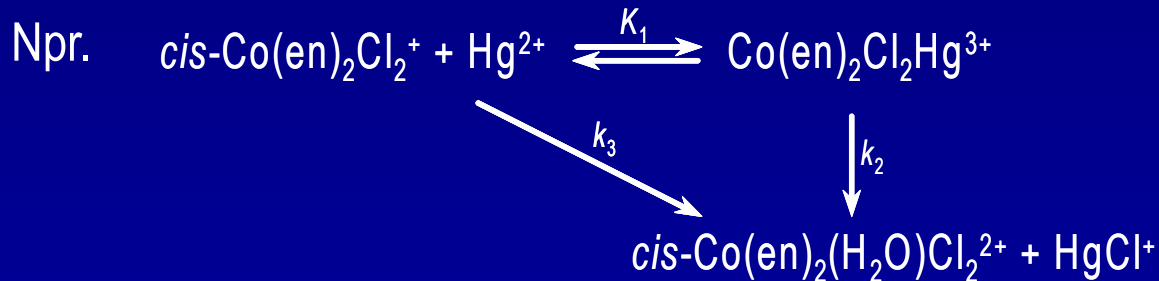
- ➔ nastaje li znatna količina CrXH³⁺ [X = CH₃CO₂⁻] vrijedi potpuni zakon brzine
- ➔ vrijedi li $K \ll [\text{H}^+]$

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_1 K [\text{H}^+]$$

- ➔ **Postoje iznimke!** (npr. Fe(phen)₂(CN)₂ – manje koncentracije kiseline kataliziraju izmjenu, ali veće je inhibiraju)

Uklanjanje potpomognuto metalnim ionima

- ➔ metalni ioni mogu se ponašati vrlo slično protonu
- ➔ uklanjaju li se ligandi ubrzano s H^+ gubitak je pripomognut i metalnim ionom
- ➔ metalni ioni ubrzano uklanjaju liganade koji mogu premostiti između dva metalna iona (NCS^- , Cl^-)
- ➔ tvrdi metalni ioni (Be^{2+} , Al^{3+}) često uklanjaju tvrde ligande (F^-)
- ➔ meki metalni ioni (Hg^{2+} , Ag^+) najučinkovitiji su s mekim izlazećim ligandom (Cl^- , Br^-)
- ➔ većinu induciranih akvacija slijedi jednostavna kinetika drugog reda



$$v = \frac{a [Hg^{2+}] [Co^{III}]}{1 + K_1 [Hg^{2+}]}$$

(eksperimentalno nemoguće razlikovati)

Uklanjanje potpomognuto bazom

- ➔ OH⁻ ion može utjecati na reaktivnost sustava u kiselj sredini
- ➔ utjecaj hidroksidnog iona na reaktant vjerojatno je najvažnija u bazom potpomognutoj hidrolizi metalnih amina i aaminskih kompleksa
- ➔ najviše istraživanja napravljeno je s kompleksima Co^{III}



$$v = k_{\text{OH}}[\text{Co}^{\text{III}}][\text{OH}^-]$$

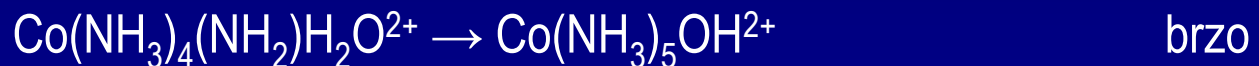
- ➔ zakon vrijedi sve do $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$ nakon čega se proces jako ubrza

Mehanizam konjugirane baze, D_{cb}

➔ brza predravnoteža uz stvaranje supstitucijski nepostojanog amidnog kompleksa (*trans*-učinak liganda NH_2 !)



➔ Slijedi disocijacija liganda, vezanje molekule vode i unutamolekulski prijenos protona



$$v = \frac{d[\text{Co}^{\text{III}}]}{dt} = k_{\text{OH}} [\text{Co}^{\text{III}}] [\text{OH}^-] = \frac{nk_1k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{Co}^{\text{III}}] [\text{OH}^-]$$

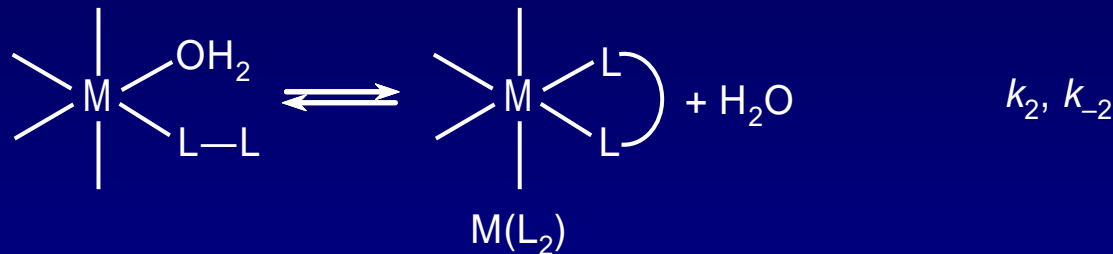
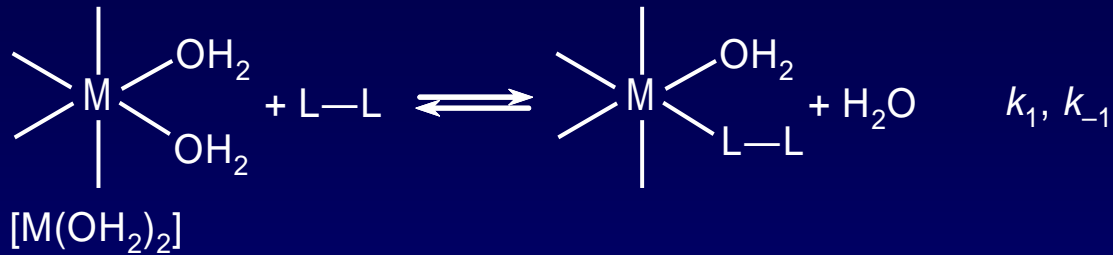
Trovalentni metalni ioni

- ➔ zamjena otapala na Cr^{III} , Fe^{III} , Ru^{III} i Ga^{III} u vodi je drugog reda s konstantom brzine

$$k_{\text{sup}} = a + b[\text{H}^+]^{-1}$$

- ➔ dolazi se do podaka o supstituciji za $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ i $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$
- ➔ negativni $\Delta^\ddagger V$ ukazuju na A i I_a mehanizam za prijelazne metalne ione tipa $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- ➔ disocijacijski mehanizam I_d za ione $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$
- ➔ OH^- u $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ jako labilizira H_2O u *trans*-položaju
- ➔ deprotonacija molekule vode povećava brzinu $10^2 - 10^3$ puta

Supstitucije koje uključuju polidentatne ligande



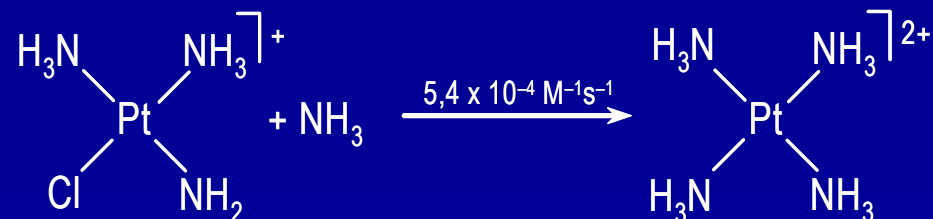
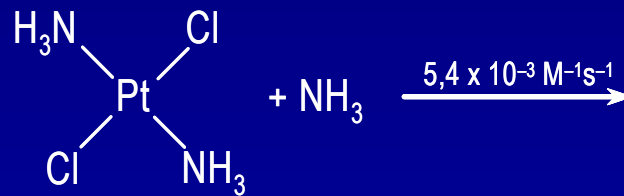
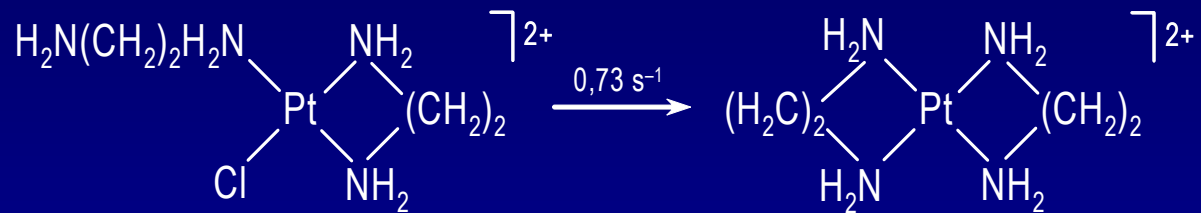
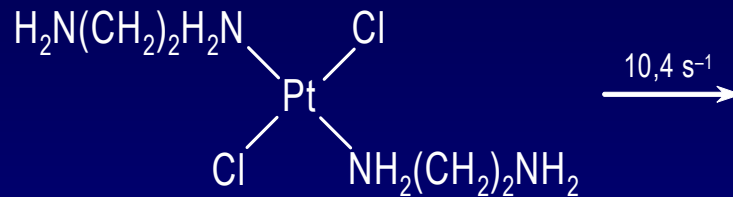
- ➔ Uz pretpostavku ustaljenog stanja za međuprodukt s L-L kao monodentatnim ligandom

$$\frac{d[\text{M(L}_2)]}{dt} = k_f [\text{M(OH}_2)_2][\text{L-L}] - k_d [\text{M(L}_2)]$$

$$k_f = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)}$$

$$k_d = \frac{k_{-1} k_{-2}}{(k_{-1} + k_2)}$$

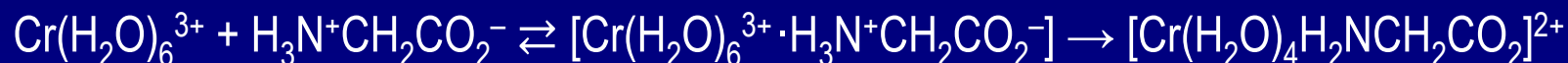
- ➔ stvaranje prve veze pri kelataciji obično određuje brzinu reakcije
[vrijedi podjednako pri supstituciji na kvadratnim i oktaedarskim kompleksima]



$$k_2 \gg k_{-1}$$

- $k_f = k_1$ – brzina stvaranja kelata određena je brzinom nastajanja jedinice M–L–L
- ➔ očekuje se da je prvo stvorena veza razmjerno jaka
- ➔ kidanje veze u međuprojektu (k_{-1}) manje je izraženo od zatvaranja prstena (k_2)

Primjer:



- ➔ *rd*s je izbacivanje molekule vode iz koord. ljuske Cr(III) uz brzo zatvaranje prstena

$$k_2 \ll k_{-1}$$

- $k_f = k_1 k_2 / k_{-1}$

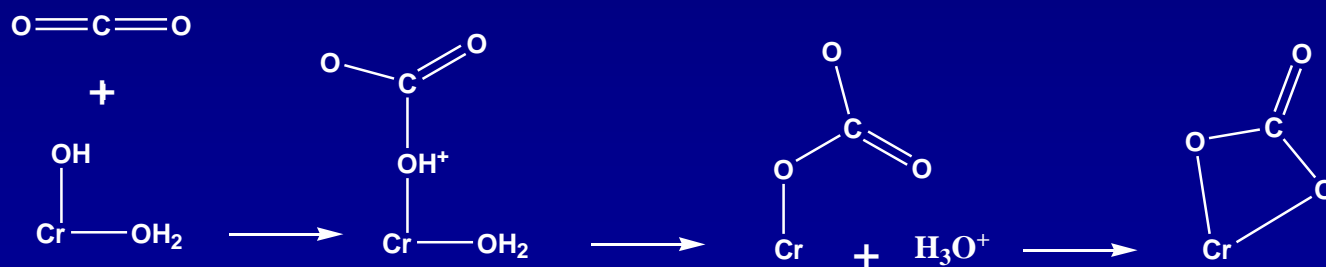
➔ rds je zatvaranje prstena

➔ obično uzrokovano specifičnim razlozima

1. prvi korak neuobičajeno brz



prvi je korak brz zbog toga jer ne dolazi do kidanja veze Co–O - nakon toga slijedi sporija unutarmolekulska kelatacija



Uobičajen mehanizam supstitucije O-donornih liganada na inertnim kompleksima (navlast Cr(III) i Co(III))

2. zatvaranje prstena je ometano

stvaranjem šesteročlanih kelatnih prstenova s diketonima ili β -aminokiselinama – ligand se mora deprotonirati da bi se prsten mogao zatvoriti; posebno problem ukoliko postoji unutamolekulska vodikova veza u molekuli liganda

poteškoće pri zatvaranju prstena zbog kidanja unutarnje vodikove veze



$$k_f = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_{-2} k_3}$$

Učinak $[H^+]$ na brzinu supstitucije u kelatnim kompleksima

- ➔ brzina nastajanja i brzina hidrolize kelata često ovisi o pH
- ➔ reaktivnosti kelatirajućeg liganda L i njegovog (mono)protoniranog oblika LH^+ postoje se razlikuju (a udjeli pojedinih vrsta ovise o pH)



$[K_3 = K_1K_2 - \text{za slabo kisele ligande } K_2 \gg K_3 \text{ budući da je } K_1 \ll 1]$

➔ proton može katalizirati uklanjanje kelatirajućeg liganda

