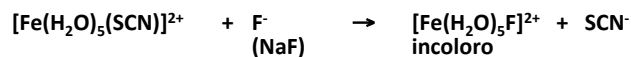
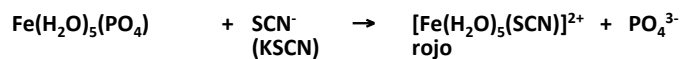
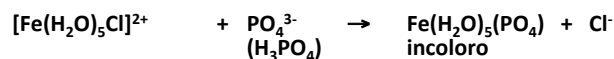
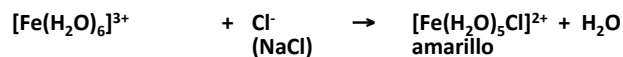
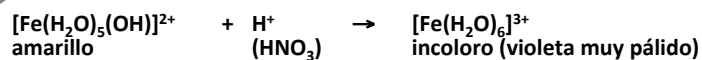
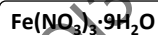
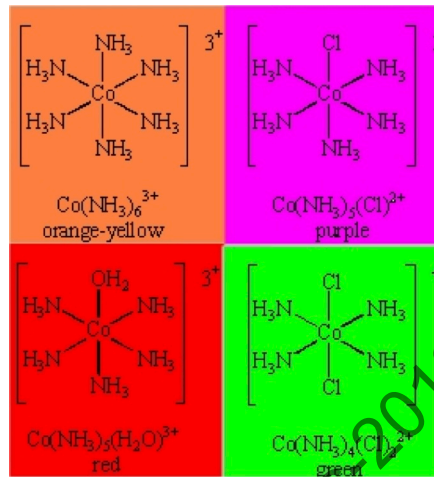


Mecanismos de las Reacciones de los Compuestos de Coordinación

Reacciones rápidas



Cambios de color por cambio de ligandos

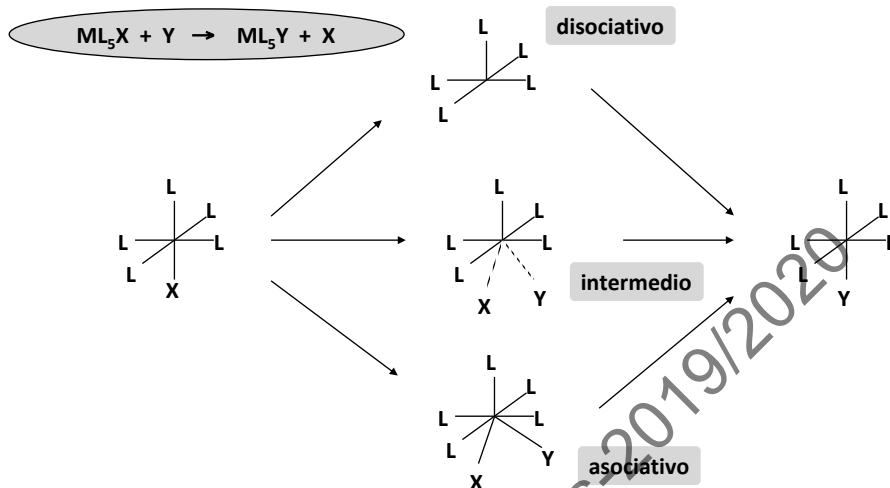


Labilidad, inercia y configuración electrónica



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

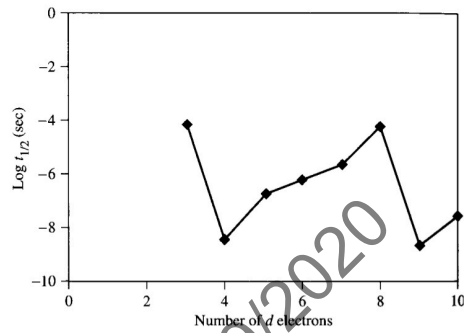
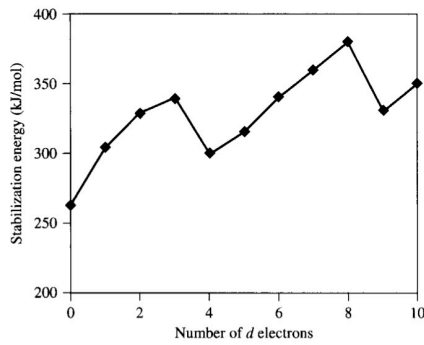
LFSE = Energía de estabilización del campo de ligandos

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

En la geometría inicial

En la geometría del estado de transición

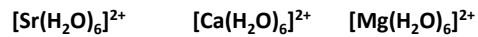
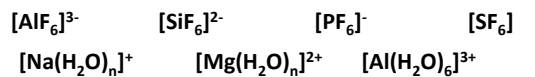
LFSE y semivida para intercambio de agua



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

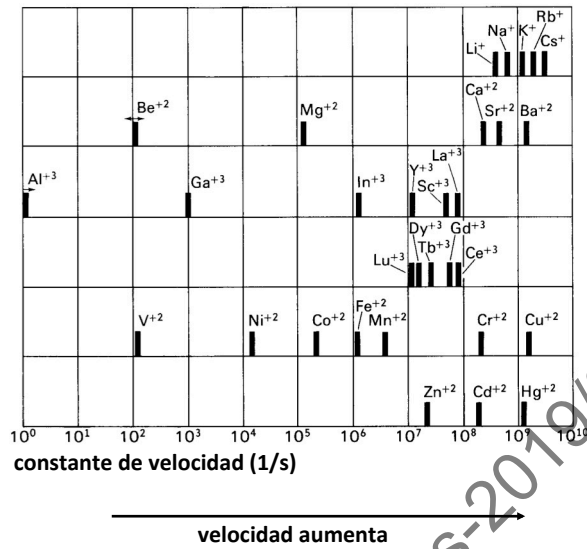


crece la atracción electrostática M-L

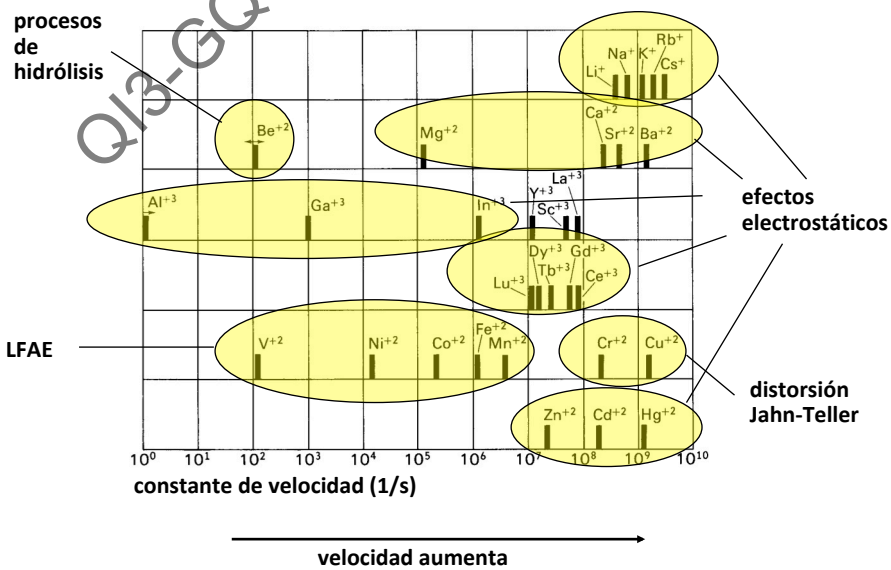


crece velocidad de intercambio de ligandos

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

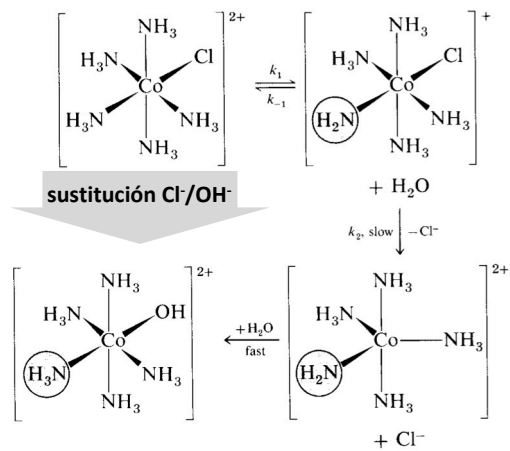
Un caso específico de mecanismo disociativo: Mecanismo de base conjugada S_N1CB

NH_3 , H_2O y aminas

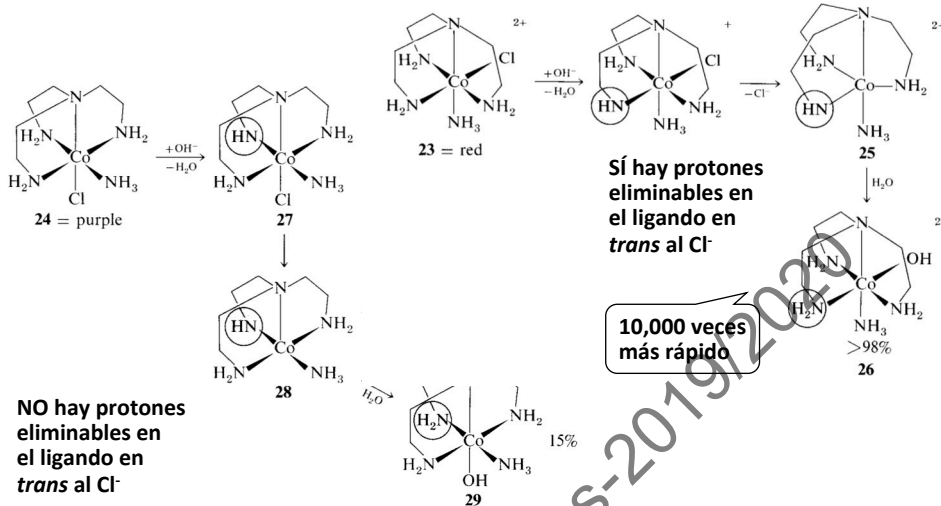
ligandos que pierden protones

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 π



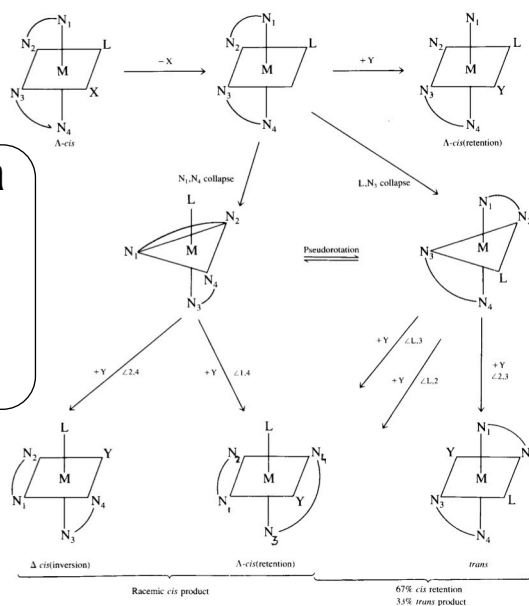
Un caso específico de mecanismo disociativo: Hidrólisis de $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$



El intermedio C_{4v} siempre retiene la configuración

Esterеоquímica en reacciones de sustitución en complejos *cis*

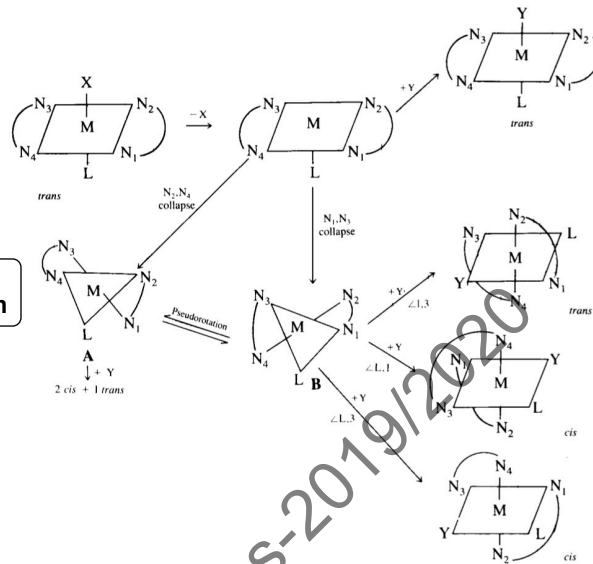
El intermedio D_{3h} produce racemización



Estereoquímica en reacciones de sustitución en complejos *trans*

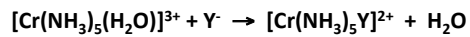
El intermedio C_{4v} siempre retiene la configuración

El intermedio D_{3h} produce racemización

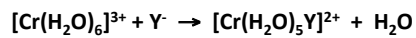


Mecanismos asociativos

I



II



Y	(I)	(II)
NCS ⁻	4.2	180
NO ₃ ⁻	-	73
Cl ⁻	0.7	2.9
Br ⁻	3.7	1.0
I ⁻	-	0.08
CF ₃ COO ⁻	1.4	-

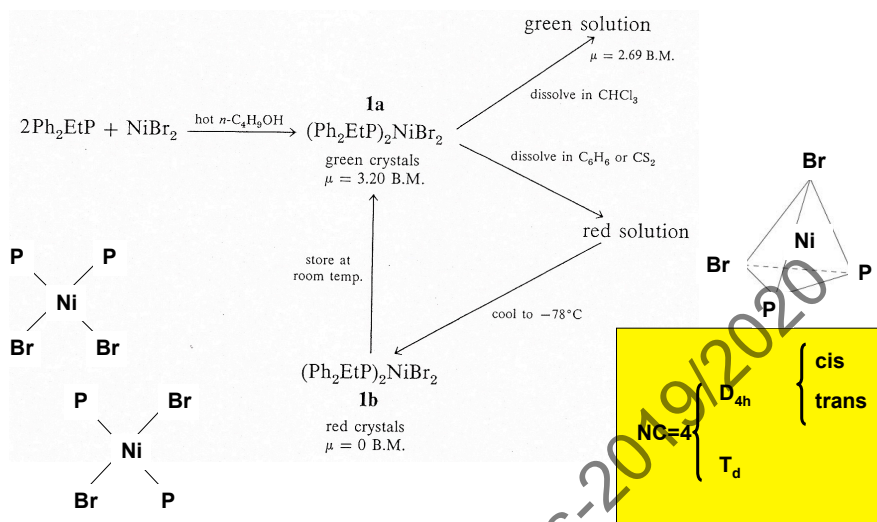
no depende de Y⁻

disociativo

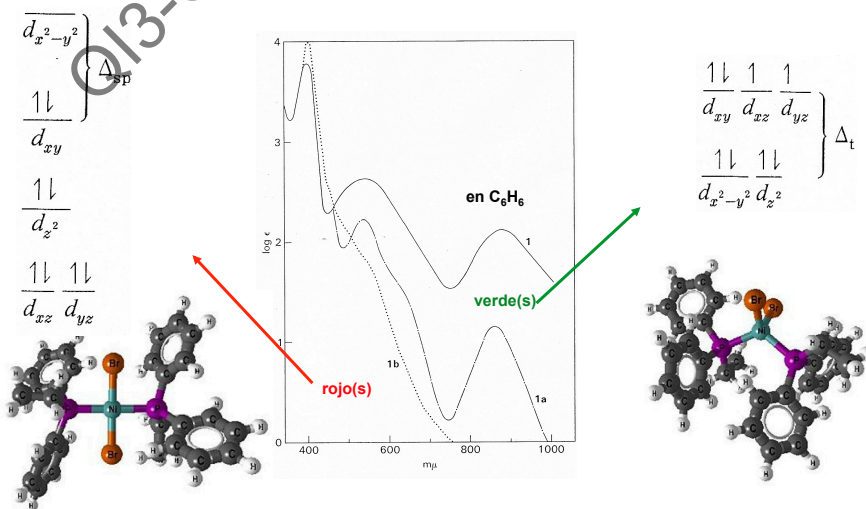
asociativo

sí depende de Y⁻

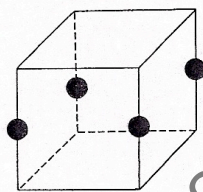
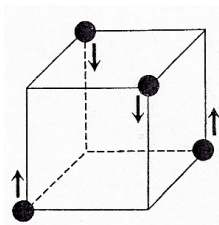
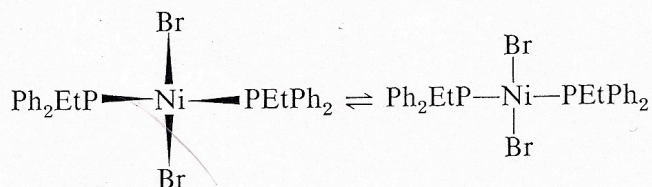
Reordenación molecular en compuestos tetracoordinados



NiBr₂P₂

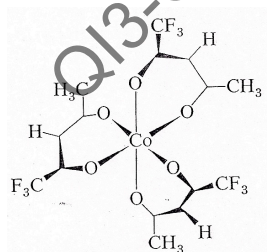


Reordenación molecular



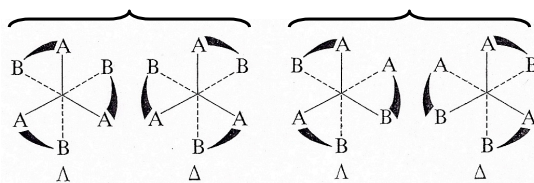
Disminución de:
 • ángulo de enlace
 • distancia de enlace

Reordenación molecular en compuestos octaédricos

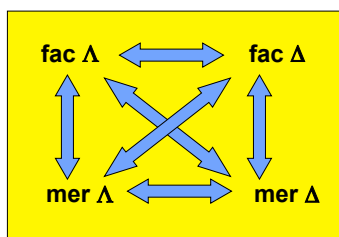


enantiómeros, fac

enantiómeros, mer

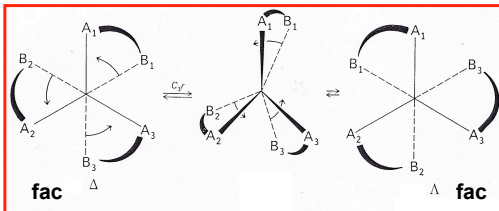


diastereoisómeros



sin }
 con } ruptura de enlace M-L

Sin ruptura de enlace M-L

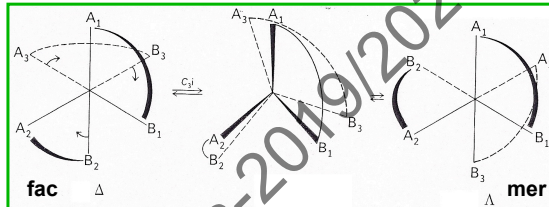


Bailar
alrededor de un eje C_3 real

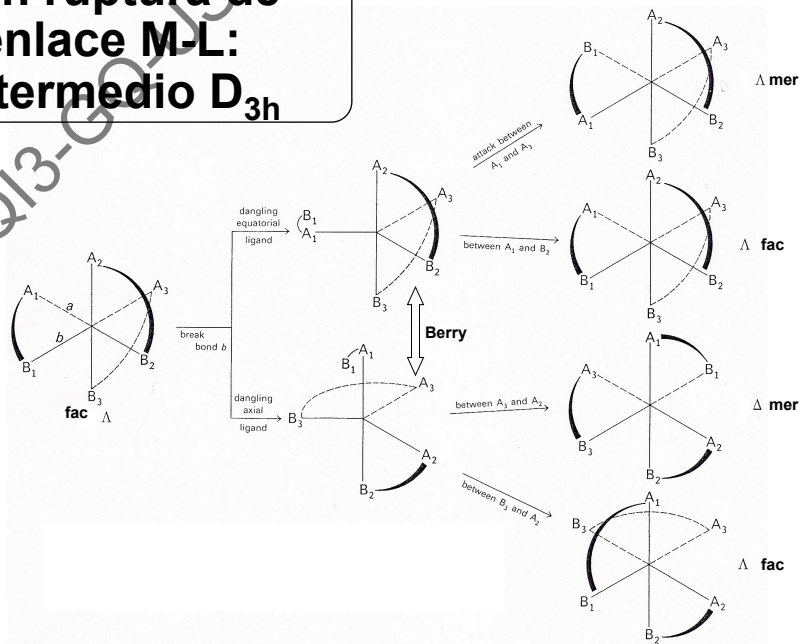
Inversión de la quiralidad
Retención de la isomería fac-mer

Ray-Dutt
alrededor de un eje C_3
imaginario

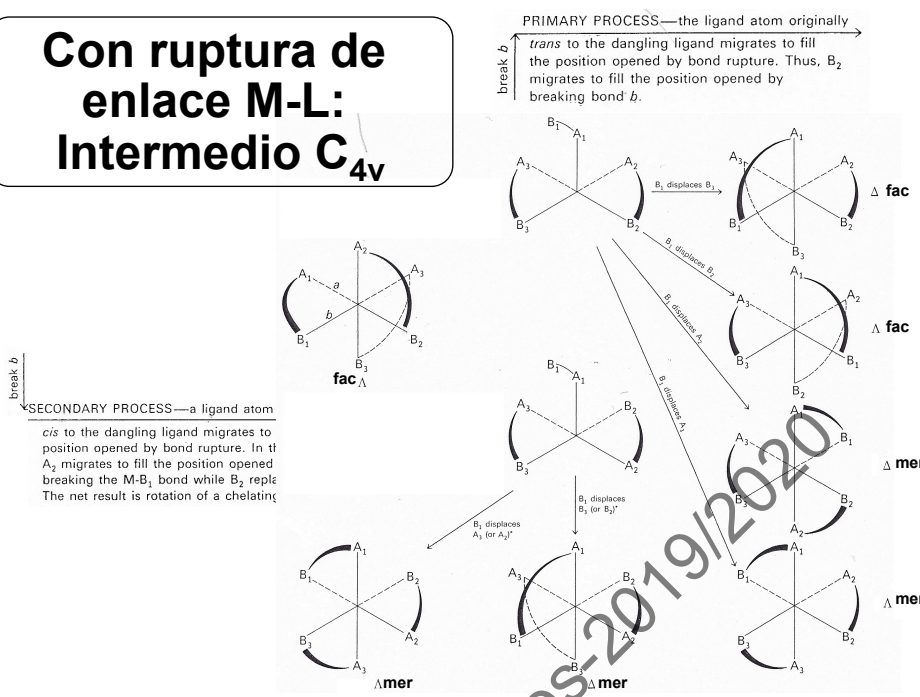
Inversión de la quiralidad
Inversión de la isomería fac-mer



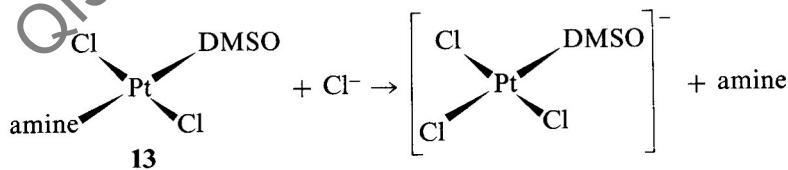
Con ruptura de enlace M-L: Intermedio D_{3h}



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

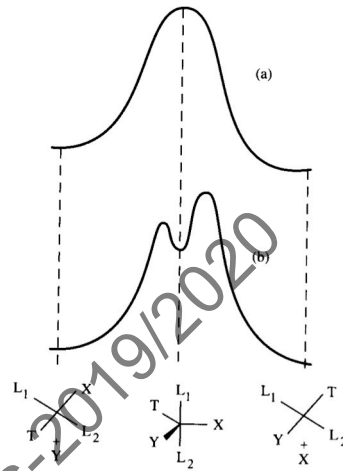


$$\text{velocidad} = k_Y [M L_3 X] [Y] + k_S [M L_3 X]$$

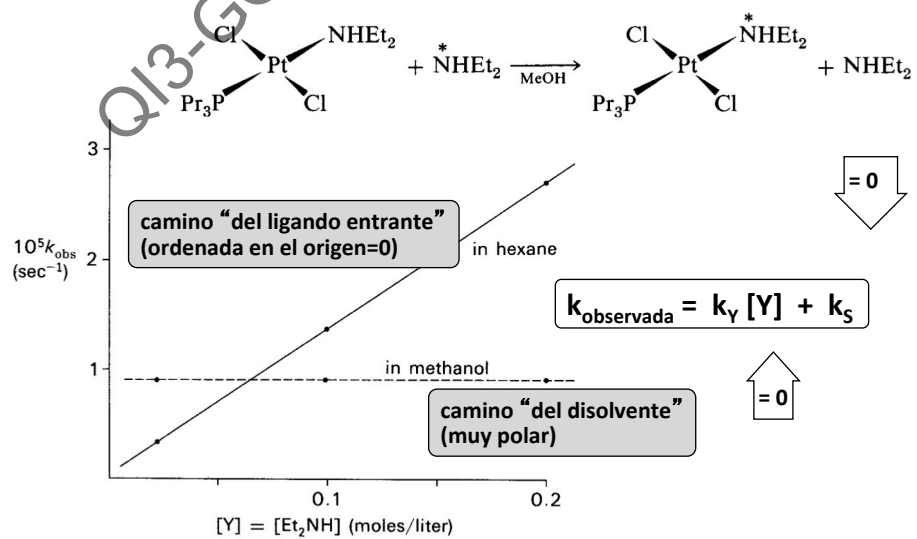
intermedio NC=5 con el ligando entrante

intermedio NC=5 con el disolvente

mecanismos paralelos asociativos, pero con distinta importancia relativa

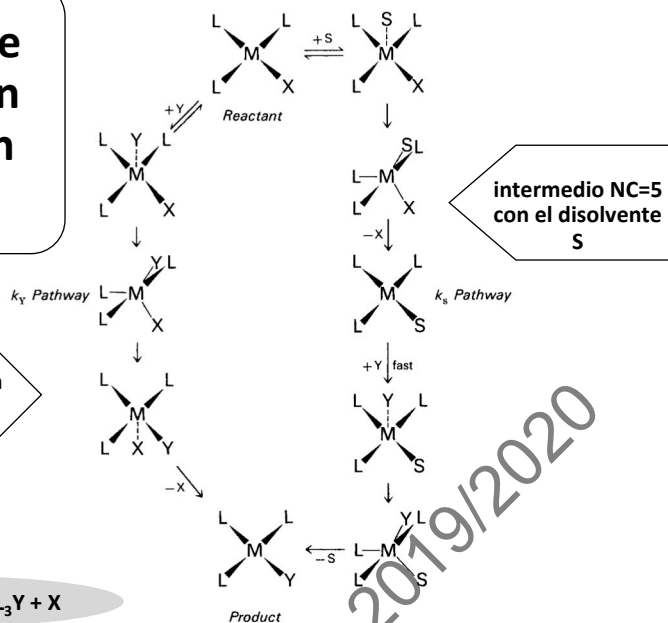
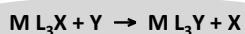


Dos caminos de reacción paralelos



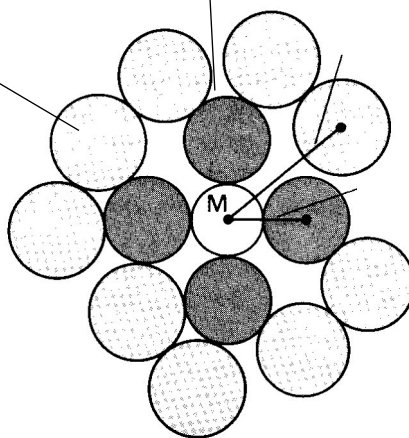
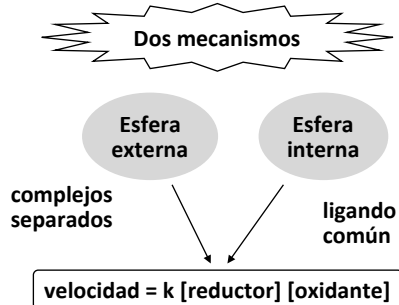
Camino de reacción en sustitución en D_{4h}

intermedio NC=5 con el ligando entrante Y

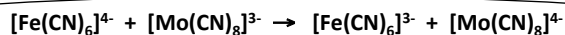


Reacciones de oxidación-reducción

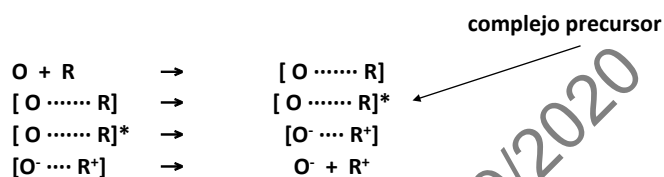
El intercambio de electrones puede ser complicado por ligandos y moléculas solvatantes



Mecanismos de esfera externa



“colisión” sin rotura de enlaces M-CN

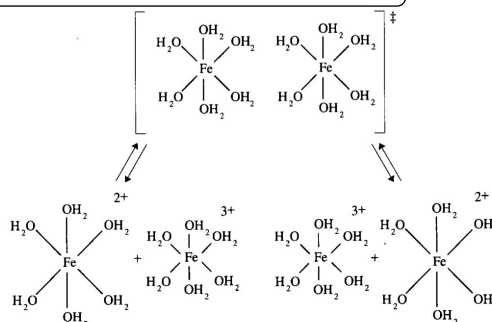


Ligandos con sistemas π aumentan la velocidad de reacción

Reacciones de intercambio Fe^{2+} - 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

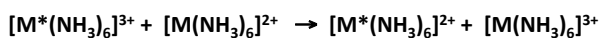


M	Δr^*	k^{**}
Co	0.18	10^{-6}
Ru	0.04	820

*Å; ** $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

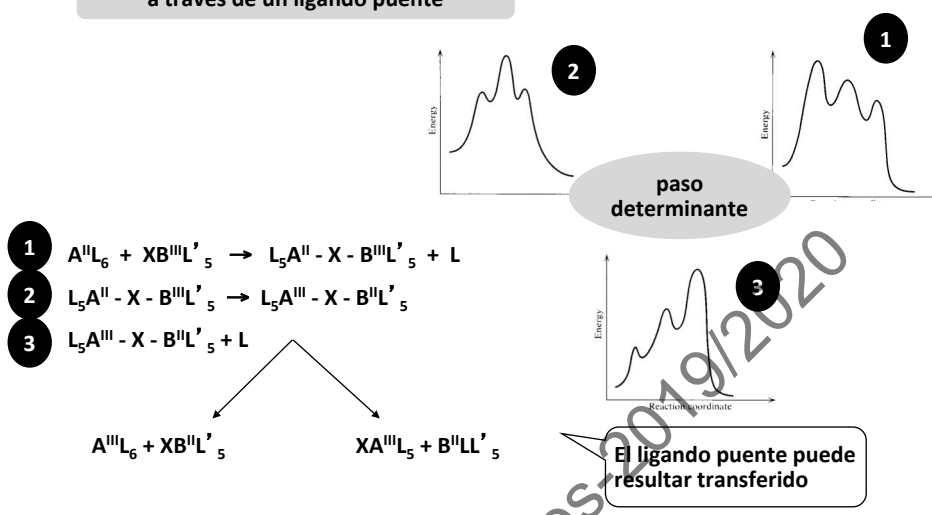
$$r(\text{Fe}^{3+}) < r(\text{Fe}^{2+})$$

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



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 ⁻ no comp.	sí	no