

Specifičnosti supstitucijskih reakcija



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 aktivacijsku energiju nastajanja



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:

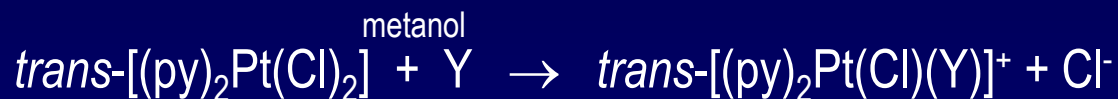
$$\log k_Y = sn_{\text{Pt}} + \log k_s$$

- 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



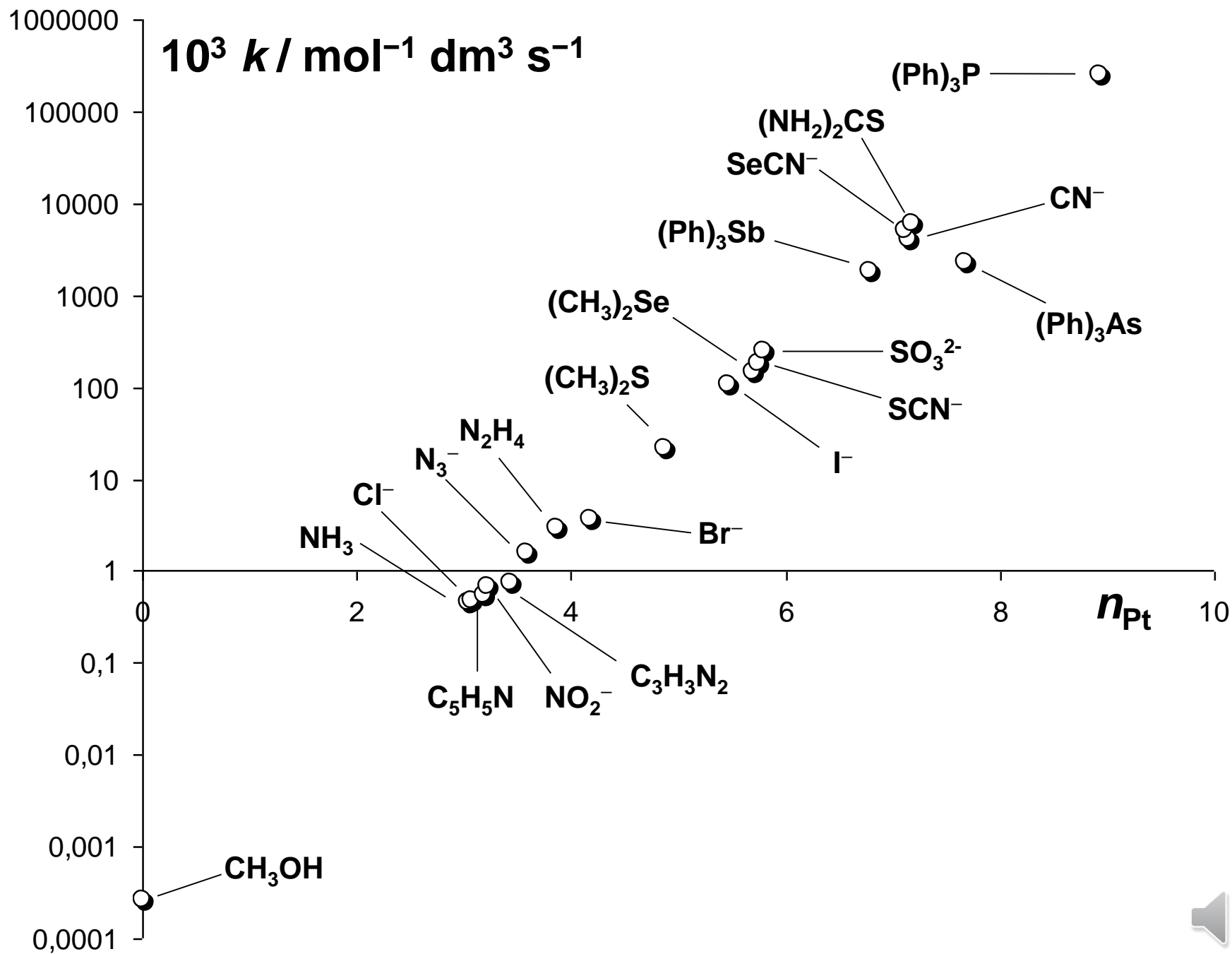
gdje je

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

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

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 lako oksidira bolji je nukleofil (standardni redukcijski potencijal)

4. Solvatacijska energija

-ligandi koji su bolje solvatirani, slabiji su nukleofili



učinak izlazeće skupine



- ➔ istraživanje učinka X na brzine reakcija u vodenoj otopini

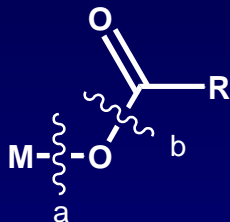


- ➔ članovi niza razlikuju se u k za faktor 10^6 od najniže (CN^-) do najviše
- ➔ konstanta brzine 2. reda povećava se sa smanjenjem bazičnosti izlazeće skupine
- ➔ kidanje veze metal-ligand ipak igra važnu ulogu, iako je mehanizam asocijacijski!



Disocijacija karboksilatnih liganada

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



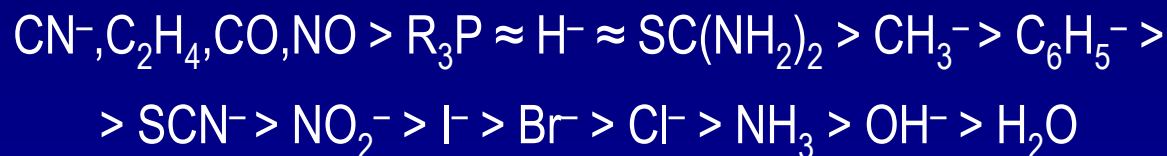
- ➔ U slučaju metalnih iona koji stvaraju labilne komplekse, u pravilu puca a
- ➔ U slučaju metala koji stvaraju inertne komplekse, može pucati bilo koja veza (ili obje) ovisno o R (npr. u kompleksima $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_2\text{R}$ solvoliza s izotopno obilježenom vodom pokazuje da za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

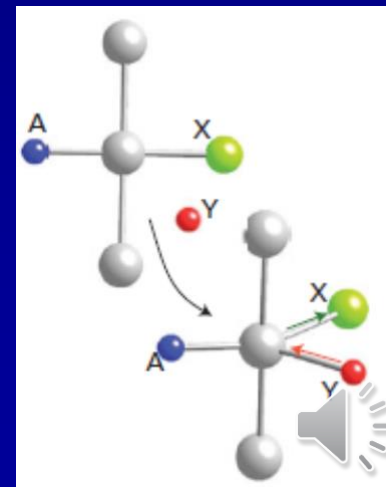
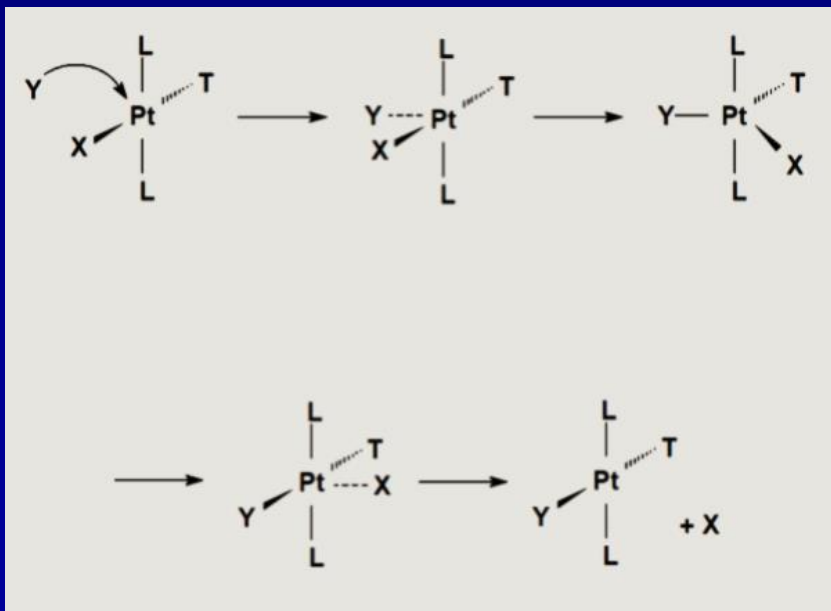
Stereokemija: supstitucija na kvadratnim kompleksima zadržava

geometriju što upućuje na trigonsko piramidalno prijelazno stanje →

cis-kompleks → *cis*-produkt

trans-kompleks → *trans*-produkt

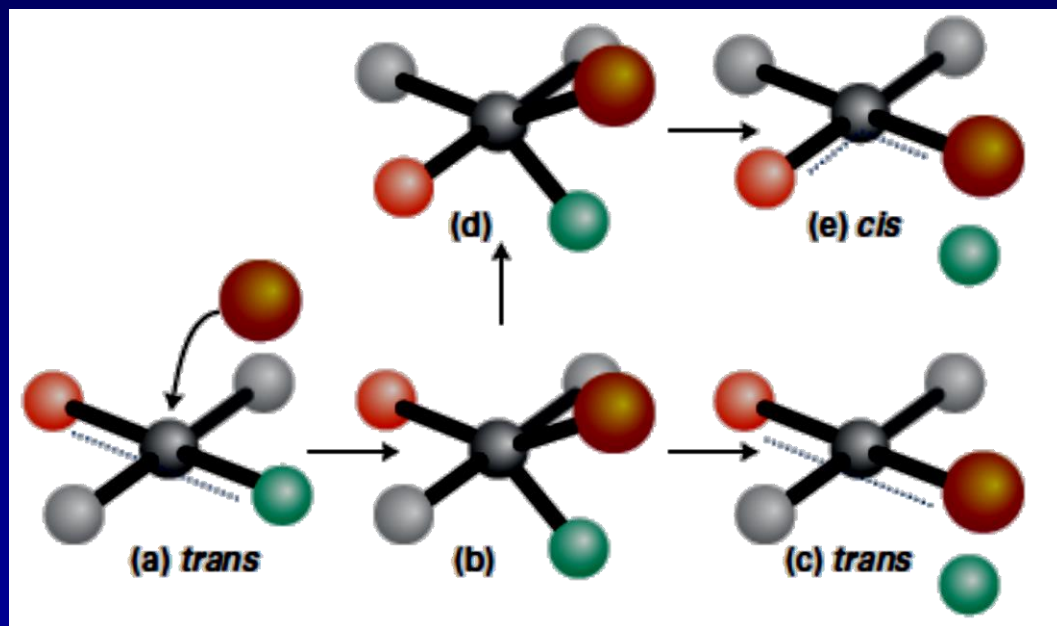
OBRAZLOŽENJE: ulazna i izlazna skupina međusobno *trans* u trigonskoj ravnini



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

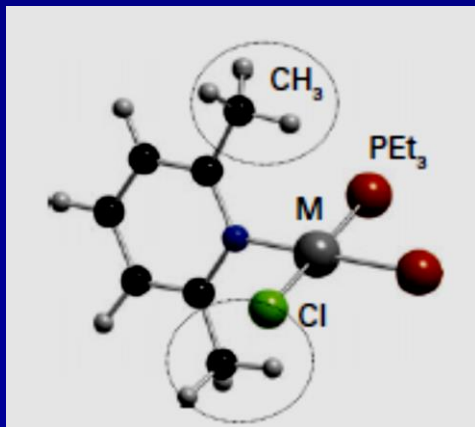


u *cis* položaju prema T u trigonskoj ravnini – međuprodukt: izlazak liganda (K.B.-5
→ 4) korak koji određuje brzinu



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)] slične 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}	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$

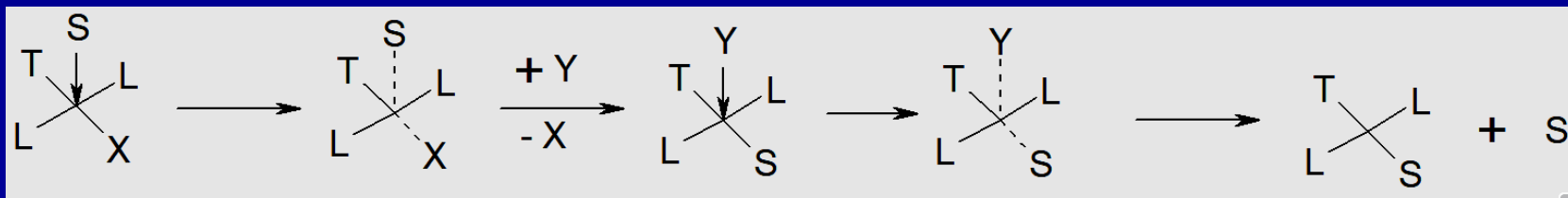


utjecaj otapala

- 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)



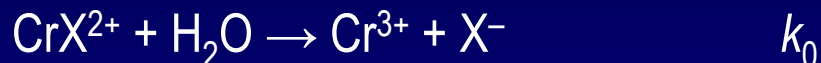
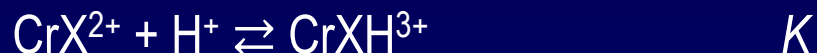
ubrzana supstitucija monodentatnih liganada

- ➔ 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 $K \ll [\text{H}^+]$

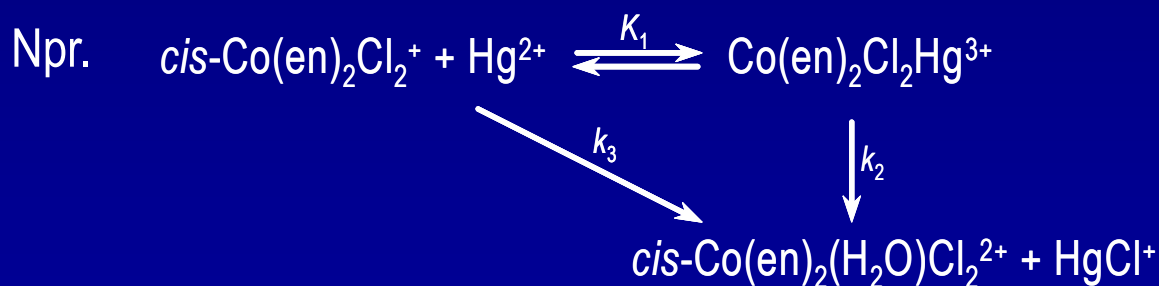
$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_1 K [\text{H}^+]$$

- ➔ **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



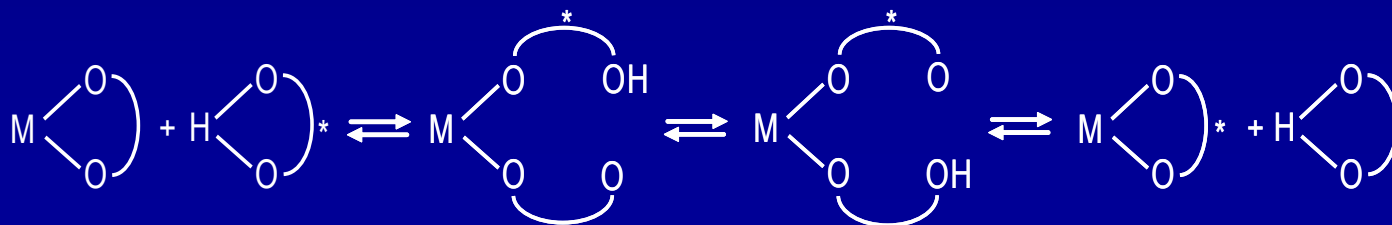
$$v = \frac{a [Hg^{2+}] [Co^{III}]}{1 + K_1 [Hg^{2+}]}$$

(eksperimentalno nemoguće razlikovati)



uklanjanje potpomognuto ligandom

- ➔ anioni pospješuju hidrolizu kompleksnih kationa stvaranjem ionskih parova povišene reaktivnosti
- ➔ ligandi ubrzavaju uklanjanje koordiniranih liganada ulazeći u koordinacijsku ljusku metala čineći ih time osjetljivim prema hidrolizi
- ➔ disocijacijski mehanizam i značajno ubrzanje postignuti 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
- ➔ unutarmolekulski prijenos protona s jednog liganda na drugi u međuproduktu(ima)

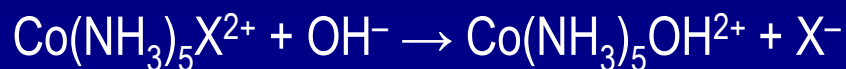


- ➔ obično se ligand javlja i u reaktantu i produktu



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 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

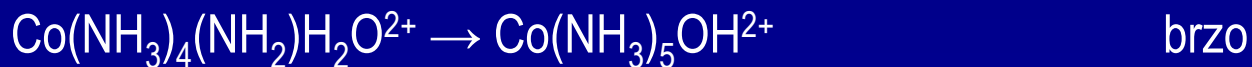
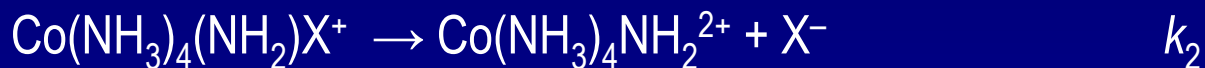


Moguće objašnjenje: *Mehanizam konjugirane baze, D_{cb}*

➔ brza predravnoteža uz stvaranje supstitucijski nepostojanog amidnog kompleksa
(*trans*-učinak liganda NH₂!)



➔ Slijedi disocijacija liganda, vezanje molekule vode i unutamolekulsku 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

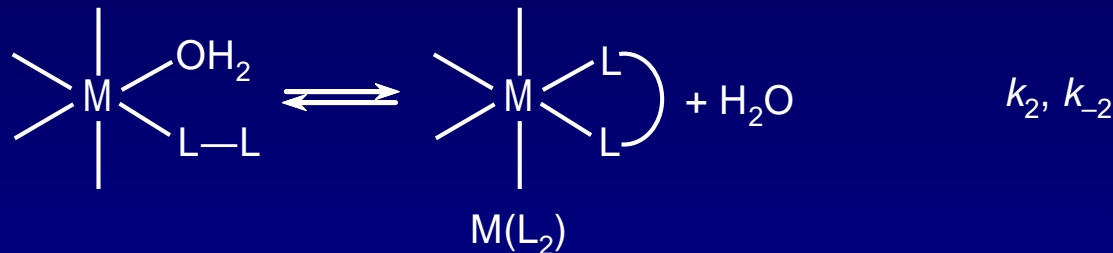
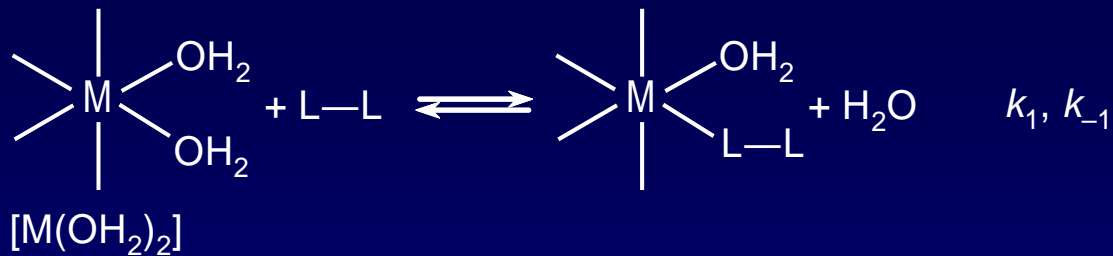
- ➔ zamjena otapala na Cr^{III} , Fe^{III} , Ru^{III} i Ga^{III} u vodi je drugog reda s konstantom brzine

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

- ➔ 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 staljenog stanja za međuprodukt s L-L kao monodentatnim ligandom

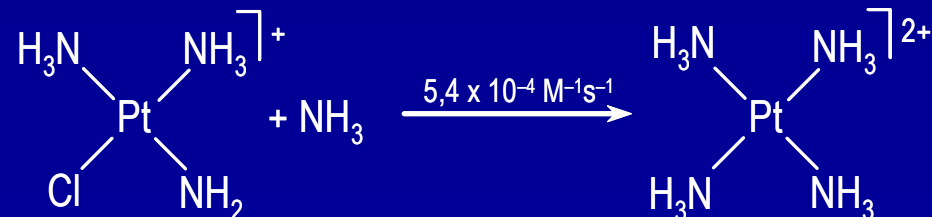
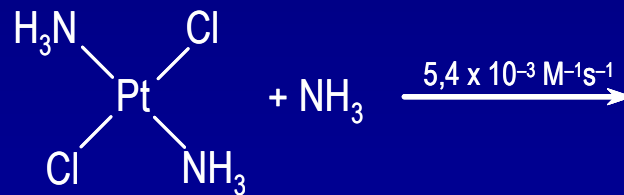
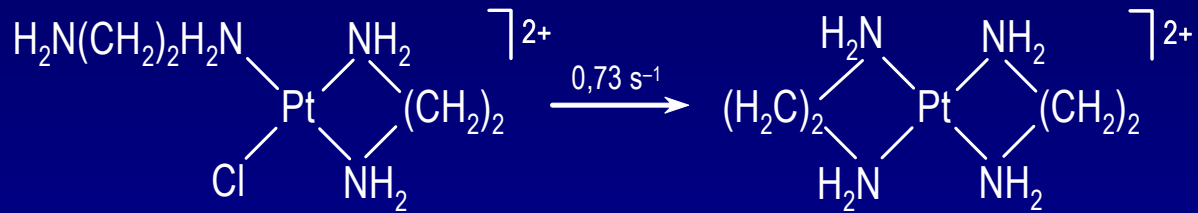
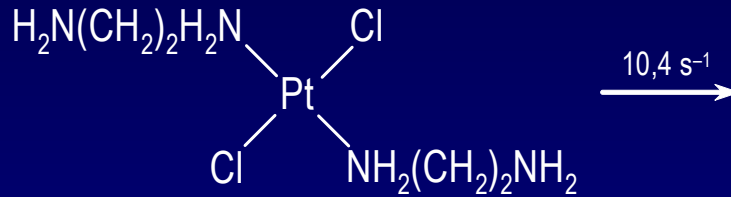
$$\frac{d[\text{M(L}_2)]}{dt} = k_f [\text{M(OH}_2)_2][\text{L-L}] - k_d [\text{M(L}_2)]$$

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

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



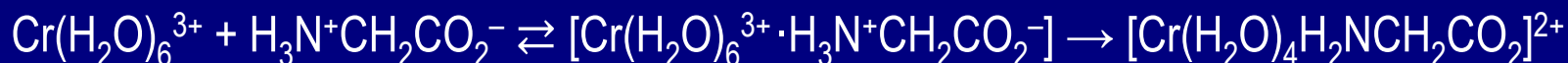
- ➔ stvaranje prve veze pri kelataciji obično određuje brzinu reakcije [vrijedi podjednako pri kvadratnoj i oktaedarskoj supstituciji]



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

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

Primjer:



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



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

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

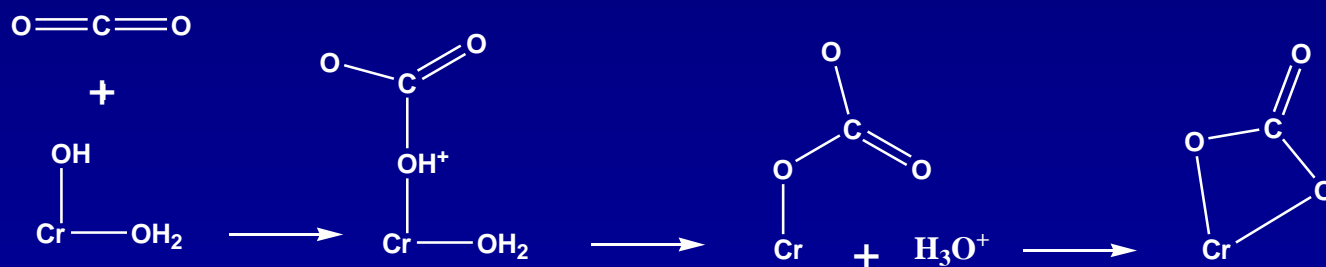
➔ rds je zatvaranje prstena

➔ 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 unutarmolekularna kelatacija



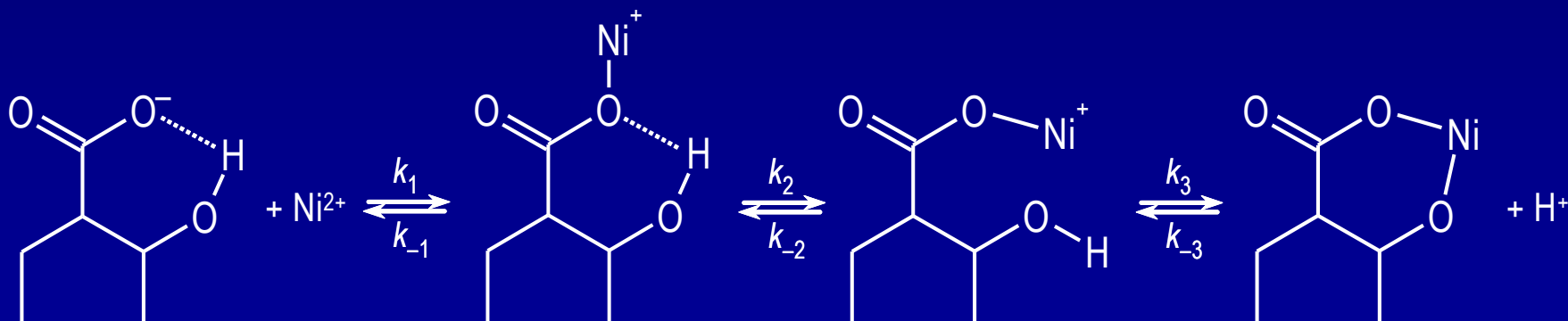
Uobičajen mehanizam supstitucije O-donornih liganada na inertnim kompleksima (navlast Cr(III) i Co(III))



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

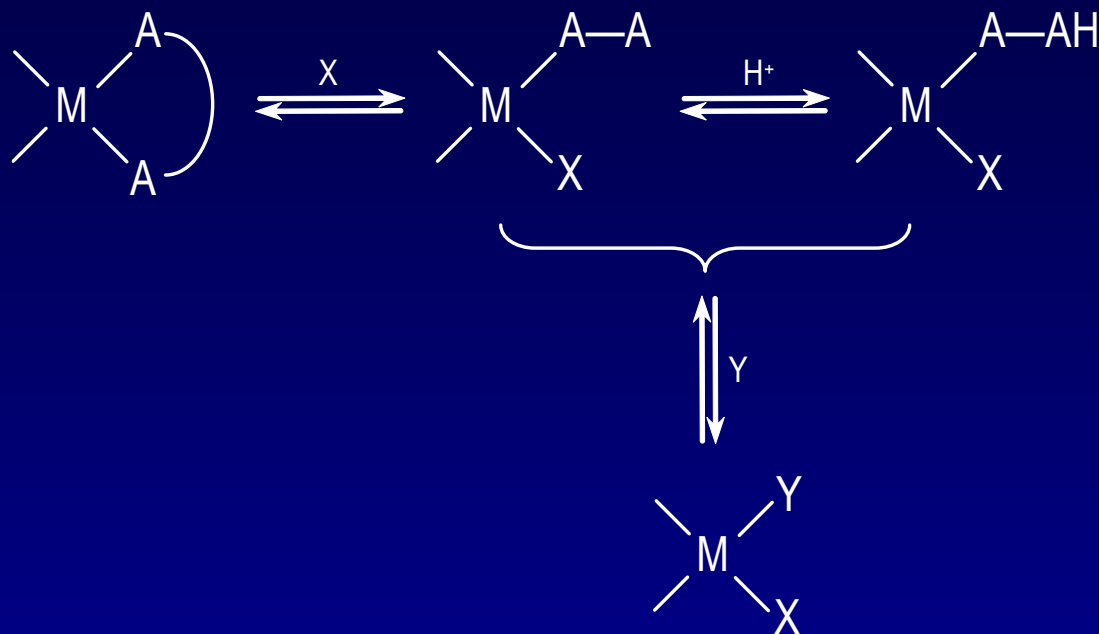
- ➡ brzina nastajanja i brzina hidrolize kelata često ovisi o pH
- ➡ kelatirajući ligand L i njegov monoprotonirani oblikom LH^+ postoje kod pojedinog pH čije se reaktivnosti razlikuju



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



➔ proton može pomoći pri uklanjanju kelatirajućeg liganda



- koordinacijske lančane reakcije

➔ potpuna zamjena



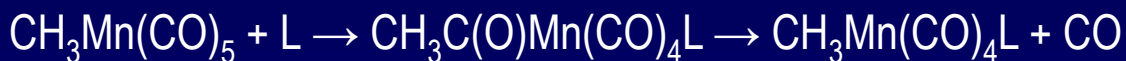
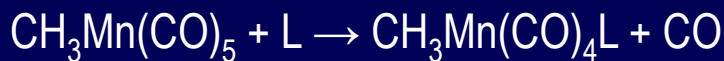
➔ miješane specije



➔ lančani mehanizam u kojem postoji solvatirani monokelatni međuprodukt



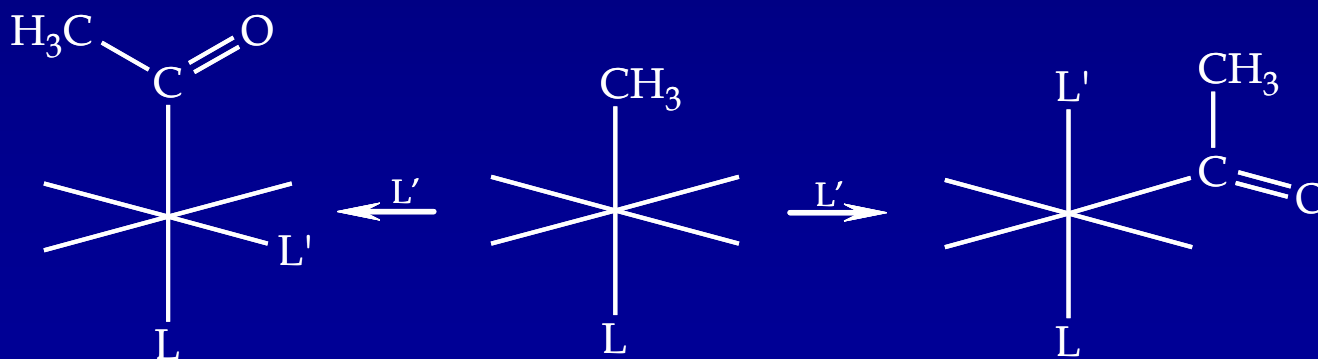
Supstitucija u organometalnim (alkilnim) kompleksima



➤ reakcije *umetanja karbonila (CO insertion)* ili *prijenosa (izmještanja) alkilne skupine (alkyl migration)*

-katalizirane Lewisovim kiselinama

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

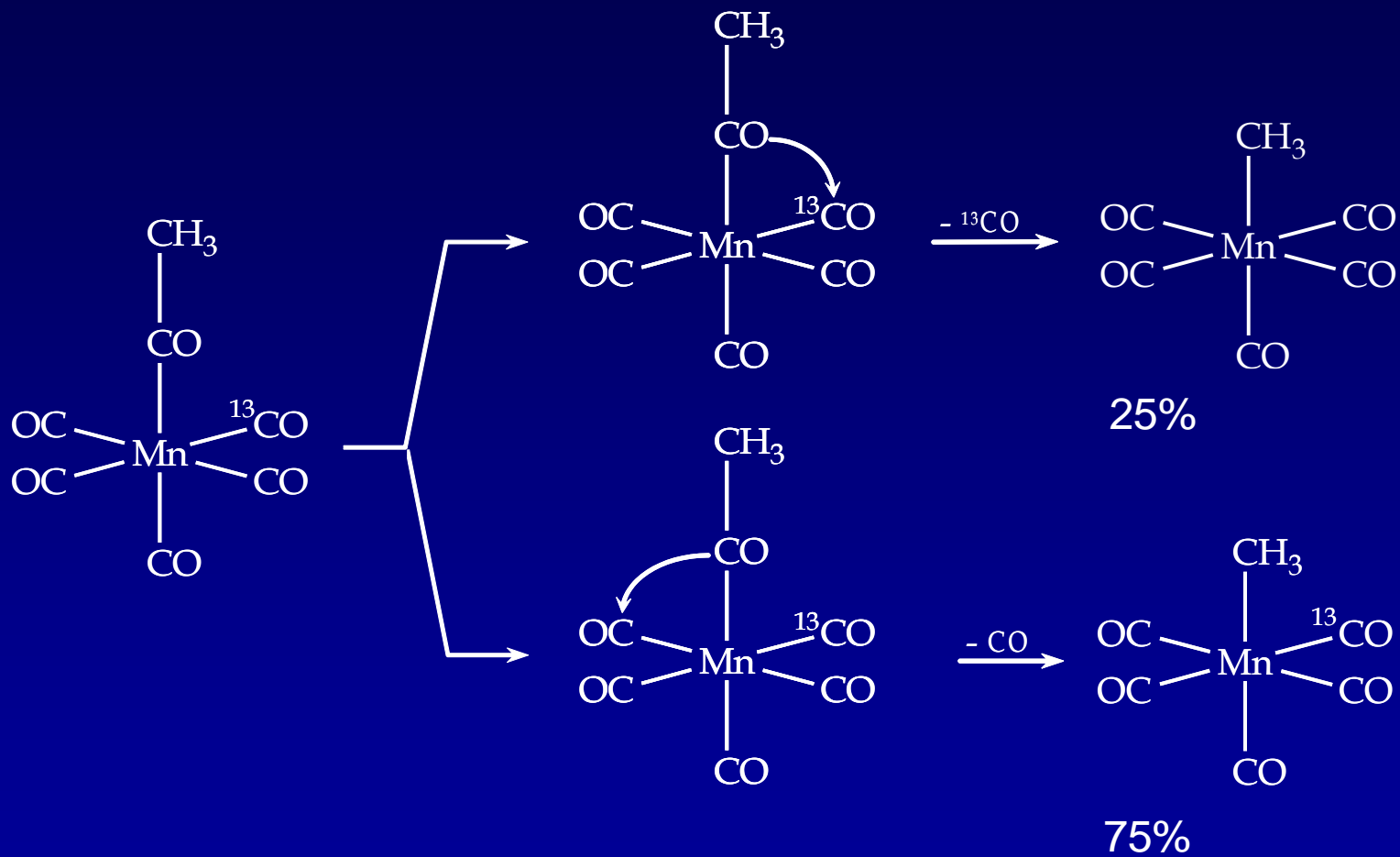


Umetanje CO

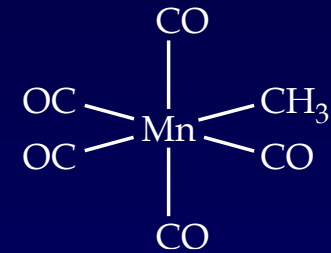
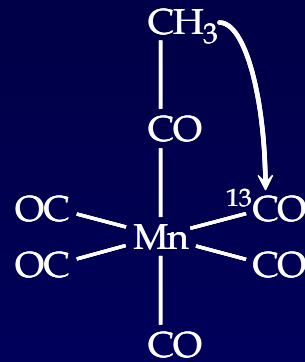
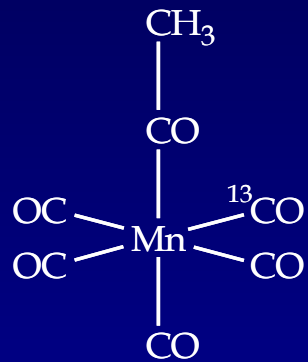
Izmještanje metila



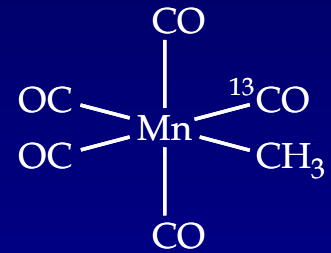
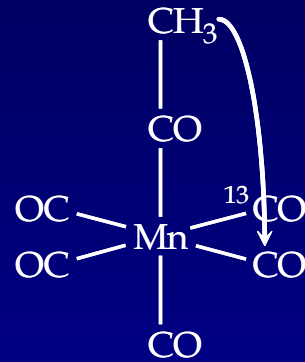
Umetanje karbonila



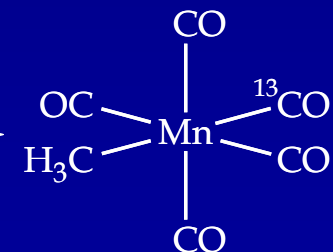
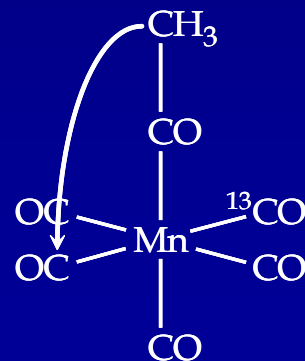
Prijenos metilne skupine



25%



50% (*cis*)

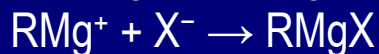


25% (*trans*)



Oksidacijske adicije i redukcijske eliminacije

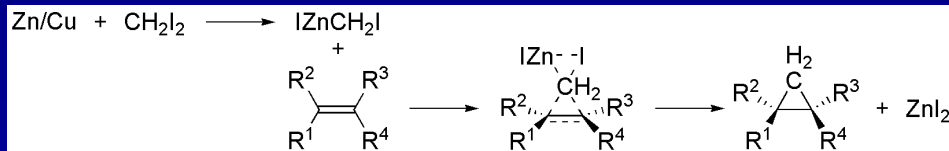
- ➔ S ligandom dolazi/biva uklonjen i naboj
- ➔ Tipični primjeri – reakcije organometalnih spojeva s elementarnim halogenima



Hofmann-Sandova reakcija



François Auguste Victor Grignard



Simmons-Smithova reakcija



