

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) |
| $1 \mu\text{s}$ | Prijenos naboja | $(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NC}_4\text{H}_4\text{N}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5$ ($0,5 \mu\text{s}$) |
| 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 istezanje (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 sekundâ)
- ▶ *inertne* 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 – tremodinamički 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. Kompleksi s d^3 i niskospinskim d^6 konfiguracijama {na pr. Cr(III) , Fe(II) i Co(III) } nisu labilni. Kelatni kompleksi metale tih elektronskih konfiguracija, poput $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ su izrazito inertni.
7. Kompleksi 4d i 5d elemenata nisu labilni, a što je ‘posljedica’ velike energije cijepanja ligandnog polja i jakosti veze metal-ligand.

Irving-Williamsov niz

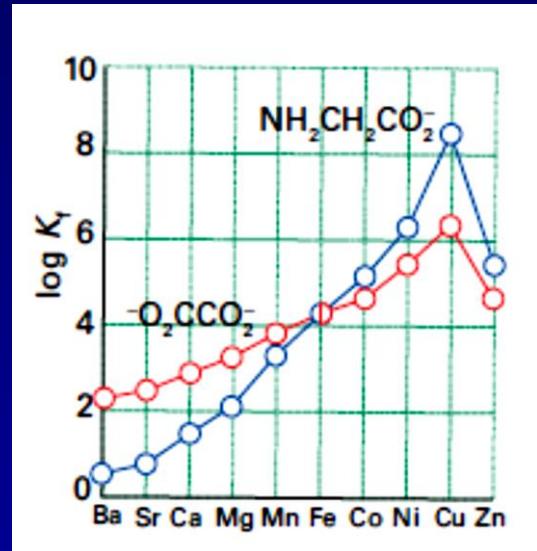
Stabilnost kompleksâ u nizu dvovalentnih iona povećava se u sljedećem nizu:

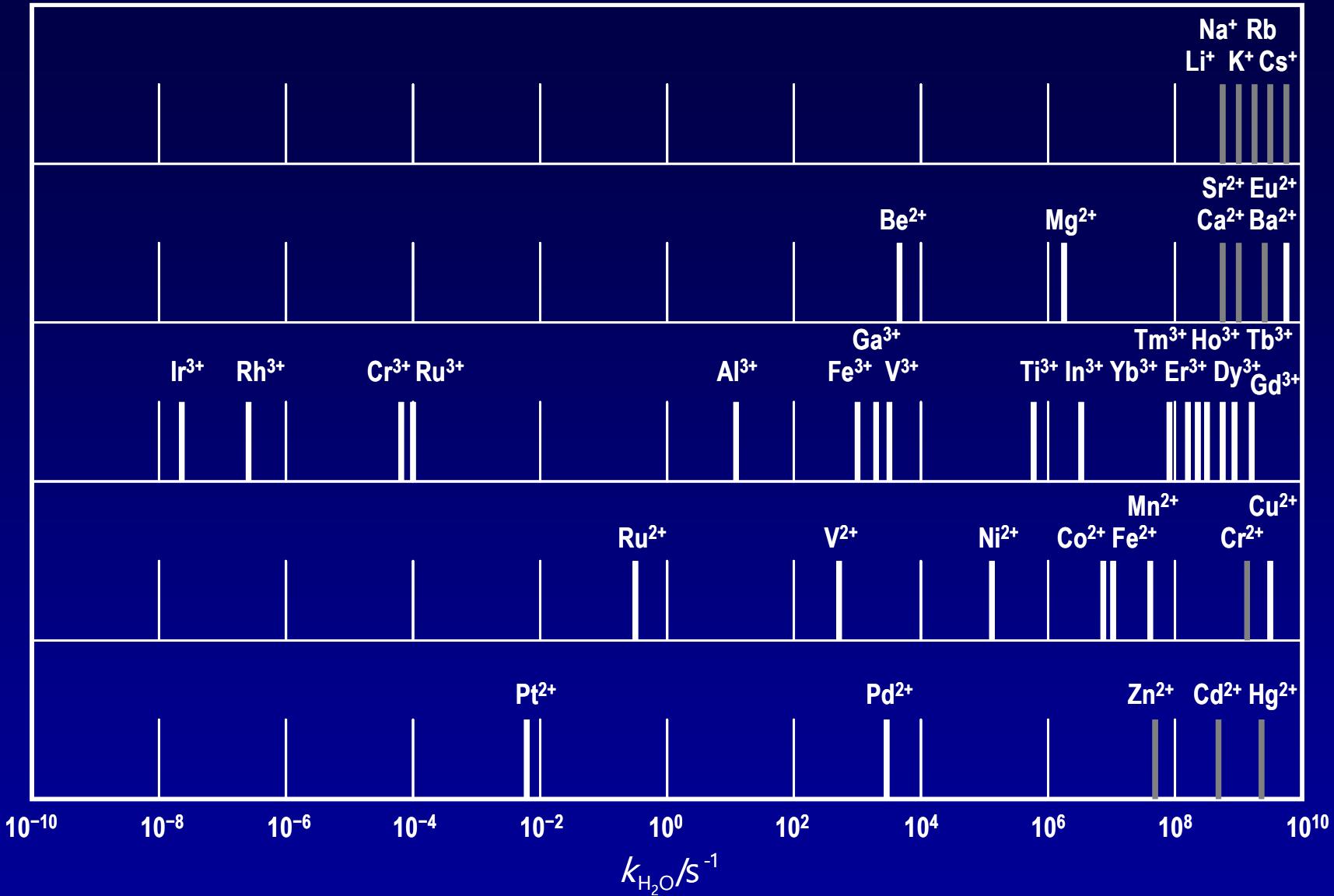


Porast inertnosti povezan s ionskim radijusom – elektrostatski efekt



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

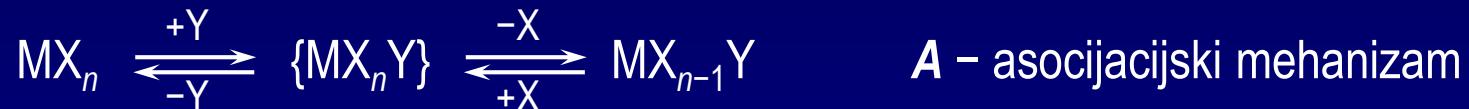
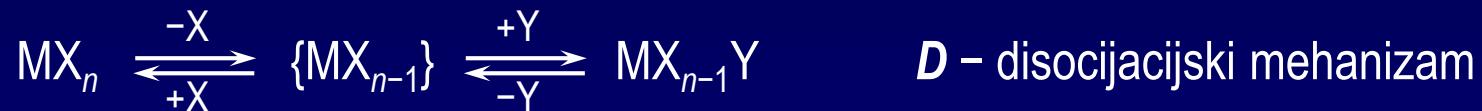
Supstitucije sa zasebnim imenima:



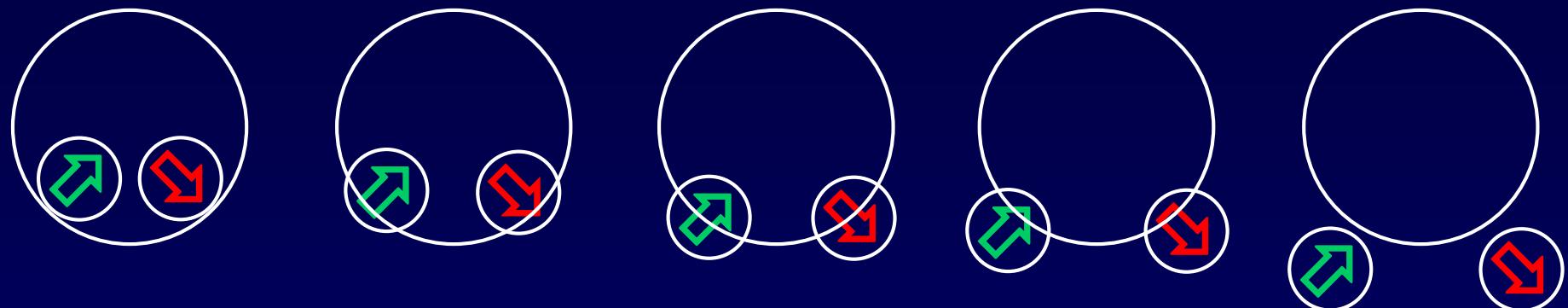
- ▶ supstitucija je često prvi korak u kompleksnijem mehanizmu (oksidoredukciji, di- ili polimerizaciji...)

Mehanizmi supstitucije

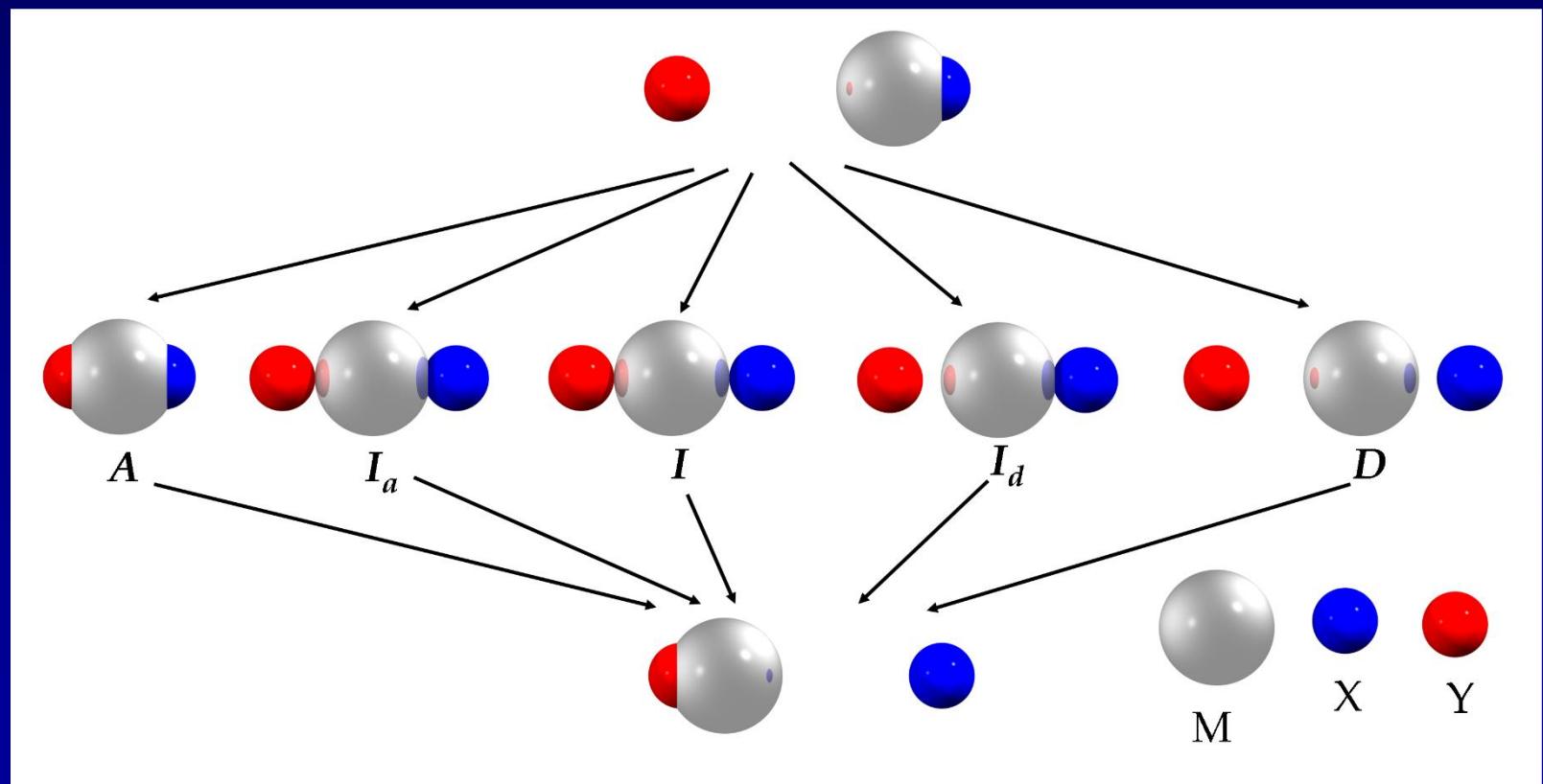
C.H. Langford, H.B. Gray, Ligand Substitution Processes, W.A. Benjamin Inc., New York (1965).



- ➡ Ali i intermedijarni mehanizmi I_a i I_d



A I_a I I_d **D**

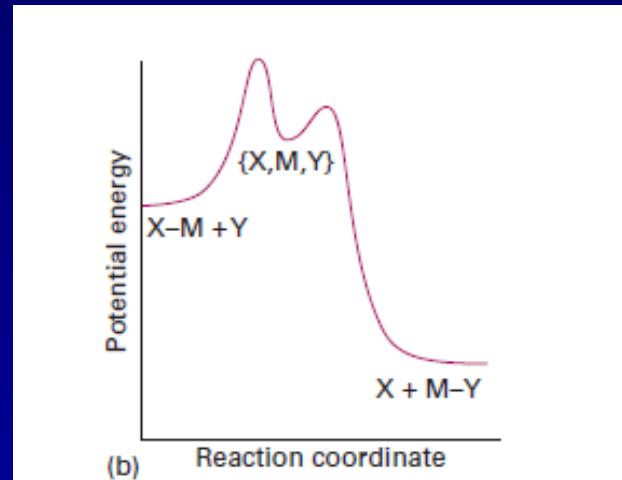


Disocijacijski mehanizam



► 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 međuproducta većeg koordinacijskog broja od reaktanta

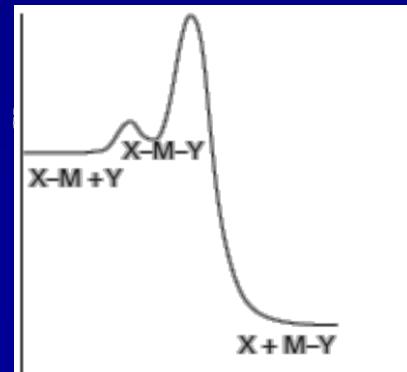


Zakon brzine (uz pretpostavku zanemarivo malog k_{-2})

$$\frac{d(ML_1)}{dt} = k [ML][L_1]$$

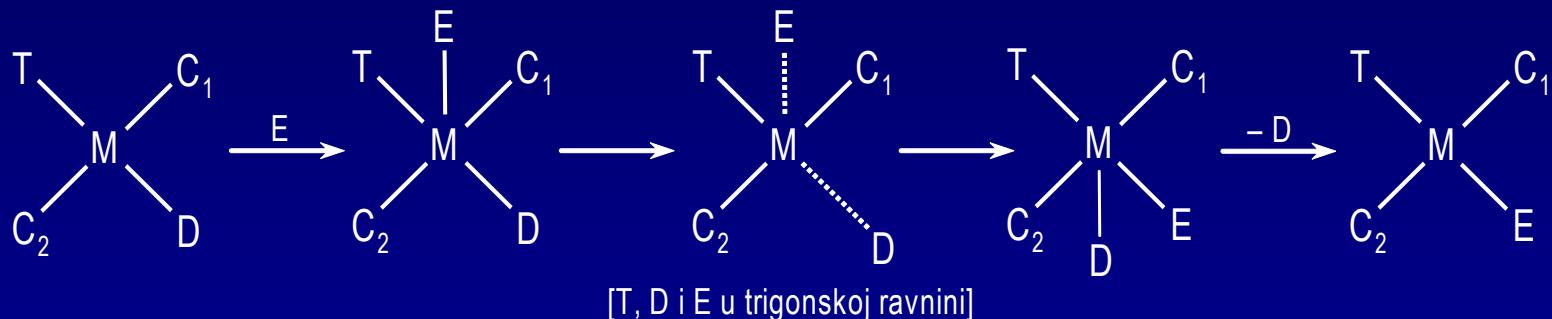
$\Delta^\ddagger V$, će biti negativan do iznosa od oko $-11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Gotovo sve supsticije 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



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

Mehanizam izmjene

► Eigen-Wilkinsov mehanizam

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

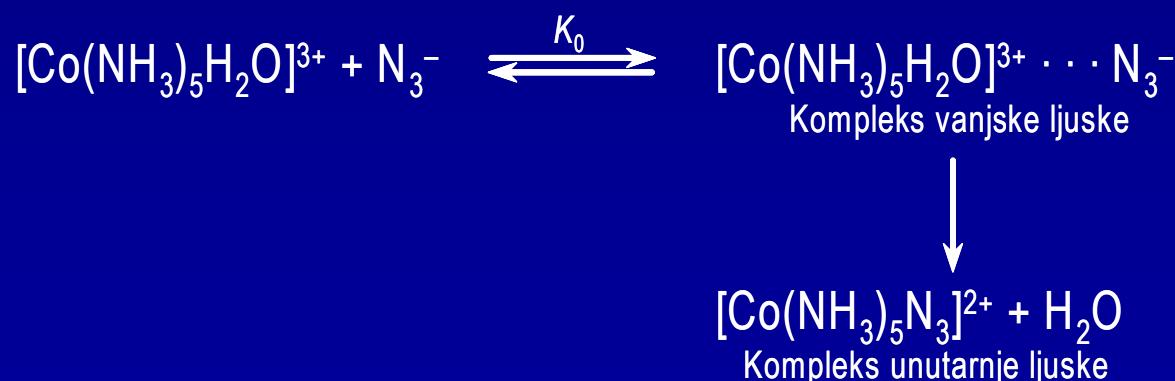
$$\frac{d(ML_1)}{dt} = \frac{k_3 K_0 [ML]_0 [L_1]}{1 + K_0 [L_1]} \quad \{ [ML]_0 = [ML] + [ML \cdots L_1] \}$$

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

Kompleks vanjske lјuske

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

Npr. adicija brojnih aniona na $M(NH_3)_5H_2O^{3+}$ ($M = Cr$ ili Co) znatno prije nego li dođe do konačne izmjene liganada između unutarnje i vanjske lјuske

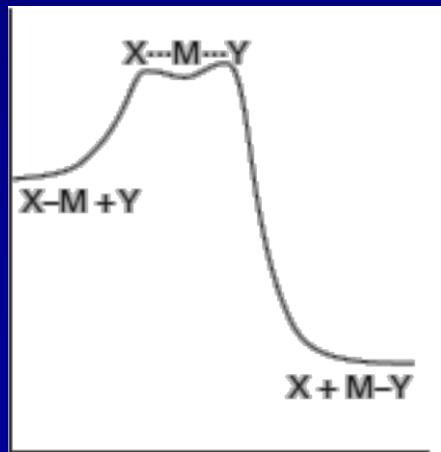


Razlikovanje različitih mehanizama /

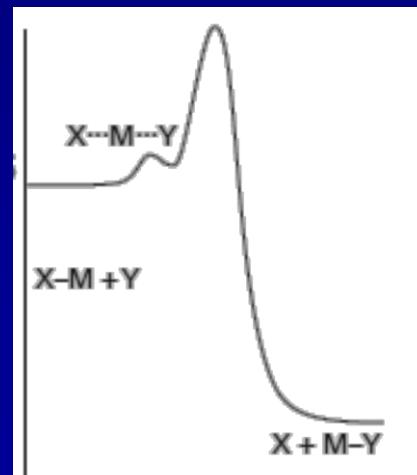
$\Delta \ddot{V}$ za I_a malen i negativan – za izmjenu vode u V^{2+} i Mn^{2+} $-4,1$ i $-5,4$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

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

$\Delta \ddot{V}$ za I blizu nule



I_a



I_d

- ➡ Konačni dokaz za D ili A – prisutnost međuproducta – 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 | ΔH^{\ddagger} / kJ mol ⁻¹ | ΔS^{\ddagger} / J K ⁻¹ mol ⁻¹ | ΔV^{\ddagger} / cm ³ mol ⁻¹ |
|--|--|---|---|
| [Pt(dien)Cl] ⁺ + H ₂ O | +84 | -63 | -10 |
| [Pt(dien)Cl] ⁺ + [N ₃] ⁻ | +65 | -71 | -8.5 |
| trans-[PtCl ₂ (PEt ₃) ₂] + py | +14 | -25 | -14 |
| trans-[PtCl(NO ₂)(py) ₂] + py | +12 | -24 | -9 |

D vs. I_d

Za anaciju D : $k_{mj} = k_1 k_2 [L] / (k_{-1} [H_2O] + k_2 [L])$ – pri velikim [L], $k_{mj}([L])$ nije linearna

Za anaciju I_d : $k_{mj} = K k [L] [M-H_2O]$

Klasični dokaz postojanja mehanizma D : Haim i Wilmarth – za substituciju vode azidom u $[Co(CN)_5H_2O]^{2+}$ $k_{mj}([L])$ nije linearna (ponovljeno mjerjenje – 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 mehanizmi 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 | $\frac{k_1 k_2 [ML][L_1]}{k_{-1}[L]}$ | $\frac{k_1 k_2 [ML][L_1]}{k_{-1}[L] + k_2[L_1]}$ | $k_1[ML]$ |
| I | $K_0[L_1]_0 < 1$ | $K_0[L_1]_0 \sim 1$ | $K_0[L_1]_0 > 1$ |
| Zakon brzine | $k_3 K_0 [ML]_0 [L_1]_0$ | $\frac{k_3 K_0 [ML]_0 [L_1]_0}{1 + K_0 [L_1]_0}$ | $k_3 [ML]_0$ |

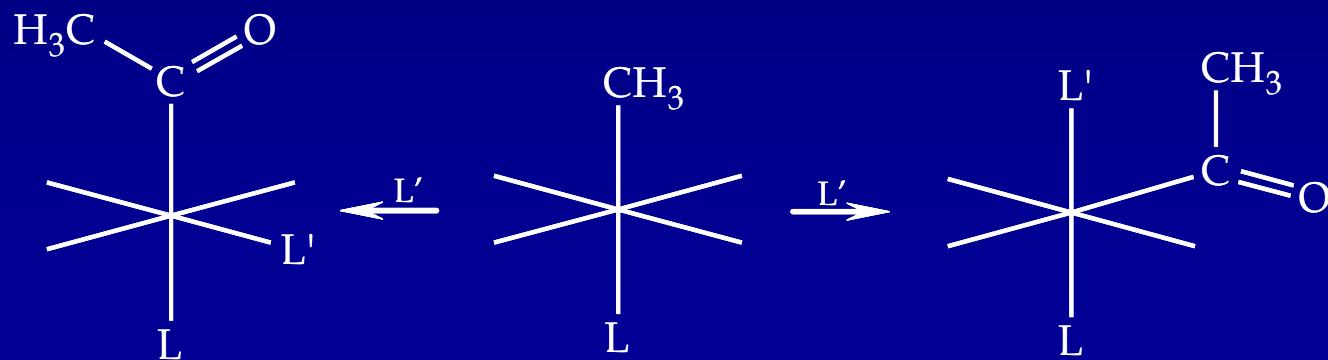
U organometalnim (alkilnim kompleksima)

Supstitucija alkilnih kompleksa stehiometrijski je slična drugim supstitucijskim reakcijama.



➔ reakcije *umetanja karbonila* (*CO insertion*) ili *prijenosu* (*izmještanja*) *alkilne skupine* (*alkyl migration*)

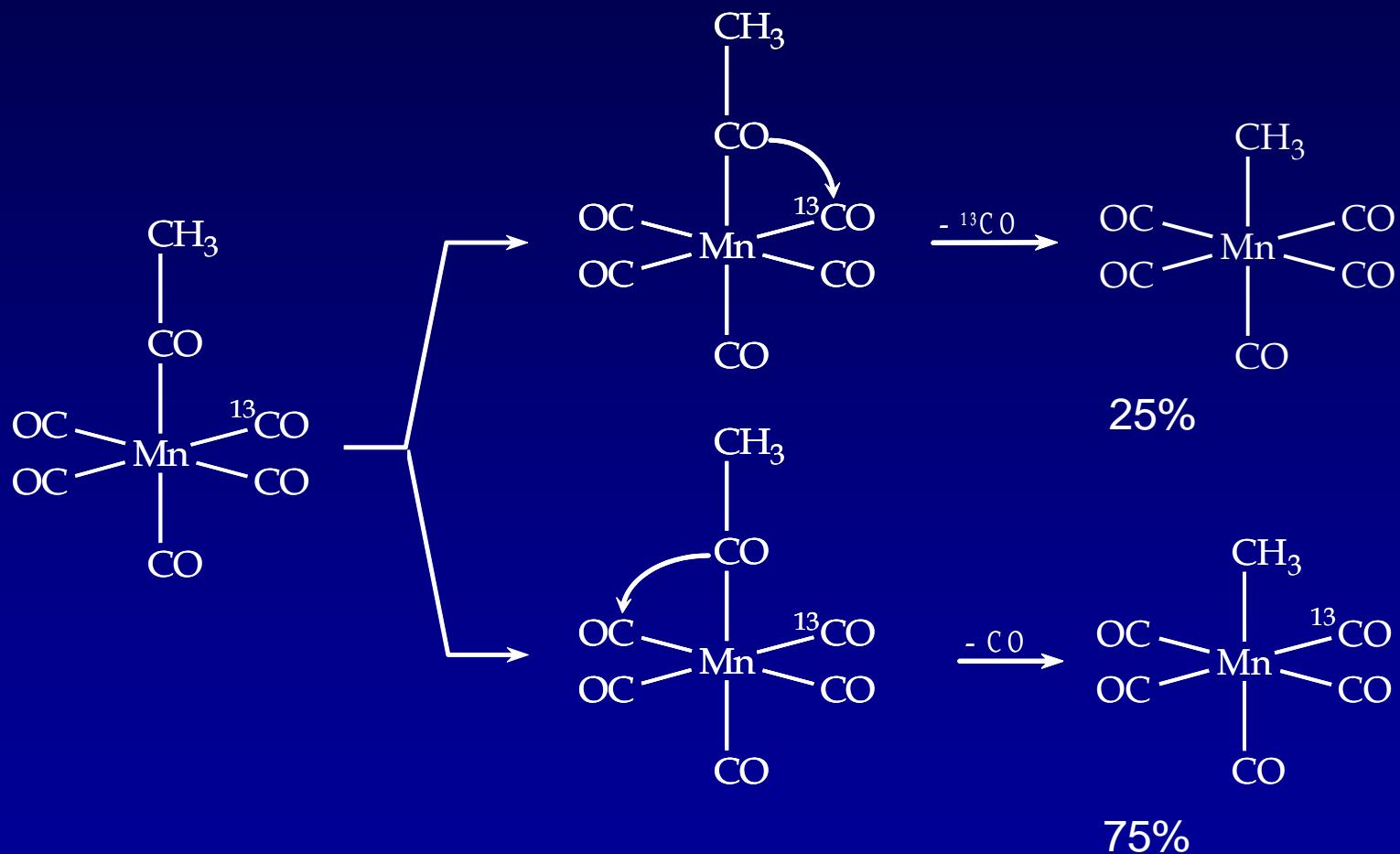
- katalizirane Lewisovim kiselinama
- koraci u mnogim (komercijalno važnim) katalitičkim procesima (hidroformilacije, karbonilacije metanola...)



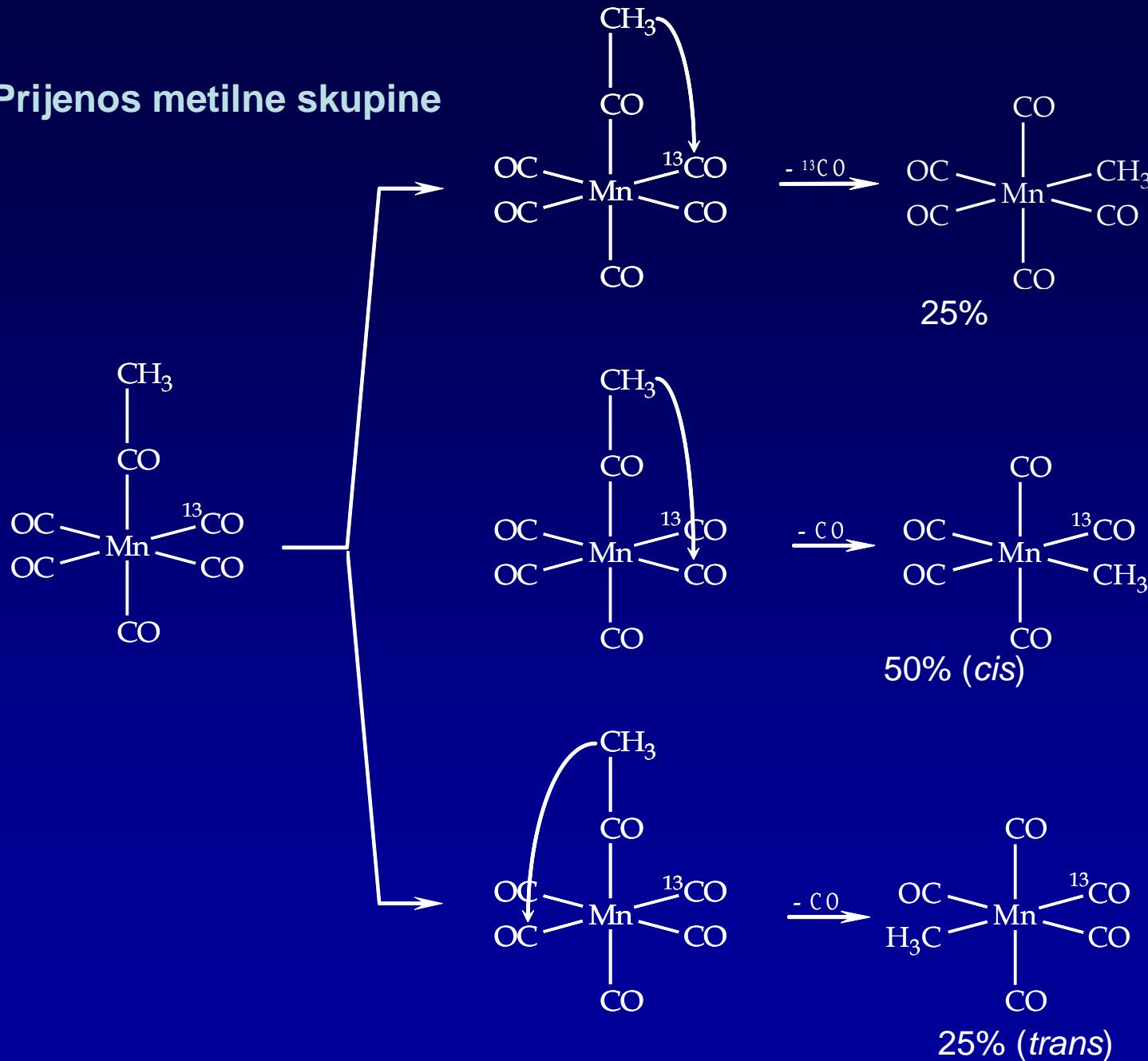
Umetanje CO

Izmještanje metila

Umetanje karbonila



Prijenos metilne skupine



Utjecaj ulazećeg i izlazećeg liganda

- ➡ Najčešće se promatra reakcija



gdje su L i L_1 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*-Pt(py)₂Cl₂ 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

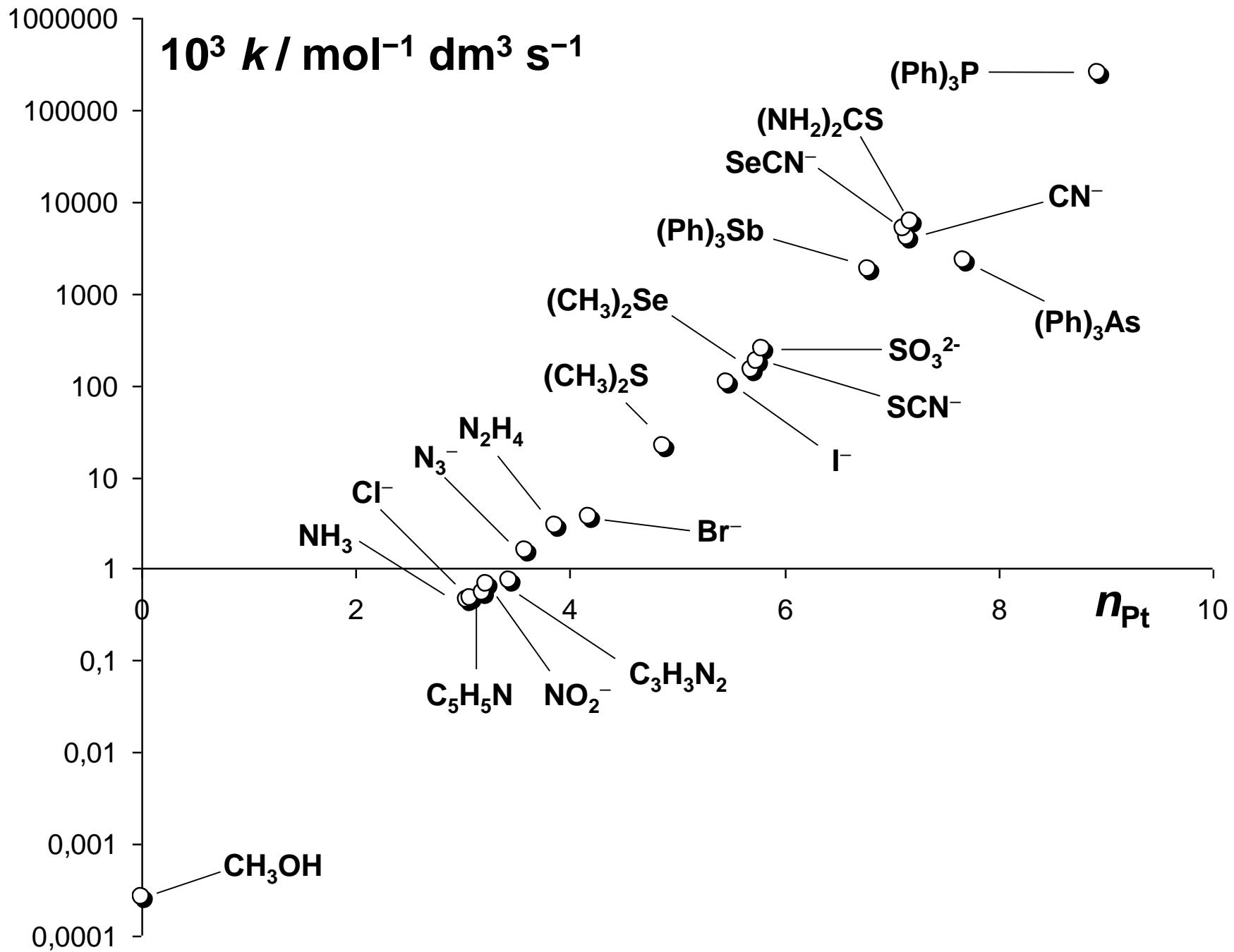


gdje je

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

| Nukleofil | Donorski atom | n_{Pt} |
|------------------------------------|---------------|-----------------|
| CH_3OH | 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 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ | S | 4.15 |
| NH_3 | N | 3.07 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ | P | 8.93 |

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



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 lase oksidira je bolji nukleofil

4. Solvatacijnska energija

-ligandi koji su bolje solvatirani, slabiji su nukleofili

Učinak izlazeće skupine



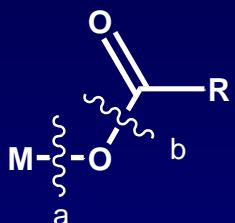
- istraživanje učinka X na brzine reakcija u vodenoj otopini



- 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 mesta pucanja veze:

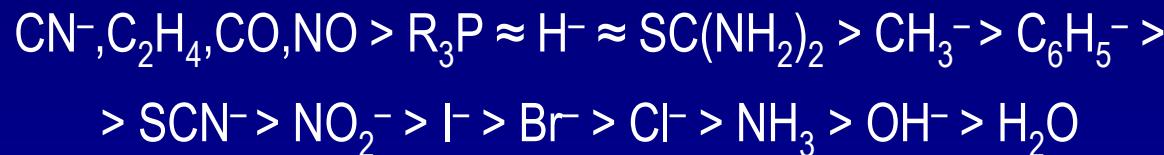


- ▶ U slučaju metalnih iona koji stvaraju labilne komplekse, u pravilu puca **a**
- ▶ U slučaju metala koji stvaraju inertne komplekse, može pucati bilo koja veza (ili obje) ovisno o R (npr. u kompleksima $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_2\text{R}$ solvoliza s izotopno obilježenom vodom pokazuje da za $\text{R} = \text{CH}_3$ puca **a**, ali za $\text{R} = \text{CF}_3$ 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

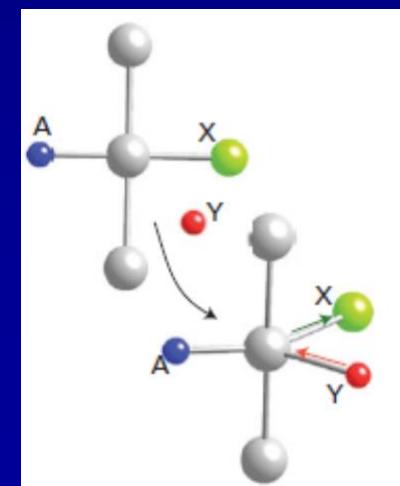
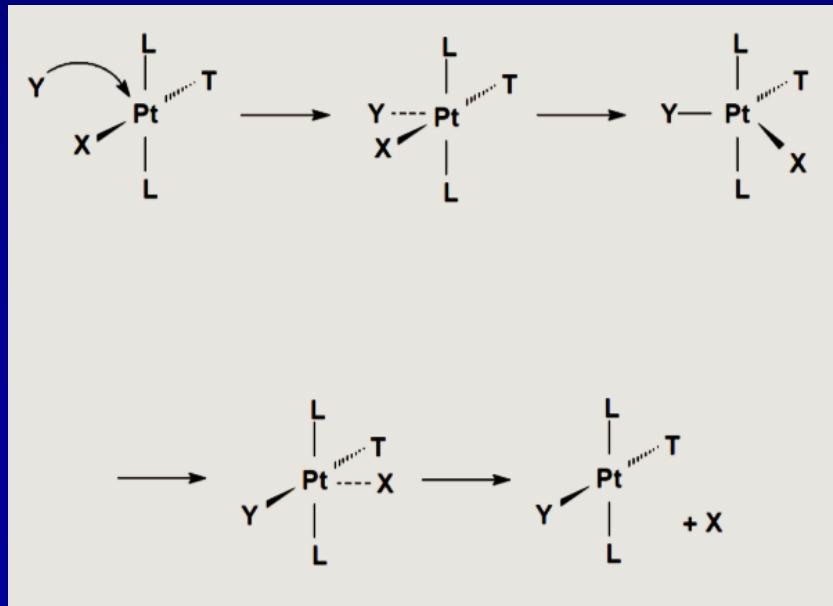
NA KVADRATNIM KOMPLEKSIMA

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

cis-kompleks → *cis*-produkt

trans-kompleks → *trans*-produkt

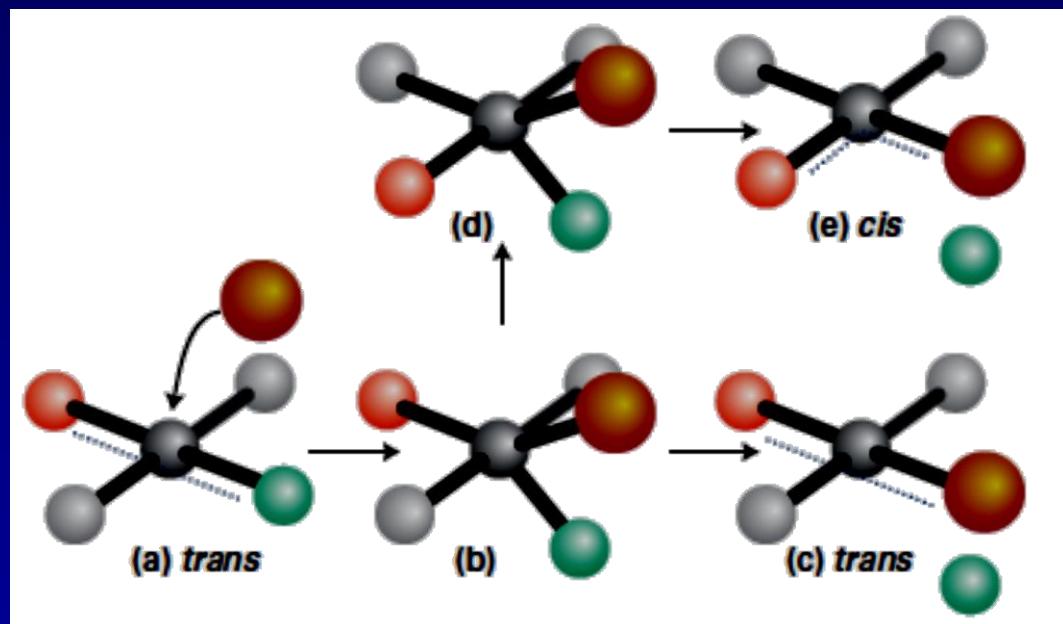
OBRAZLOŽENJE: ulazna i izlazna skupina u trigonskoj ravnini



Stereokemija supstitucije na kvadratnim kompleksima

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

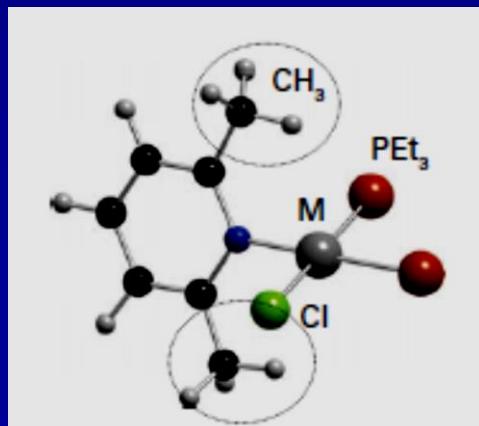
(b) → (d) → (e): životni vijek međuproducta dovoljno dug i može doći do *pseudorotacija* što dovodi do nastanka izomerâ



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

Cis-učinak

- ▶ Sterički zahtijevnje 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)] sliče oktaedarskim analozima 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

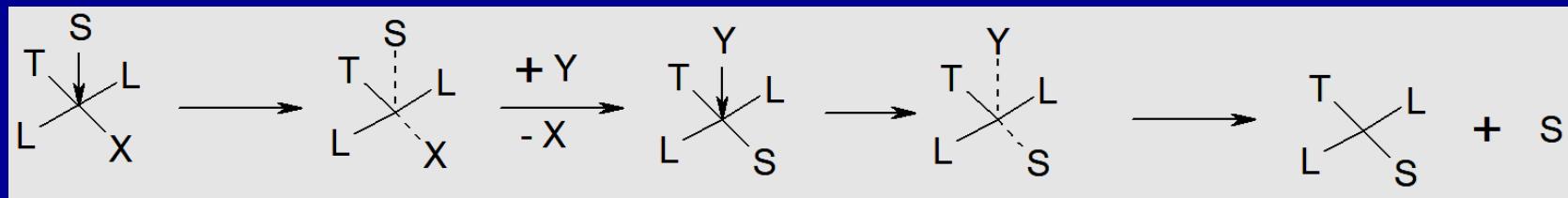


Zamjena Cl^- s H_2O u $\text{cis}-[\text{PtLCl}(\text{PEt}_3)_2]$ pri 25°C

| $L =$ | 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
- $$(\text{CH}_3)_2\text{SO} > \text{MeNO}_2, \text{H}_2\text{O} > \text{ROH}$$
- ▶ slijed nukleofilnosti ne mijenja se u različitim otapalima
 - ▶ Solvolitička supstitucija (prvo se ligand supstituira molekulom otapala, a u drugom koralu ona ulaznim ligandom)

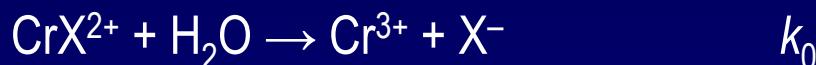


Ubrzana supstitucija monodentatnih liganada

- ▶ 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*’



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

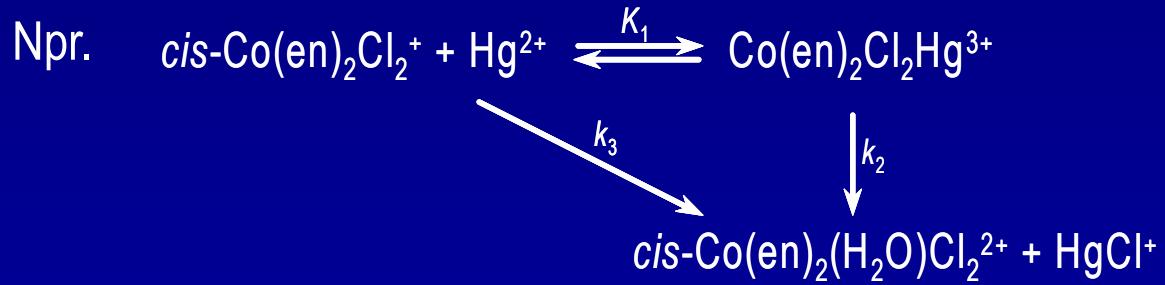
- nastaje li znatna količina CrXH^{3+} [$\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$] vrijedi potpuni zakon brzine
- vrijedi li $K \ll [\text{H}^+]$

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

- Postoje iznimke!** (npr. $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ – 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

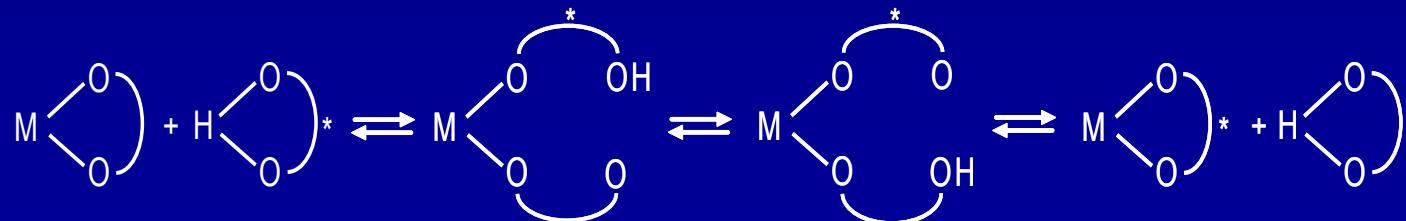


$$v = \frac{a [Hg^{2+}] [Co^{III}]}{1 + K_1 [Hg^{2+}]}$$

(eksperimentalno nemoguće razlikovati)

Uklanjanje potpomognuto ligandom

- ▶ anioni pospješuju hidrolizu kompleksnih kationa stvaranjem ionskih parova povišene reaktivnosti
- ▶ ligandi ubrzavaju uklanjanje koordiniranih liganada ulazeći u koordinacijsku ljuštu metala čineći ih time osjetljivim prema hidrolizi
- ▶ disociacijski mehanizam i značajno ubrzanje pospješeni su s pomoću CH_3^- , CN^- , SO_3^{2-} i drugim skupinama na kompleksima Cr(III), Co(III) i Pt(IV)
- ▶ monodentatni ligandi ponekad se oslobađaju tek na koncu reakcije
- ▶ unutarmolekulske prijenos protona s jednog liganda na drugi u međuprojektu(ima)



- ▶ obično se ligand javlja i u reaktantu i produktu

Uklanjanje potpomognuto bazom

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



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

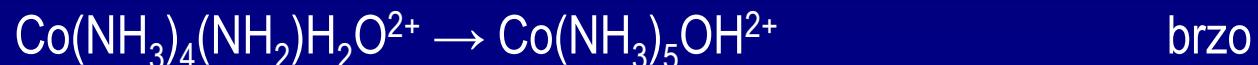
- ▶ zakon vrijedi sve do $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$ nakon čega se proces jako ubrza

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 unutramolekulski prijenos protona



$$v = \frac{d[\text{Co}^{III}]}{dt} = k_{\text{OH}} [\text{Co}^{III}][\text{OH}^-] = \frac{n k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{Co}^{III}][\text{OH}^-]$$

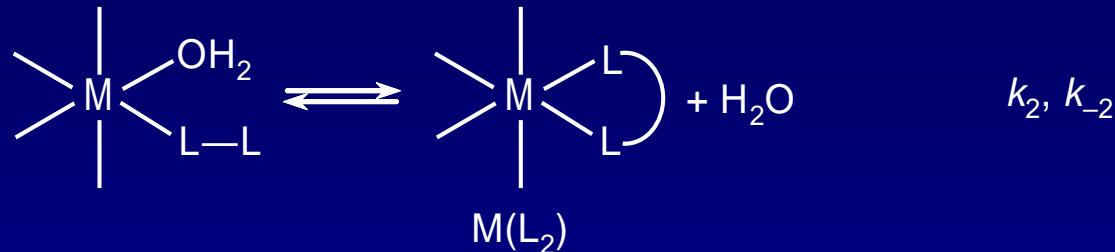
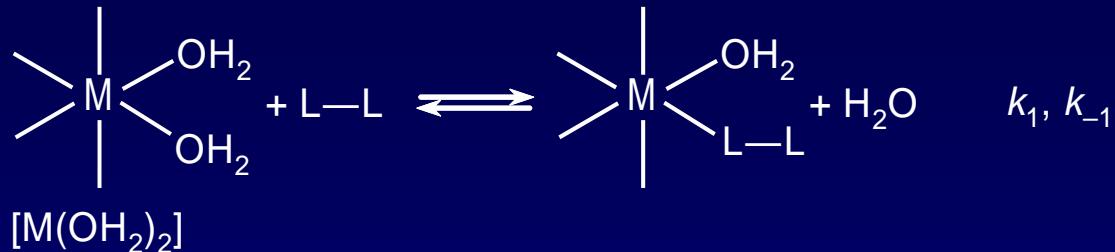
Trovalentni metalni ioni

- 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 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- disociacijski 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



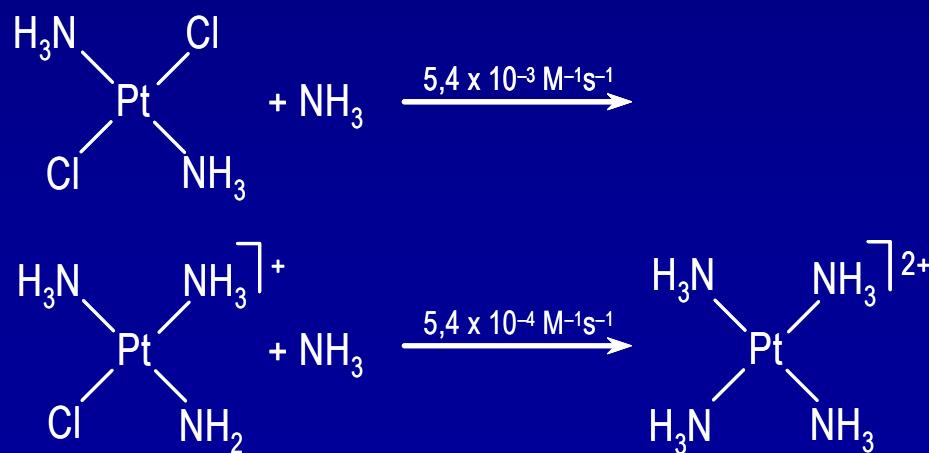
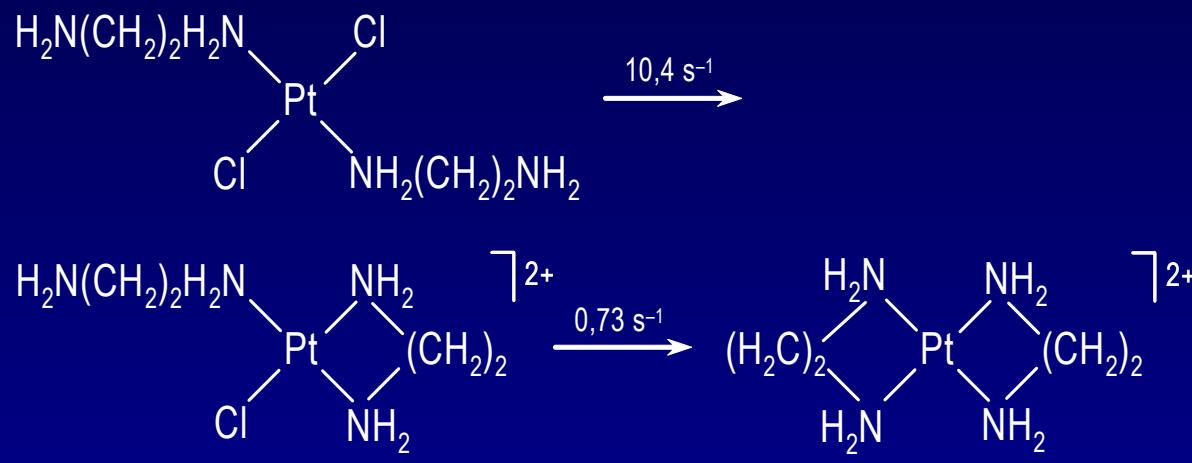
- ➡ Uz pretpostavku ustaljenog stanja za međuprojekt s L-L kao monodentatnim ligandom

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

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

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

- 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 jedinke 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:



- ➔ rds je izbacivanje molekule vode iz koord. ljuške Cr(III) uz brzo zatvaranje prstena

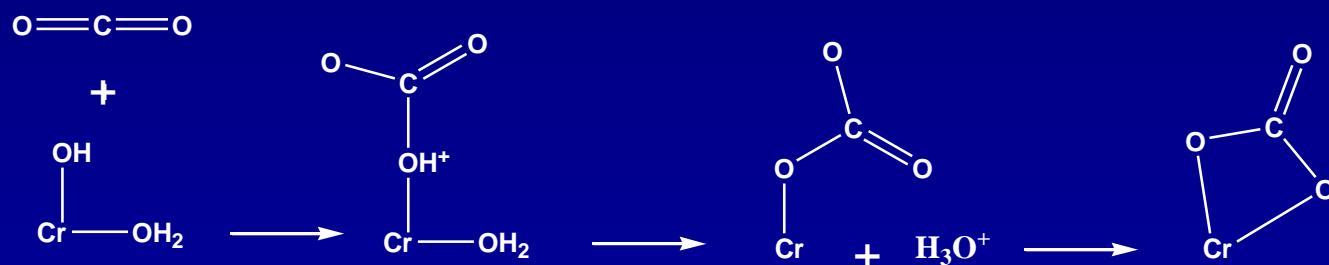
$$k_2 \ll k_{-1}$$

- $k_f = k_1 k_2 / k_{-1}$
- ➡ 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 unutarmolekularna kelatacija

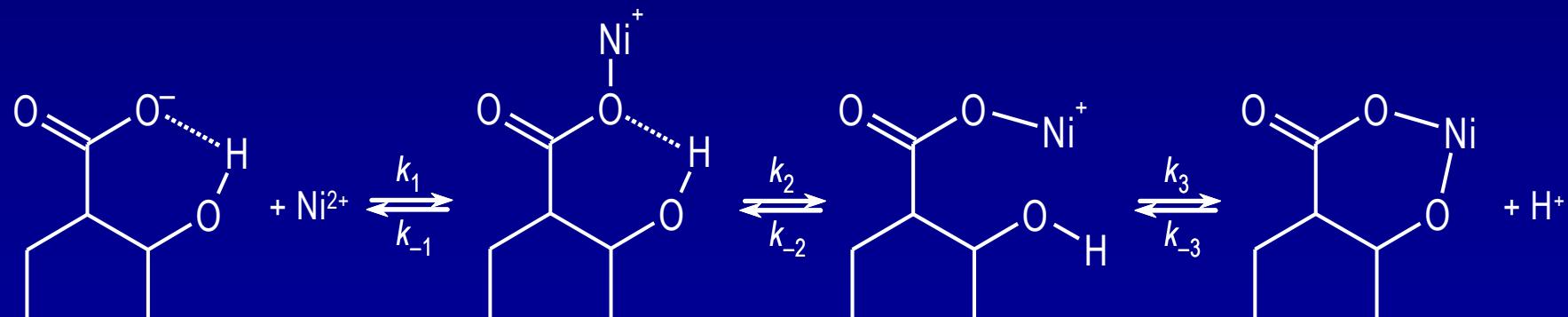


Uobičajen mehanizam supstitucije O-donornih liganada na inertnim kompleksima (navlast Cr(III) i Co(III))

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 unutarmolekulska 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)



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

- ▶ proton može katalizirati uklanjanje kelatirajućeg liganda

