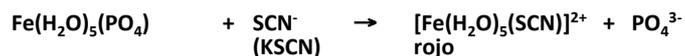
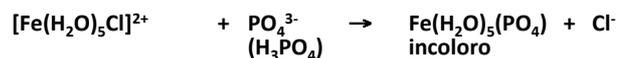
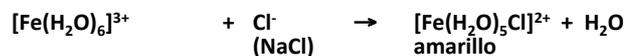
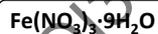
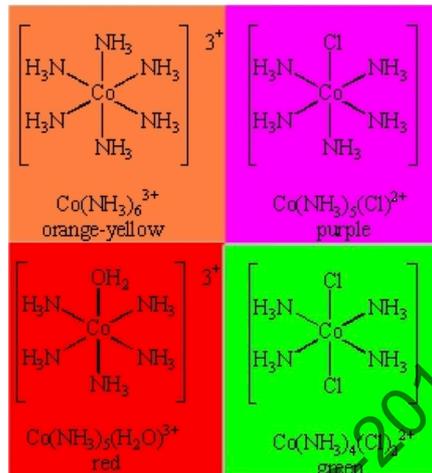


# Mecanismos de las Reacciones de los Compuestos de Coordinación

## Reacciones rápidas



## Cambios de color por cambio de ligandos

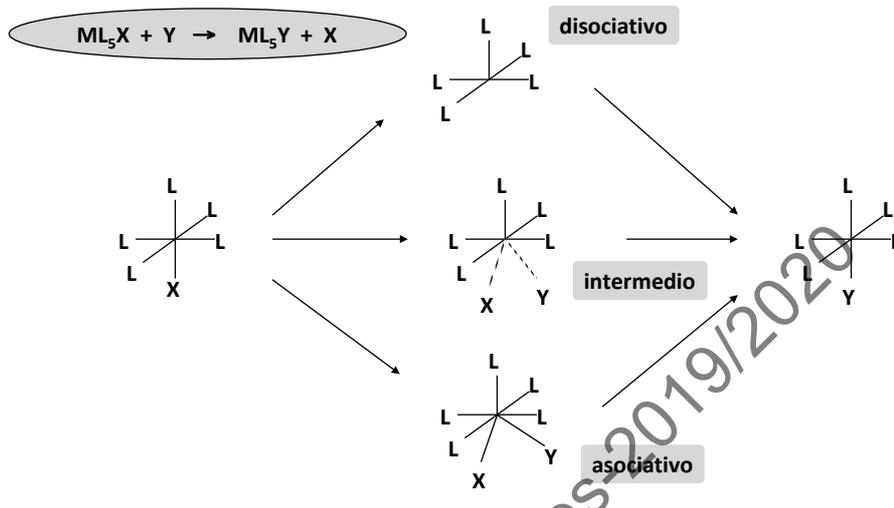


## Labilidad, inercia y configuración electrónica



inerte	intermedio	lábil
$d^3, d^4(\text{b.s.}), d^5(\text{b.s.}), d^6(\text{b.s.})$		$d^1, d^2, d^4(\text{a.s.}), d^5(\text{a.s.}), d^6(\text{a.s.})$
$d^8$ (c. fuerte)	$d^8$ (c. débil)	$d^7, d^9, d^{10}$

## Reacciones de sustitución en complejos octaédricos: Mecanismos de sustitución



## Mecanismos disociativos y configuración electrónica

La labilidad/inercia está relacionada con LFAE

LFAE = Energía de activación del campo de ligandos

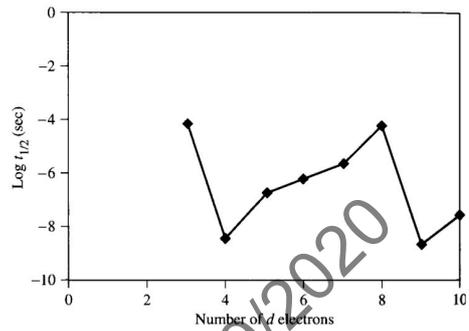
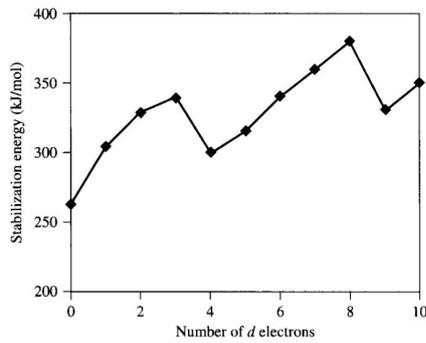
LFSE = Energía de estabilización del campo de ligandos

$$LFAE = (LFSE)_{O_h} - (LFSE)_{G_{ss}}$$

En la geometría inicial

En la geometría del estado de transición

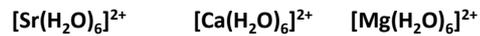
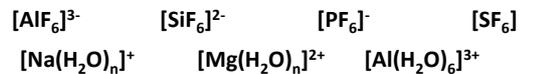
## LFSE y semivida para intercambio de agua



Existe relación entre la estabilización por el campo de ligandos y la velocidad de intercambio de agua

## Mecanismos disociativos: efectos electrostáticos

crece estado de oxidación



crece radio iónico

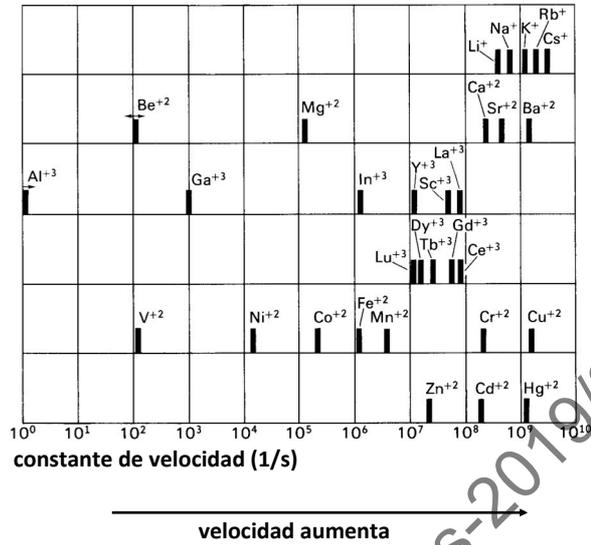


crece la atracción electrostática M-L

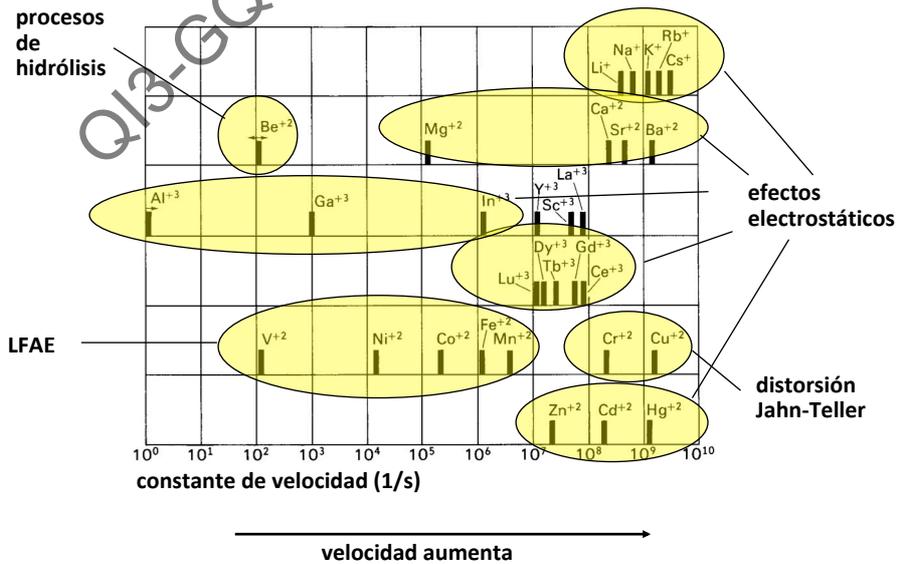


crece velocidad de intercambio de ligandos

## Sustitución del ligando agua



## Sustitución del ligando agua



## Características del mecanismo disociativo

- 1.- velocidad independiente del ligando entrante
- 2.- velocidad aumenta al disminuir la carga del catión
- 3.- velocidad aumenta con ligandos no participantes voluminosos
- 4.- velocidad relacionada con la fuerza de enlace M-L
- 5.- aumento de entropía y del volumen del estado activado

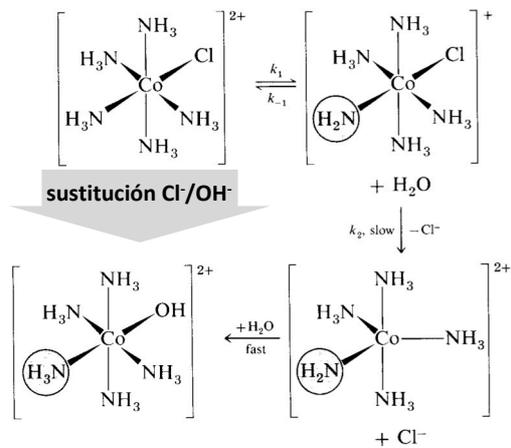
## Un caso específico de mecanismo disociativo: Mecanismo de base conjugada $S_N1CB$

$NH_3$ ,  $H_2O$  y aminas

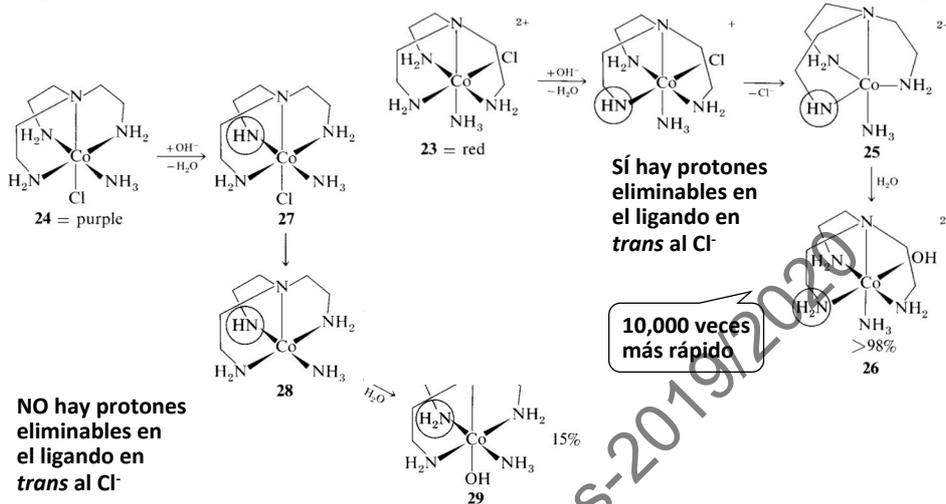
ligandos que pierden protones

Si es posible, se pierde el ligando en *trans* respecto al que pierde el protón

El grupo amido ( $-NH_2$ ) estabiliza el estado de transición por donación  $\pi$



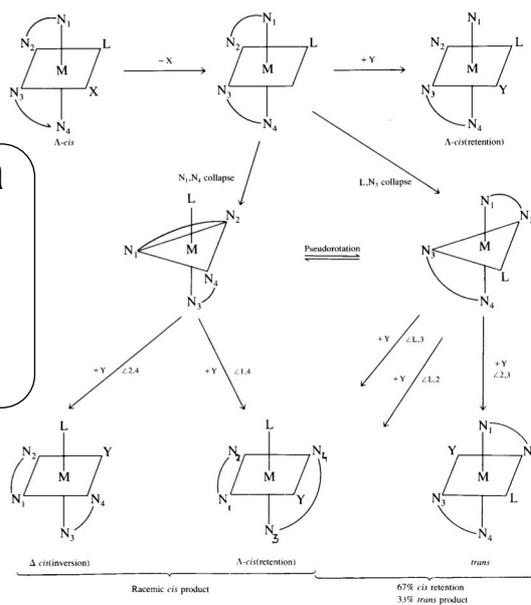
## Un caso específico de mecanismo disociativo: Hidrólisis de $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$



El intermedio  $\text{C}_{4v}$  siempre retiene la configuración

### Estereoquímica en reacciones de sustitución en complejos *cis*

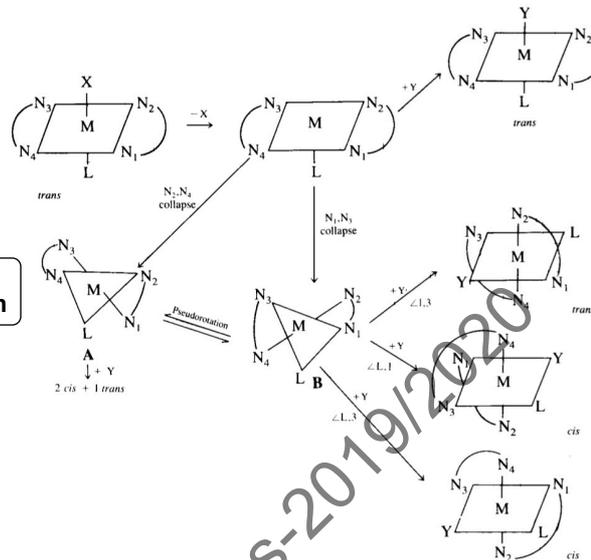
El intermedio  $\text{D}_{3h}$  produce racemización



## Estereoquímica en reacciones de sustitución en complejos *trans*

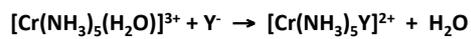
El intermedio  $C_{4v}$  siempre retiene la configuración

El intermedio  $D_{3h}$  produce racemización

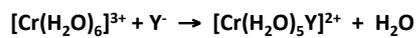


## Mecanismos asociativos

I



II



Y	(I)	(II)
NCS <sup>-</sup>	4.2	180
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	73
Cl <sup>-</sup>	0.7	2.9
Br <sup>-</sup>	3.7	1.0
I <sup>-</sup>	-	0.08
CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1.4	-

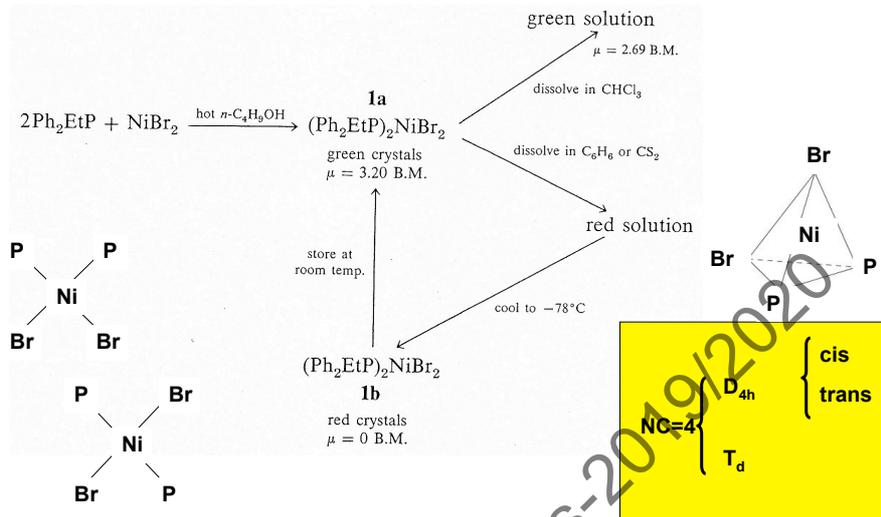
no depende de Y<sup>-</sup>

disociativo

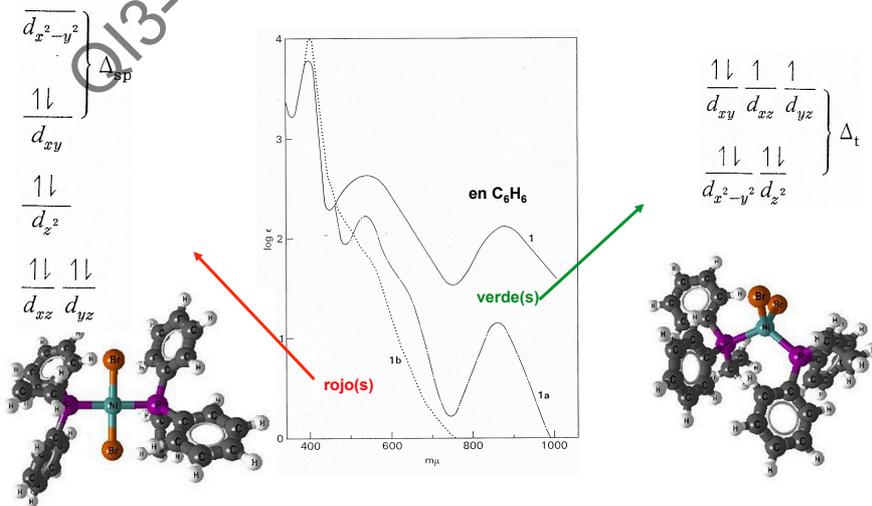
asociativo

sí depende de Y<sup>-</sup>

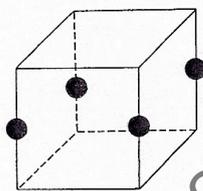
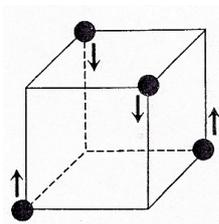
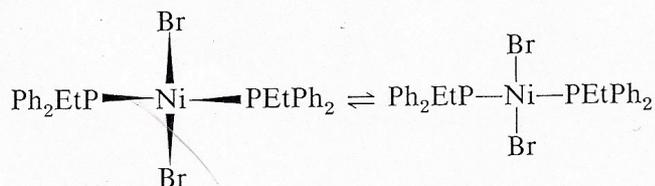
## Reordenación molecular en compuestos tetracoordinados



## $\text{NiBr}_2\text{P}_2$

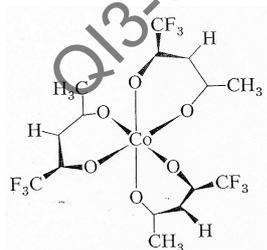


## Reordenación molecular



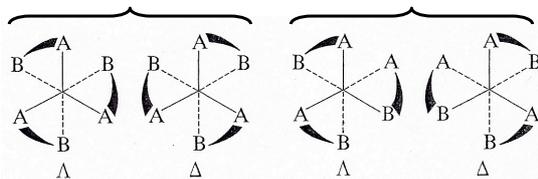
Disminución de:  
 • ángulo de enlace  
 • distancia de enlace

## Reordenación molecular en compuestos octaédricos

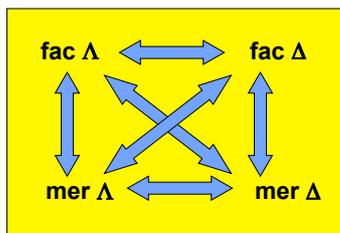


enantiómeros, fac

enantiómeros, mer

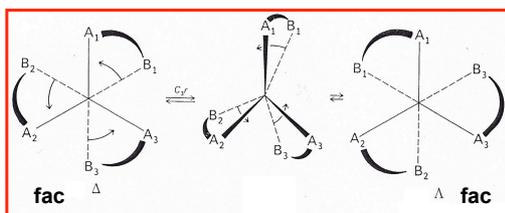


diastereoisómeros



sin }  
 con } ruptura de enlace M-L

## Sin ruptura de enlace M-L

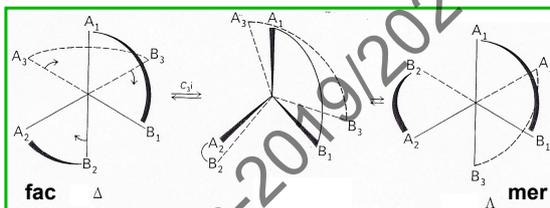


Bailar  
alrededor de un eje  $C_3$  real

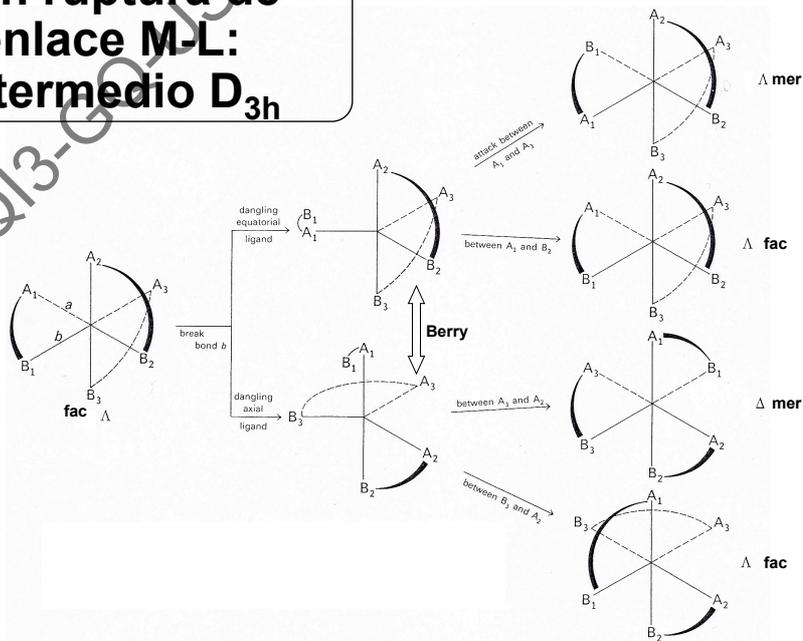
Inversión de la quiralidad  
Retención de la isomería fac-mer

Ray-Dutt  
alrededor de un eje  $C_3$   
imaginario

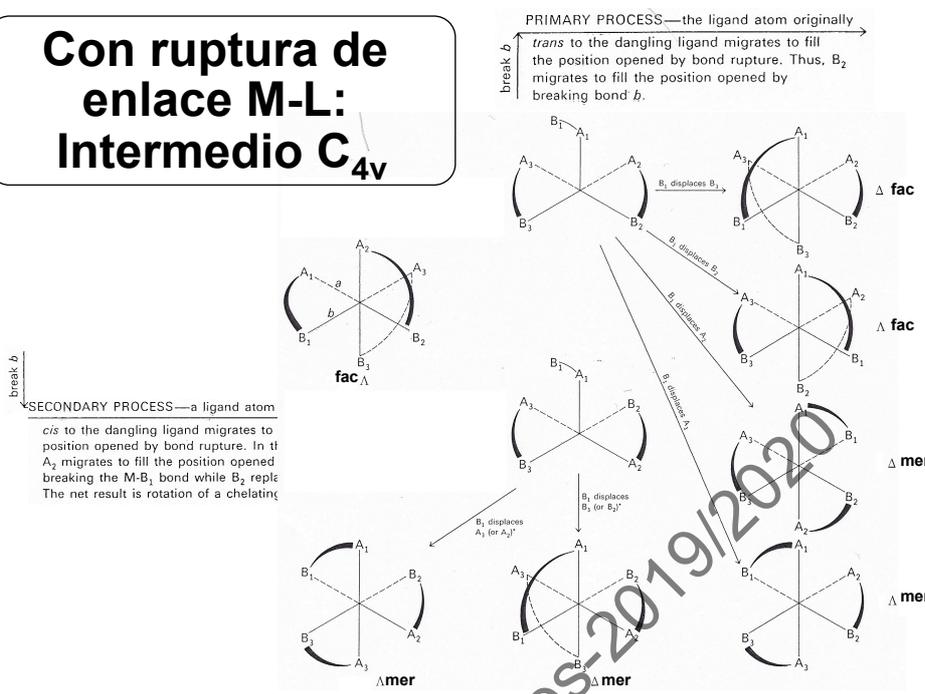
Inversión de la quiralidad  
Inversión de la isomería fac-mer



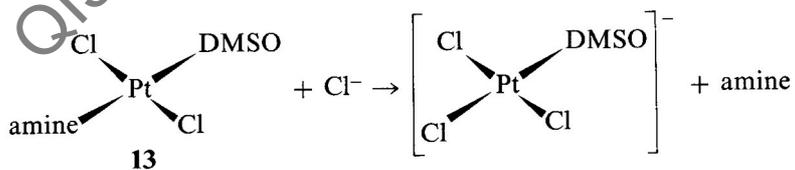
## Con ruptura de enlace M-L: Intermedio $D_{3h}$



## Con ruptura de enlace M-L: Intermedio $C_{4v}$



## Reacciones de sustitución en complejos cuadrado-planos



- Los productos tienen la misma configuración que los reactivos
- Hay reemplazamiento directo de un ligando por otro
- La velocidad de reacción depende de los ligandos saliente y entrante
- El ligando en *trans* (T) al saliente tiene un efecto importante
- La mayoría de los estudios con complejos de Pt

## Cinética y estereoquímica

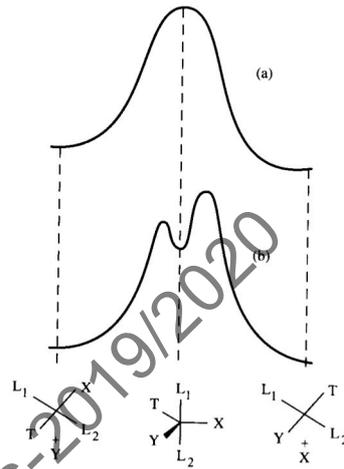


$$\text{velocidad} = k_Y [M L_3 X] [Y] + k_S [M L_3 X]$$

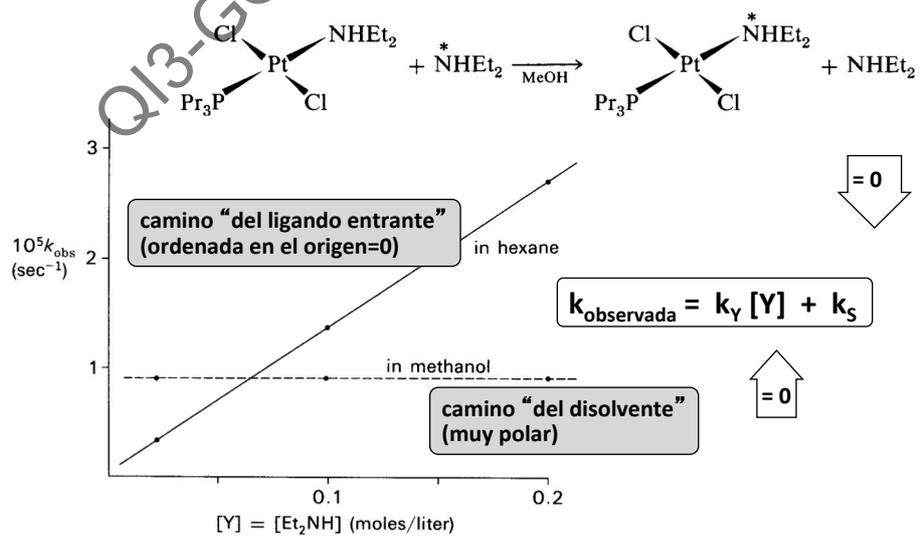
intermedio NC=5 con el ligando entrante

intermedio NC=5 con el disolvente

mecanismos paralelos asociativos, pero con distinta importancia relativa

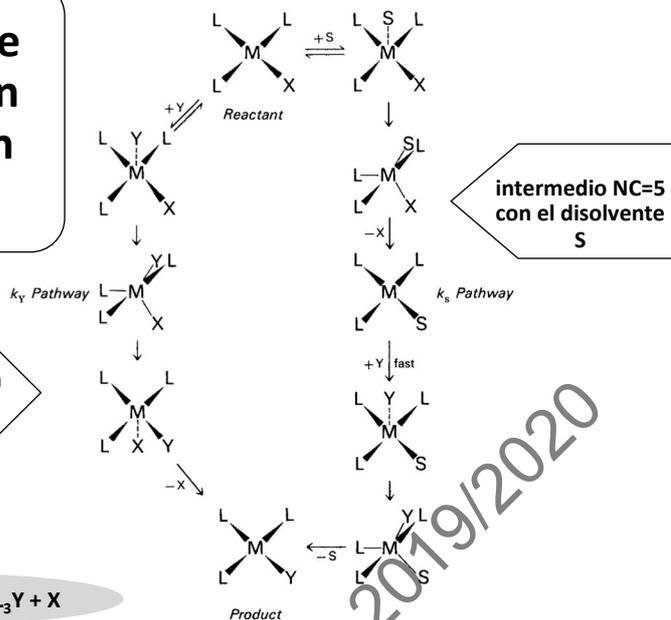


## Dos caminos de reacción paralelos



## Camino de reacción en sustitución en $D_{4h}$

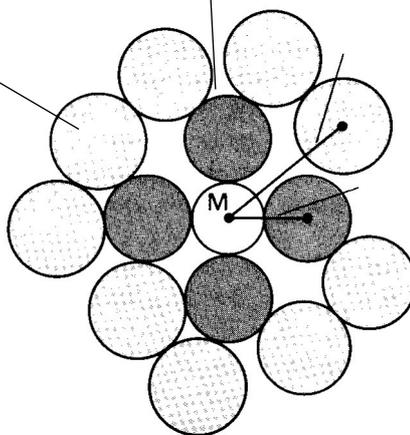
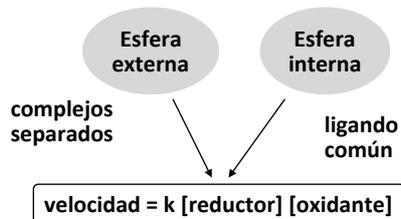
intermedio NC=5 con el ligando entrante Y



## Reacciones de oxidación-reducción

El intercambio de electrones puede ser complicado por ligandos y moléculas solvatantes

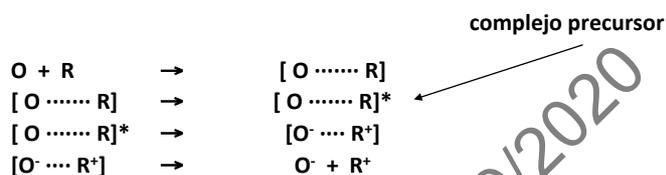
Dos mecanismos



## Mecanismos de esfera externa



“colisión” sin rotura de enlaces M-CN

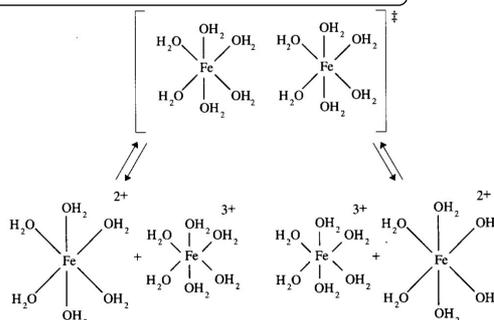


Ligandos con sistemas  $\pi$  aumentan la velocidad de reacción

## Reacciones de intercambio $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$

las energías de los orbitales que intercambian el electrón deben ser iguales (Franck-Condon)

movimientos vibracionales permiten formar un complejo activado con distancias iguales

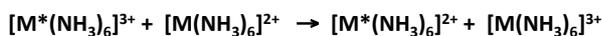


M	$\Delta r^*$	$k^{**}$
Co	0.18	$10^{-6}$
Ru	0.04	820

\*Å; \*\*  $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

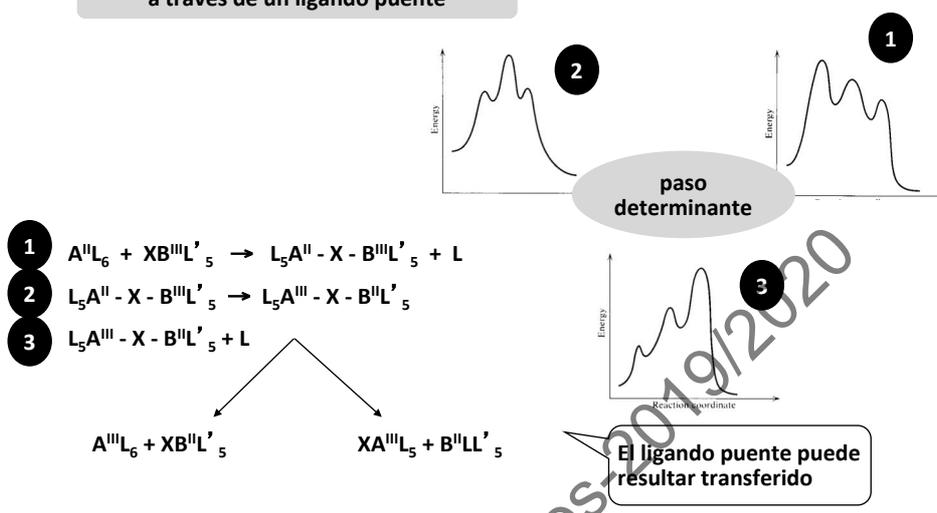
$$r(\text{Fe}^{3+}) < r(\text{Fe}^{2+})$$

$$\Delta G^\ddagger = 33 \text{ kJ/mol}$$



## Mecanismos de esfera interna

con rotura y re-formación de enlaces M-L a través de un ligando puente



## Distinción entre mecanismos de esfera externa o interna

<i>critério</i>	<i>esf. externa</i>	<i>esf. interna</i>
ley de velocidad	$v = k [\text{oxidante}] [\text{reductor}]$	$v = k [\text{oxidante}] [\text{reductor}]$
productos	-	transferencia de ligando
ligando bidentado puente	-	aumenta velocidad
especies binucleares	-	se detectan
ligando sin pares e <sup>-</sup> no comp.	sí	no