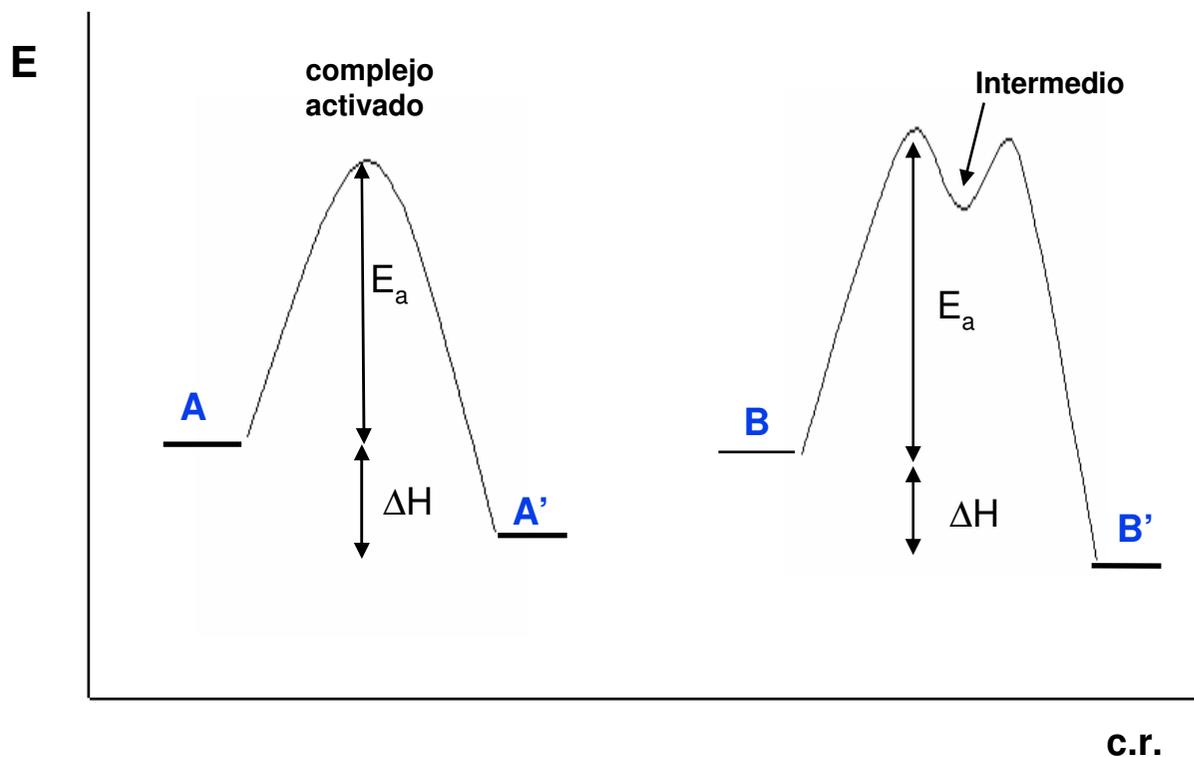


# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 1.- El modelo cinético

- Perfiles de reacción: variación de energía a través de una coordenada de reacción.



-En el perfil de reacción se representan los parámetros cinéticos y termodinámicos que determinan el proceso.

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 2.- Labilidad e inercia

- Los cambios **cinéticos** se refieren siempre a modificaciones en la energía del complejo activado
- Los cambios **termodinámicos** se refieren a modificaciones de energía entre productos y reactivos.

Términos:

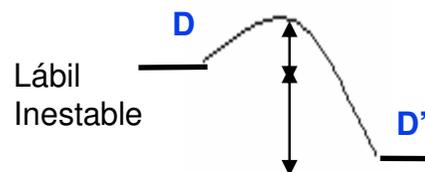
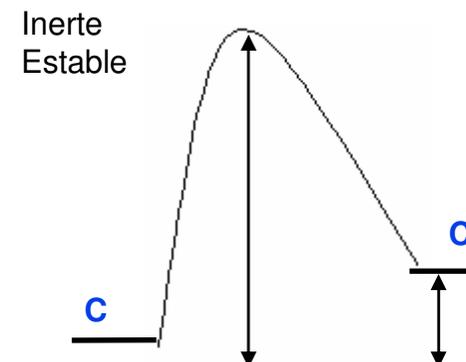
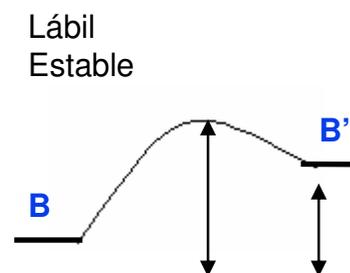
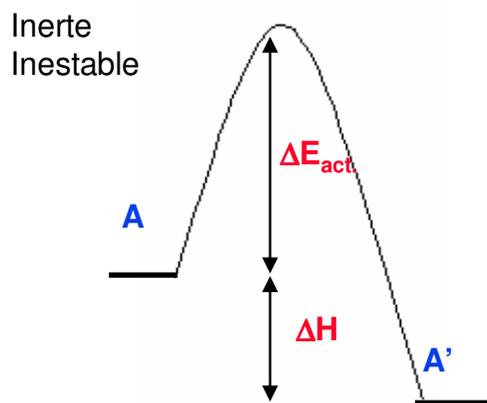
Lábil/inerte            cinéticos

Estable/inestable            termodinámicos

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 2.- Labilidad e inercia

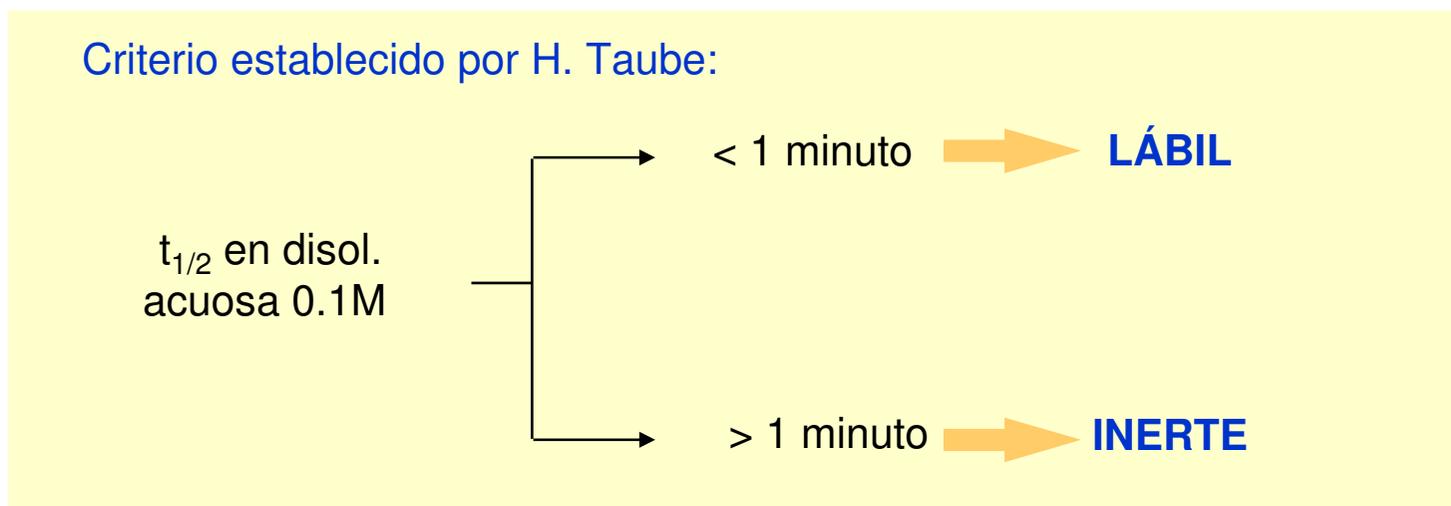
- Los cambios **cinéticos** se refieren siempre a modificaciones en la energía del complejo activado
- Los cambios **termodinámicos** se refieren a modificaciones de energía entre productos y reactivos.



## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 2.- Labilidad e inercia

-Compuestos lábiles o inertes: *Criterio de Taube*



-En general, los compuestos de la 1ª serie de transición son lábiles excepto Cr(III) y Co(III).

-Los compuestos de la 2ª serie de transición suelen ser inertes.

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 3.- Reacciones de sustitución de ligandos

-En una reacción de sustitución un ligando **Y** desplaza a un ligando **X** de la esfera de coordinación de un complejo.



**Y** = grupo entrante

**X** = grupo saliente

-La velocidad de reacción viene definida por la velocidad de desaparición del complejo inicial.

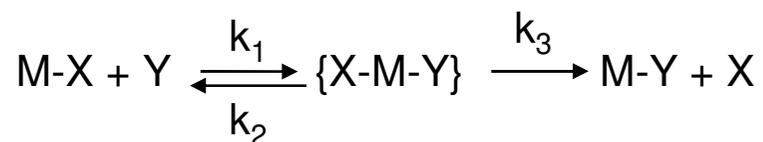
-Las reacciones que se producen con exceso de **Y**, se conocen como de 'pseudoprimer orden', dado que la concentración de **Y** viene englobada en la constante (constante observada,  $k_{\text{obs}}$ ).

$$\text{velocidad} = \frac{-d[\text{M-X}]}{dt} = k [\text{Y}][\text{M-X}] = k_{\text{obs}}[\text{M-X}]$$

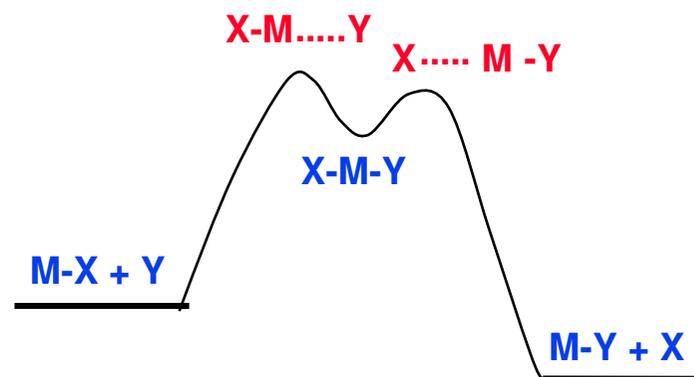
# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 4.- Tipos de mecanismos

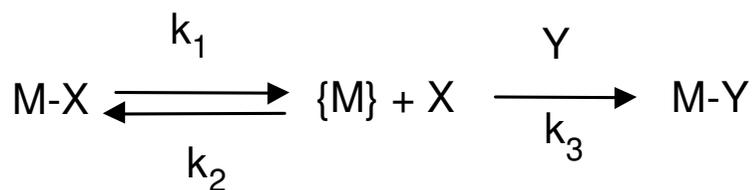
### Asociativo (A)



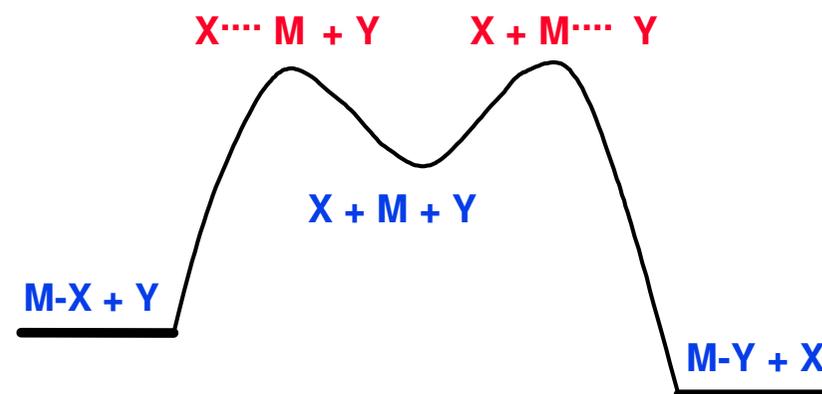
$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3 [\text{Y}]}{k_2 + k_3}$$



### Disociativo (D)



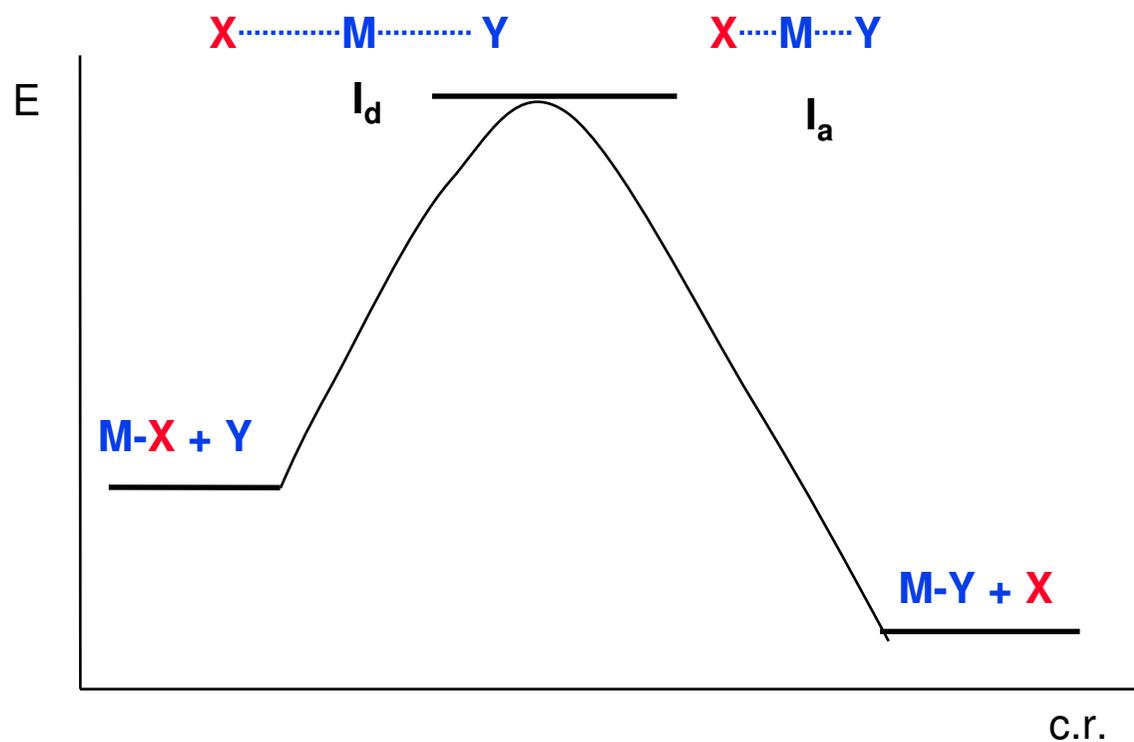
$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3 [\text{Y}]}{k_2 [\text{X}] + k_3 [\text{Y}]}$$



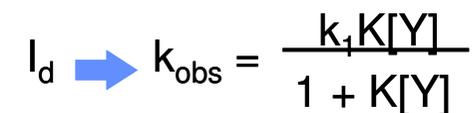
# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 4.- Tipos de mecanismos

-Reacciones de intercambio o concertadas:



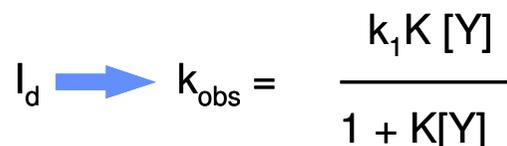
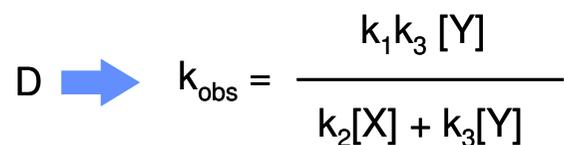
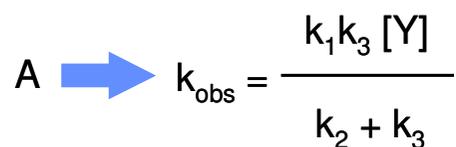
Intercambio (I)



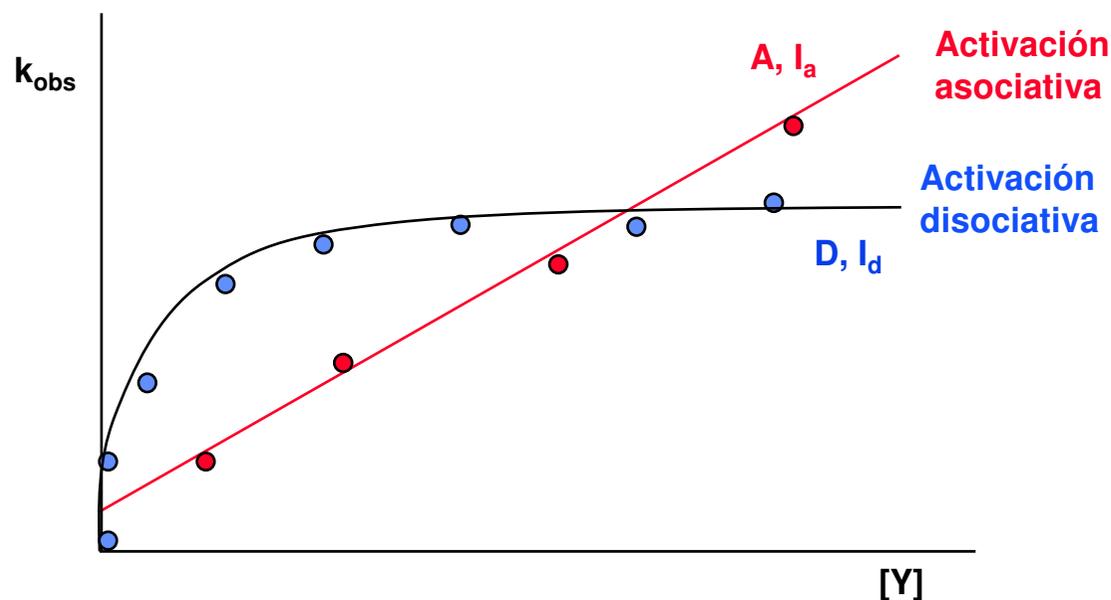
# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 4.- Tipos de mecanismos

-Según lo anterior, un análisis cinético permitiría la determinación del tipo de mecanismo

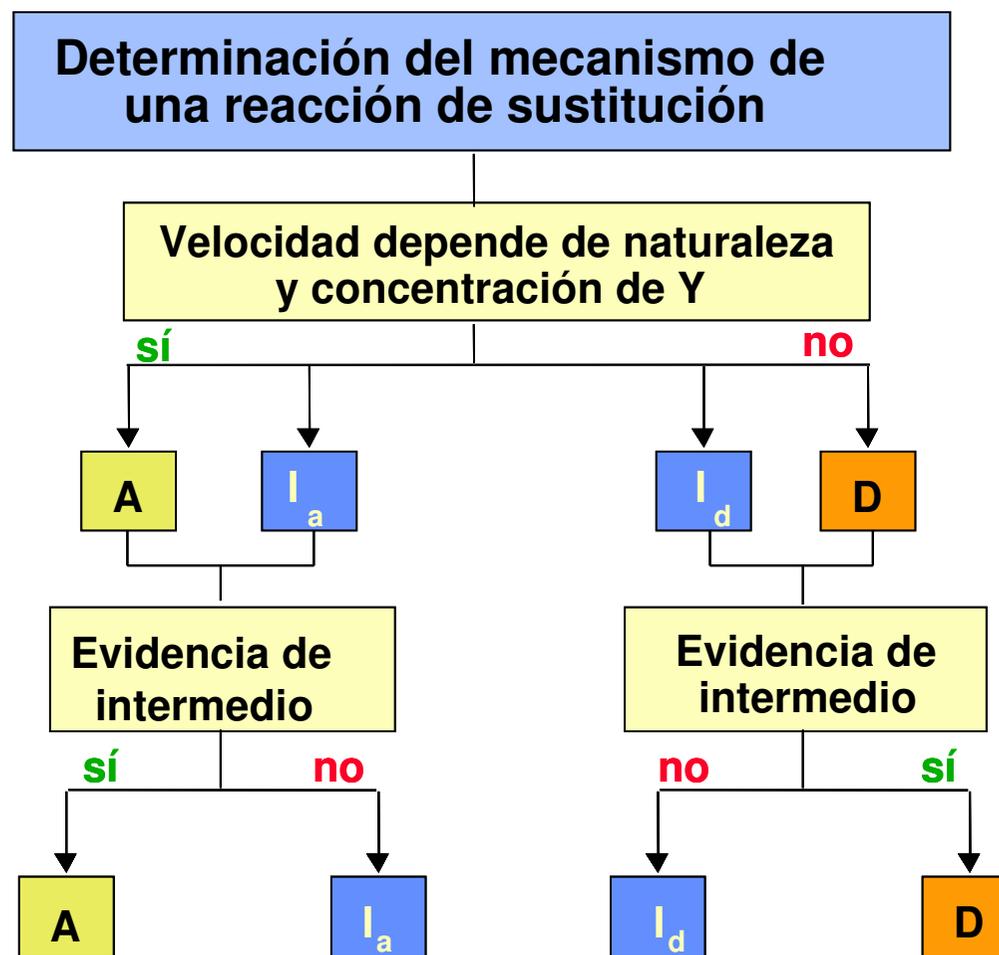


Son muy parecidas



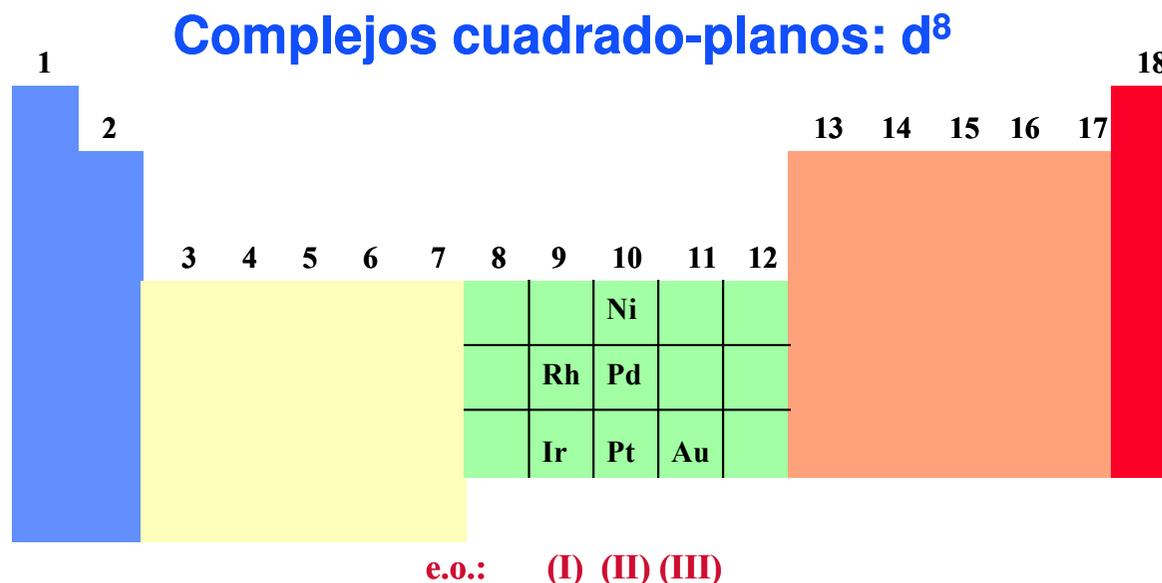
# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 4.- Tipos de mecanismos



# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 5.- Mecanismos de reacción en compuestos cuadrado planos



-Los mecanismos de sustitución normalmente se estudian en compuestos de Pt(II).

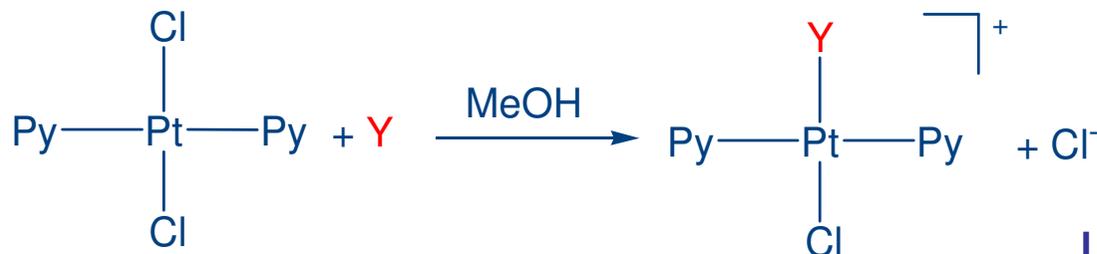
- son más estables que Rh(I) e Ir(I)
- Son siempre cuadrado planos (Ni(II) puede ser Td)
- Las velocidades de reacción son moderadas



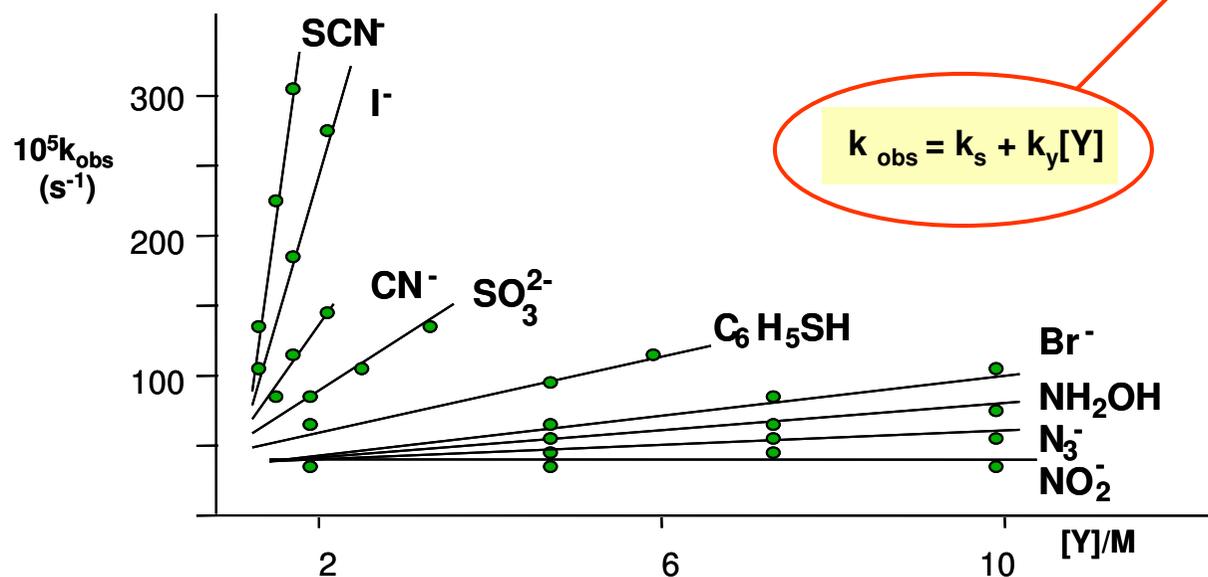
# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 5.- Mecanismos de reacción en compuestos cuadrado planos

-Sustitución en  $\text{trans-[PtCl}_2(\text{py})_2]$ :



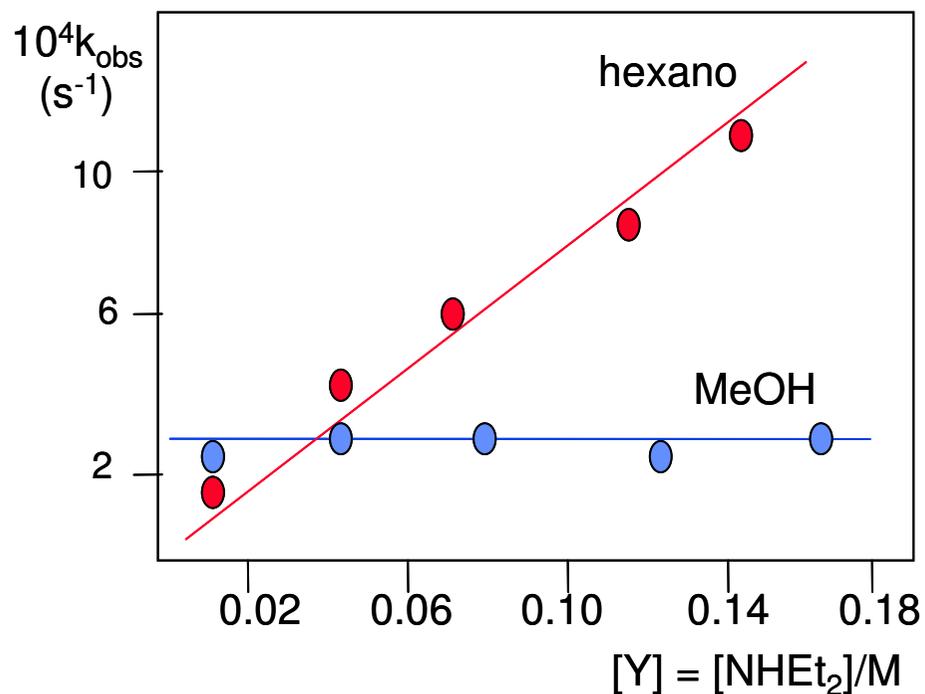
La velocidad tiene 2 términos



# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 5.- Mecanismos de reacción en compuestos cuadrado planos

-La velocidad es sensible a cambios en el disolvente:



$$k_{\text{obs}} = k_s + k_y[Y]$$

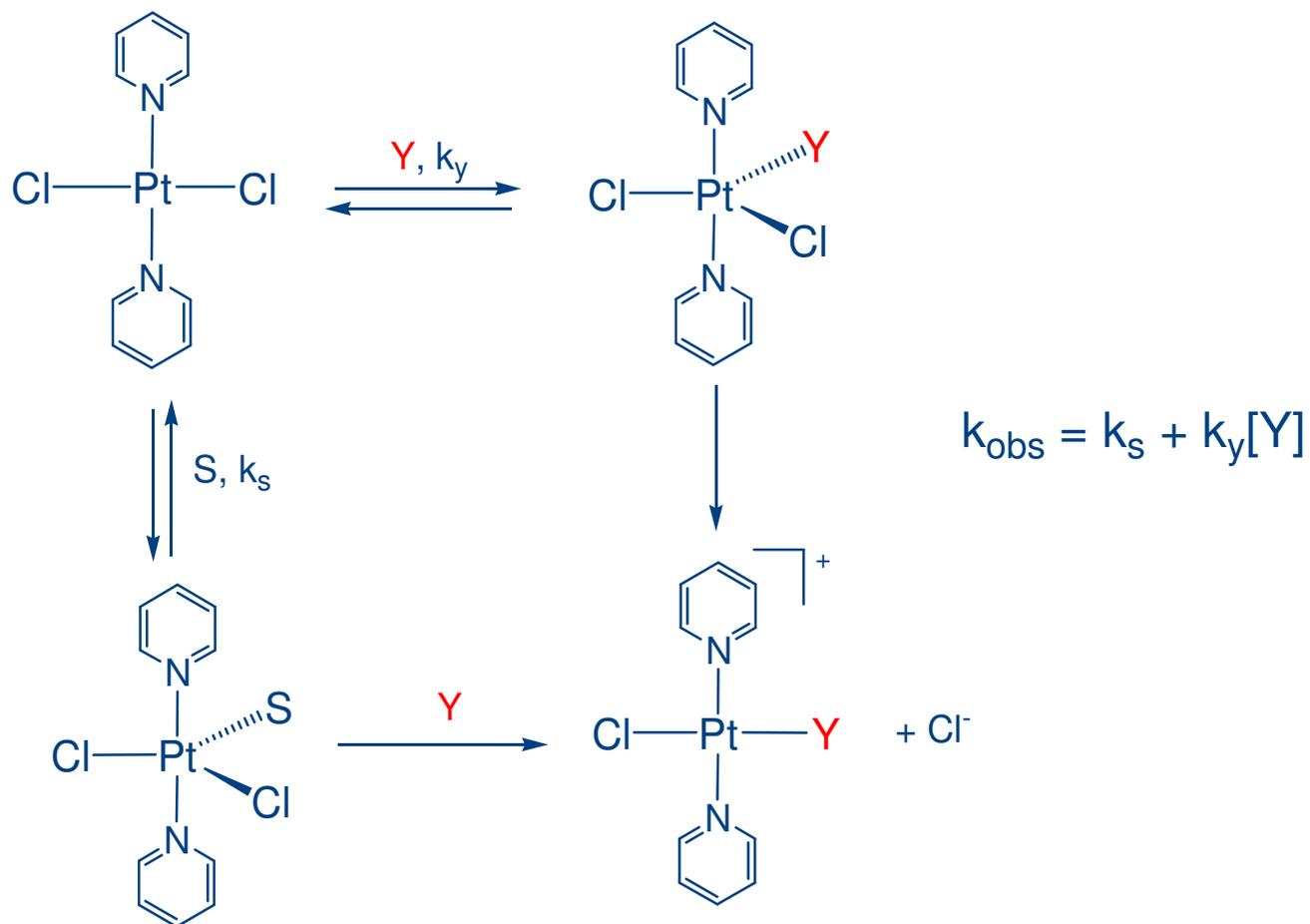
Disolvente coordinante  $\longrightarrow k_s \gg k_y$

Disolvente no coordinante  $\longrightarrow k_y \gg k_s$

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 5.- Mecanismos de reacción en compuestos cuadrado planos

-Los mecanismos  $k_s$  y  $k_y$  son los siguientes:



## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 5.- Mecanismos de reacción en compuestos cuadrado planos

-¿Cómo sabemos que el intermedio es bpt en lugar de pbc?

↳ La mayor parte de compuestos  $d^8$  pentacoordinados son bpt



Ru(0), Os(0), Rh(I), Ir(I), Ni(II) con I.C.= 5 son bpt

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 6.- Compuestos cuadrado planos: factores que afectan a la velocidad de reacción

Los factores que influyen en la velocidad son:

- a) Naturaleza del grupo entrante
- b) Naturaleza de los ligandos del complejo
  - ligandos *trans* al grupo saliente
  - Ligandos *cis* al grupo saliente
  - Efectos estéricos
- c) Naturaleza del ion metálico
- d) Naturaleza del grupo saliente

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 6.- Compuestos cuadrado planos: factores que afectan a la velocidad de reacción

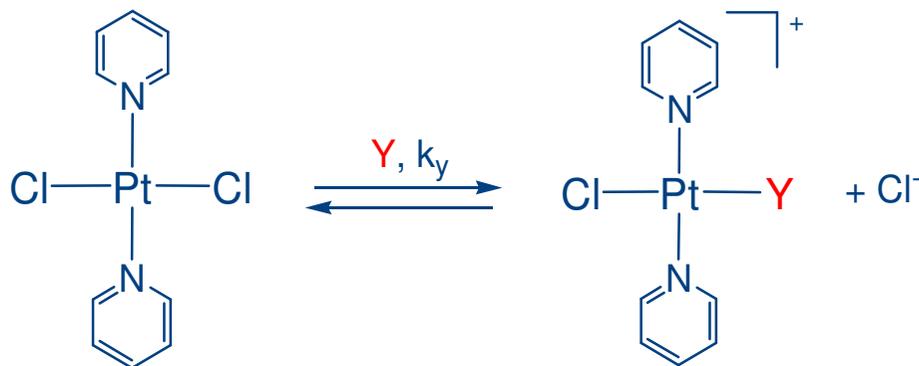
### 6.1 Naturaleza del grupo entrante: Nucleofilidad

-Todas las reacciones de sustitución asociativas dependen del grupo entrante

Carácter nucleofílico  $\longrightarrow$  capacidad para dar reacciones rápidas

Nucleofilidad  $\longrightarrow$  concepto cinético  
Basicidad  $\longrightarrow$  concepto termodinámico

-Para determinar la escala de nucleofilidad, se estudian reacciones de sustitución sobre *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]



# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 6.- Compuestos cuadrado planos: factores que afectan a la velocidad de reacción

### 6.1 Naturaleza del grupo entrante: Nucleofilidad

-Una de las escalas de nucleofilidad más utilizadas es la de Swain-Scott (compara  $k_s$  con  $k_y$ )



Nucleófilo	$n_{pt}$	$pK_a$
CH <sub>3</sub> OH	0.0	-1.7
F <sup>-</sup>	<2.2	3.45
Cl <sup>-</sup>	3.04	-5.7
NH <sub>3</sub>	3.07	9.25
piridina	3.19	5.23
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.22	3.37
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.58	4.74
Br <sup>-</sup>	4.18	-7.7
I <sup>-</sup>	5.46	-10.7
Ph <sub>3</sub> Sb	6.79	--
Ph <sub>3</sub> As	6.89	--
CN <sup>-</sup>	7.14	9.3
Ph <sub>3</sub> P	8.93	2.73

### Conclusiones:

- Nucleofilidad de los haluros  
I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> >> F<sup>-</sup>
- Bases con átomo dador del grupo 15  
fosfinas > arsinas > estibinas >> aminas
- La escala de nucleofilidad no se correlaciona con los valores de  $pK_a$

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 6.2 Influencia de otros ligandos: Efecto *trans*

- El *efecto trans* se conoce desde los tiempos de Werner
- Efecto trans: *efecto que produce un ligando coordinado sobre la velocidad de sustitución del ligando que ocupa la posición trans a él.*
- El efecto trans es un *efecto cinético*.

Serie del efecto trans (experimental, sustitución sobre compuestos de Pt(II)):

**olefinas ~CO ~ CN<sup>-</sup> > fosfinas ~ arsinas ~H<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub><sup>-</sup> ~S=C(NH<sub>2</sub>) > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > SCN<sup>-</sup> ~I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup>  
> Cl<sup>-</sup> > H<sub>2</sub>O ~ OH<sup>-</sup> ~ NH<sub>3</sub> ~aminas**

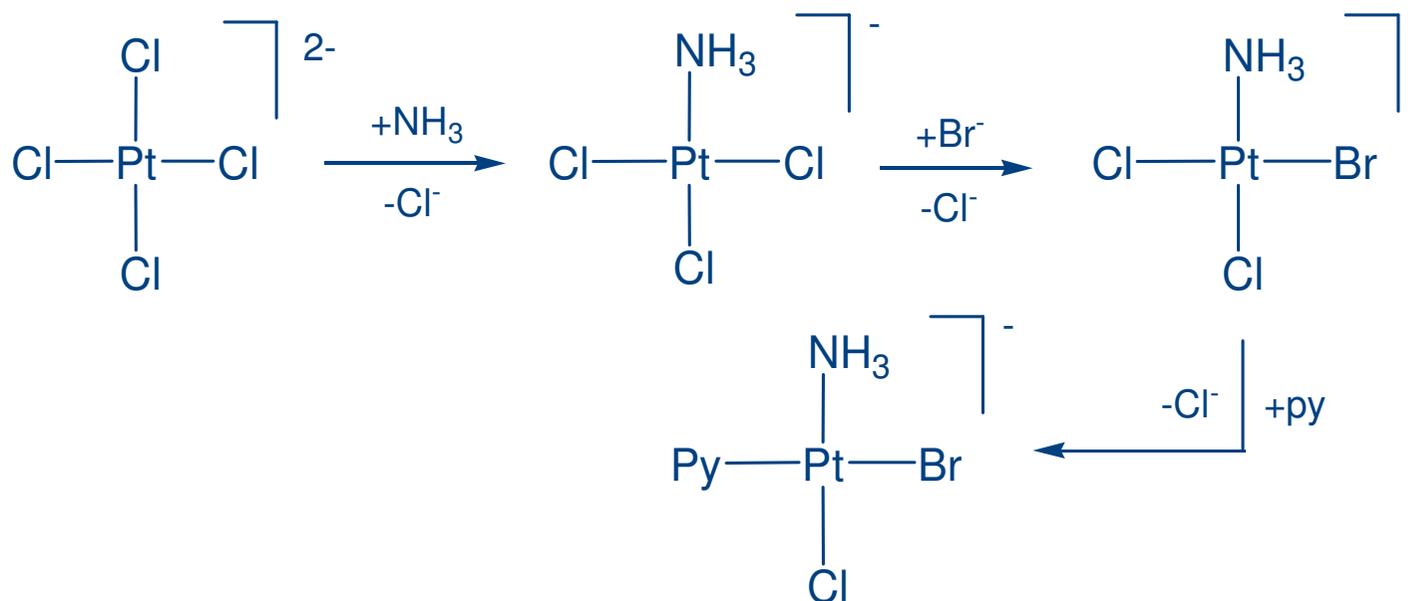
## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 6.2 Influencia de otros ligandos: Efecto *trans*

-El conocimiento de la serie del efecto *trans* nos ayuda a diseñar estrategias de síntesis

Ejemplo: Obtención de los tres isómeros de bromocloroamminapiridinaplatino(II):

Efecto *trans*:  $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 \approx \text{aminas}$



**Cuestión:** Obtener los otros 2 isómeros del complejo bromocloroamminapiridinaplatino(II) a partir de tetracloroplatinato(II).

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 6.2 Influencia de otros ligandos: Efecto *trans*

-Algunos ligandos provocan un efecto *desestabilizador* sobre el grupo *trans*.



-La influencia *trans* tiene repercusión sobre parámetros termodinámicos: distancia de enlace M-L o frecuencia de vibración.

Serie de influencia *trans*:

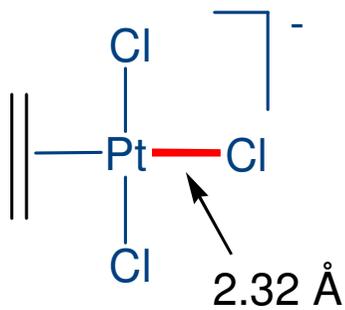
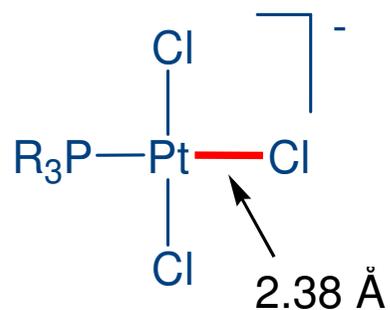


# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 6.2 Influencia de otros ligandos: Efecto *trans*

-El efecto y la influencia *trans* no tienen relación.

Por ejemplo:



Efecto *trans*:

olefina > PR<sub>3</sub>

Influencia *trans*:

PR<sub>3</sub> > olefina

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 6.2 Influencia de otros ligandos: Efecto *trans*

-Justificación de efecto e influencia *trans*: Langford y Gray

**Efecto *trans*  
(cinético)**



**energía  
complejo activado**

**Influencia *trans*  
(termodinámico)**



**energía  
reactivos y productos**

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 6.2 Influencia de otros ligandos: Efecto *trans*

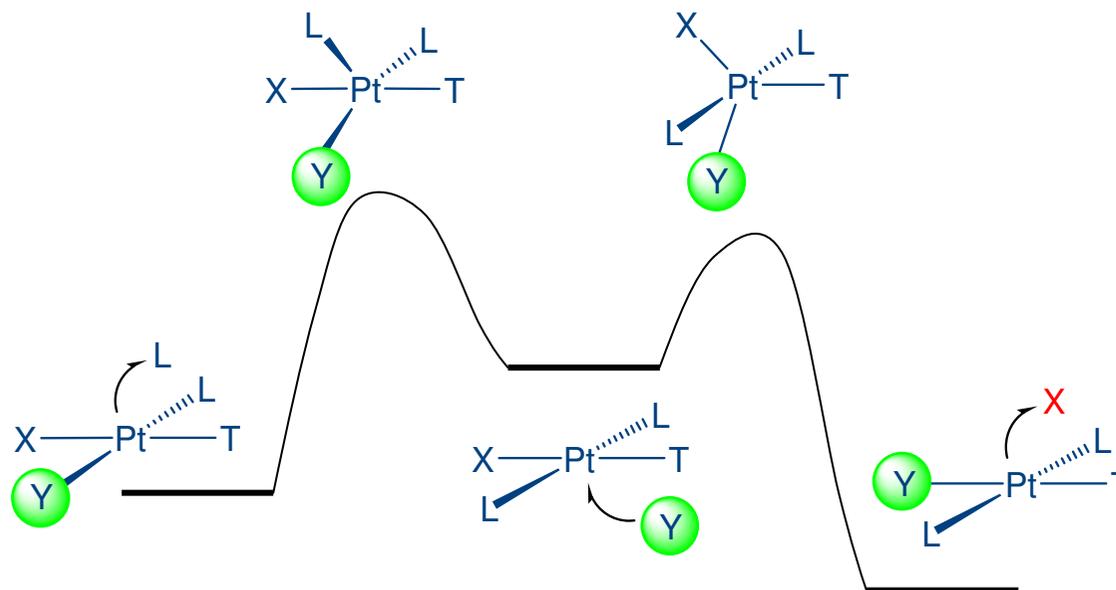
-Justificación de efecto e influencia *trans*: Langford y Gray

**Efecto *trans*  
(cinético)**



**energía  
complejo activado**

-Si un ligando T facilita la sustitución del su grupo en *trans*, estará estabilizando el complejo activado bpt



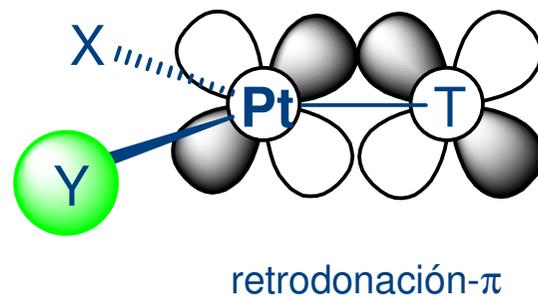
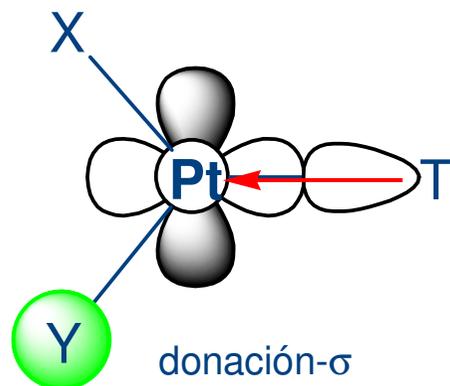
# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 6.2 Influencia de otros ligandos: Efecto *trans*

-Mayor efecto trans  $\longrightarrow$  mejor solapamiento de orbitales en TS bpt.

-El TS tiene gran densidad de carga  $\longrightarrow$  estabilizado por ligandos aceptores- $\pi$

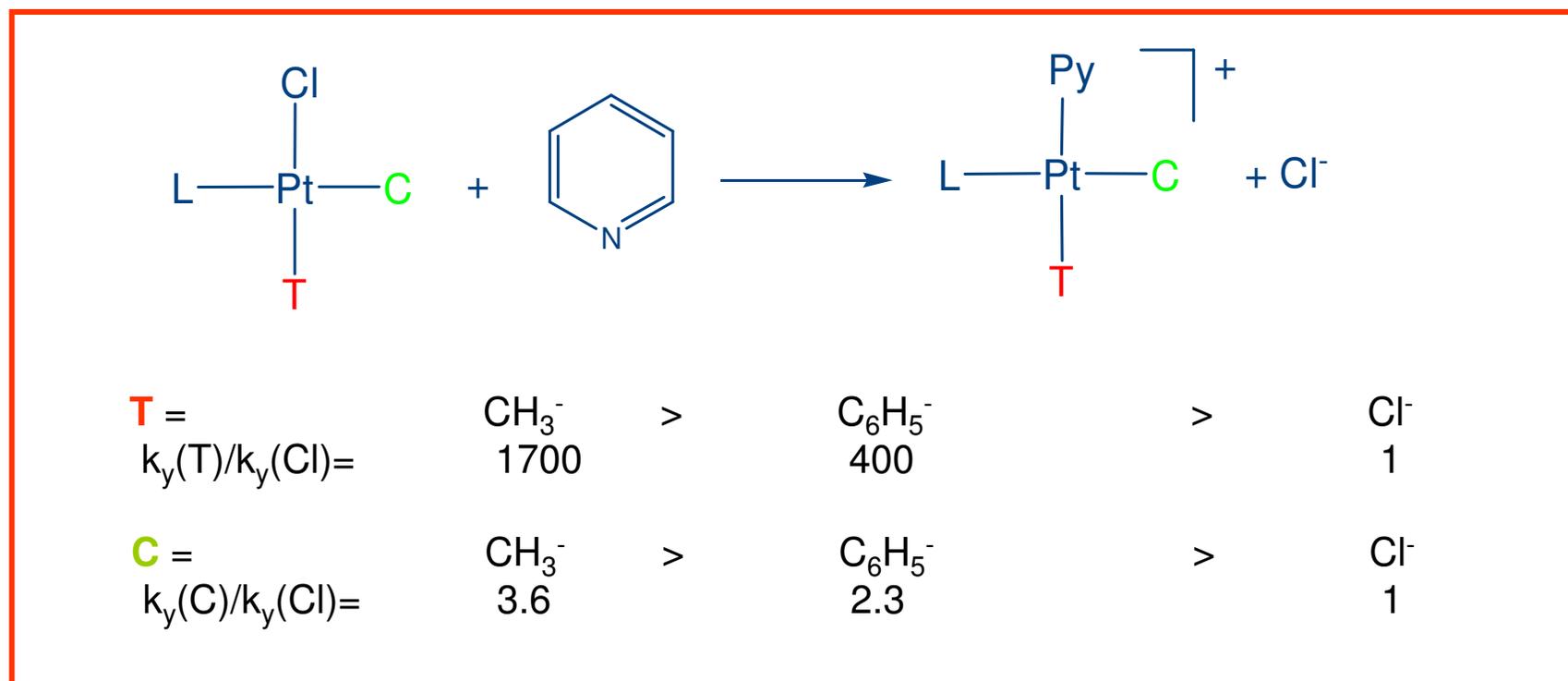
  
CN<sup>-</sup>, CO



## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

-La capacidad de algunos ligandos para labilizar la posición *cis*, es la misma que la *trans*

-Comparación efecto *trans*/efecto *cis*:



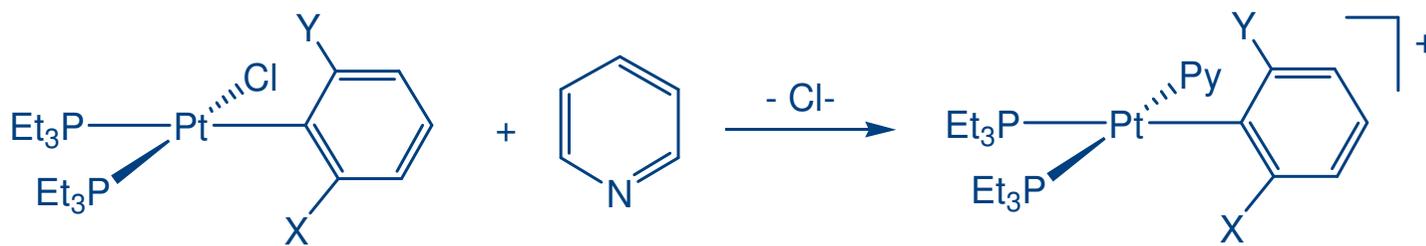
En general, el efecto *cis* queda enmascarado por el *trans*

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 6.3.- Influencia de otros ligandos: efectos estéricos

-Los estudios sobre parámetros estéricos proporcionan evidencias sobre mecanismos A y D.

-Por ejemplo: influencia de ligandos en el complejo



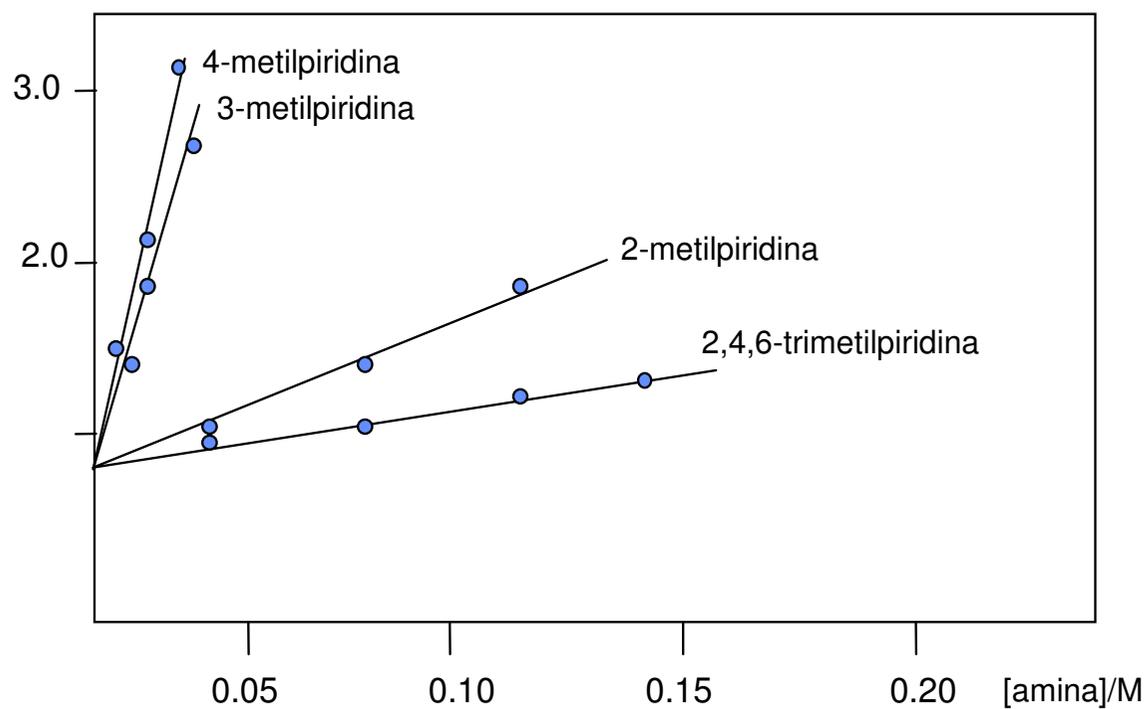
<u>X</u>	<u>Y</u>	<u><math>k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})</math></u>
H	H	$8.0 \cdot 10^{-2}$
$\text{CH}_3$	H	$2.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-6}$

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 6.3.- Influencia de otros ligandos: efectos estéricos

-Los estudios sobre parámetros estéricos proporcionan evidencias sobre mecanismos A y D.

-Influencia de grupo entrante

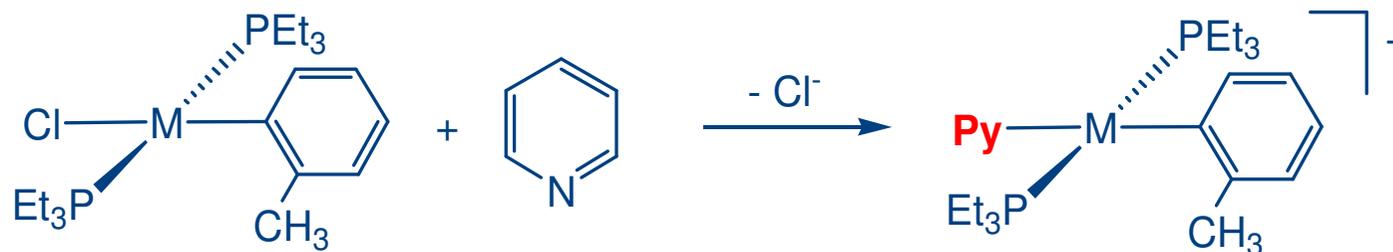


## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 6.4.- Influencia del ion central

-Los iones que tengan más tendencia a dar complejos bpt, reaccionarán más rápidamente

-Por ejemplo:



**M= Ni**

**$k_y = 33 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$**

**M= Pd**

**$k_y = 0.58 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$**

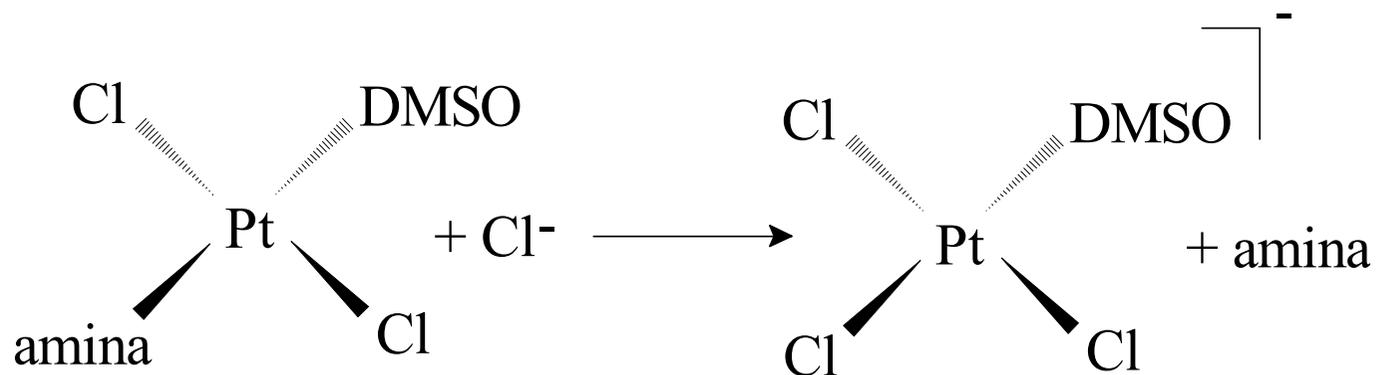
**M= Pt**

**$k_y = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$**

Tendencia a dar bpt: Ni > Pd > Pt

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 6.5.- Influencia del grupo saliente



$$k_{\text{obs}} = k_s + k_Y[\text{Y}]$$

Se ha demostrado empíricamente que el valor de la  $k_s$  depende de la naturaleza del grupo saliente:

**↑basicidad ↓sustitución**

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 7.- Reacciones de sustitución en compuestos octaédricos

- La mayoría de los complejos son  $O_h$   $\longrightarrow$  existen muchos tipos de mecanismos
- Se da una mayor tendencia a mecanismos de tipo  $D$  o  $I_d$ .
- Los mecanismos normalmente se estudian en compuestos de  $Co(III)$ .

Tipos de reacción estudiadas:

a) Sustitución de disolvente coordinado



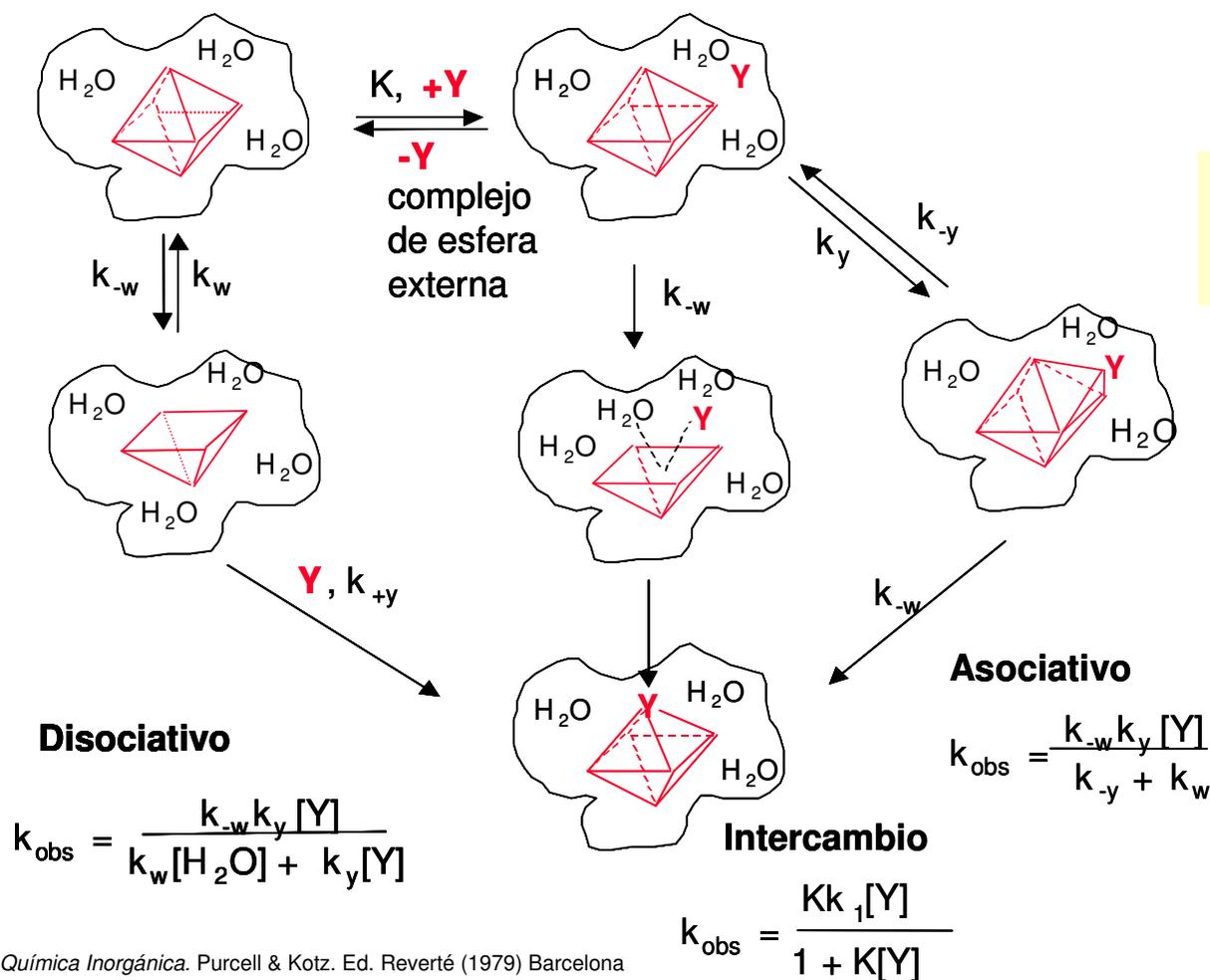
B) Reacciones de solvólisis



# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 7.1.- Reacciones de sustitución de agua coordinada

-El mecanismo más aceptado es el de Manfred Eigen → supone al complejo rodeado por una caja de disolvente



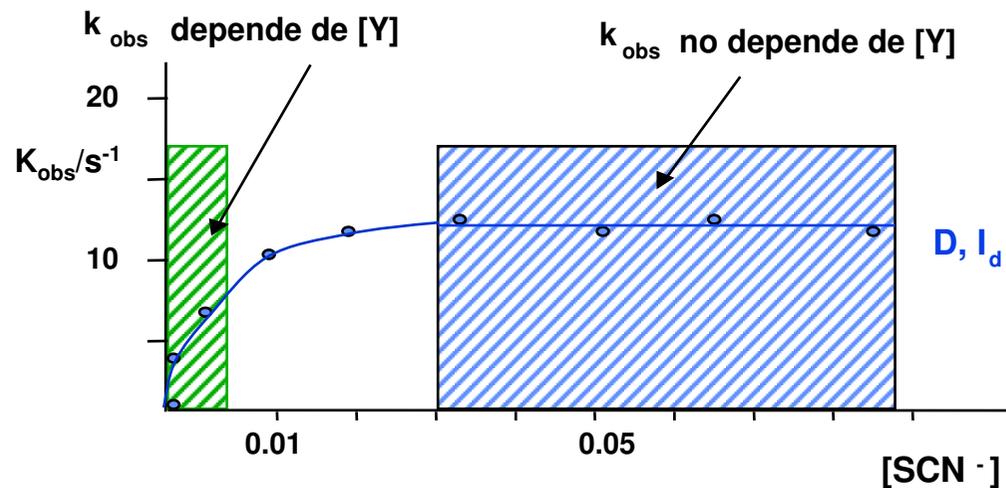
# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 7.1.- Reacciones de sustitución de agua coordinada

-La mayoría de las sustituciones transcurren por un mecanismo  $I_d$

Evidencias experimentales:

- La velocidad de reacción depende del ion metálico (la energía de enlace  $M-H_2O$  también es sensible al cambio de  $M$ )
- Las velocidades son independientes de la concentración y naturaleza del ligando entrante



$$k_{obs} = \frac{Kk_1 [Y]}{1 + K[Y]}$$

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 7.1.- Reacciones de sustitución de agua coordinada

-La mayoría de las sustituciones transcurren por un mecanismo  $I_d$

Evidencias experimentales:

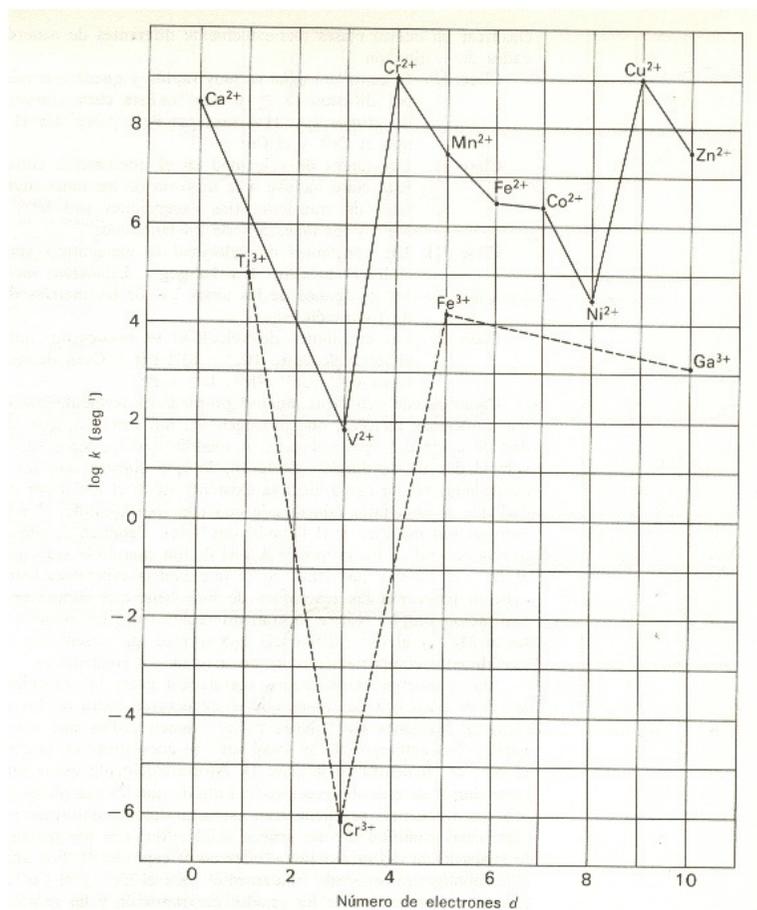
- a) La velocidad de reacción depende del ion metálico (la energía de enlace  $M-H_2O$  también es sensible al cambio de  $M$ )
- b) Las velocidades son independientes de la concentración y naturaleza del ligando entrante
- c) La velocidad depende de la ocupación de orbitales  $d$  del metal

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 7.1.- Reacciones de sustitución de agua coordinada

Dependencia de la velocidad con la ocupación  $d$ :

-Compuestos que dan Jahn-Teller dan reacciones rápidas [Cu(II) y Cr(II)]



# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

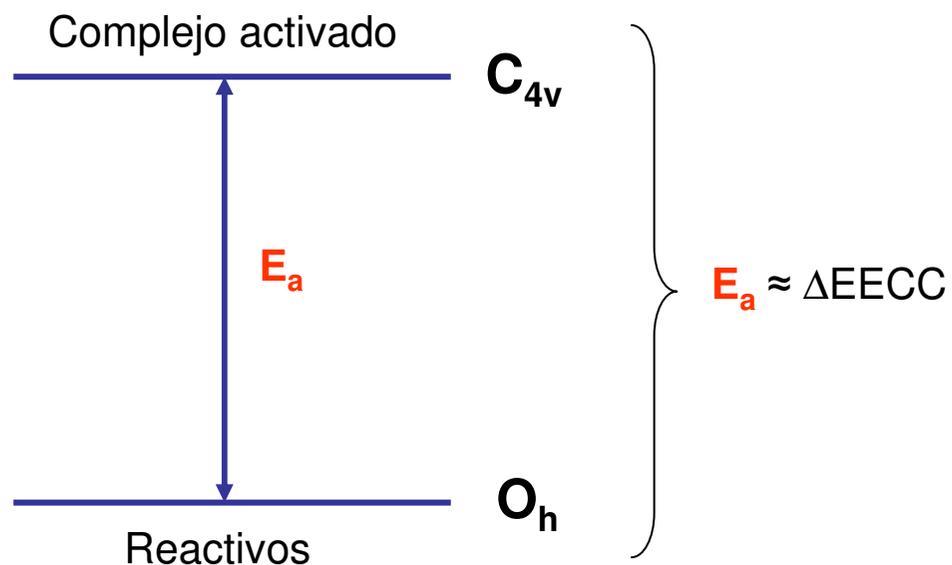
## 7.1.- Reacciones de sustitución de agua coordinada

Dependencia de la velocidad con la ocupación  $d$ :

Compuestos que no dan Jahn-Teller: Comparación de la EECC



Ideas establecidas por Basolo y Pearson

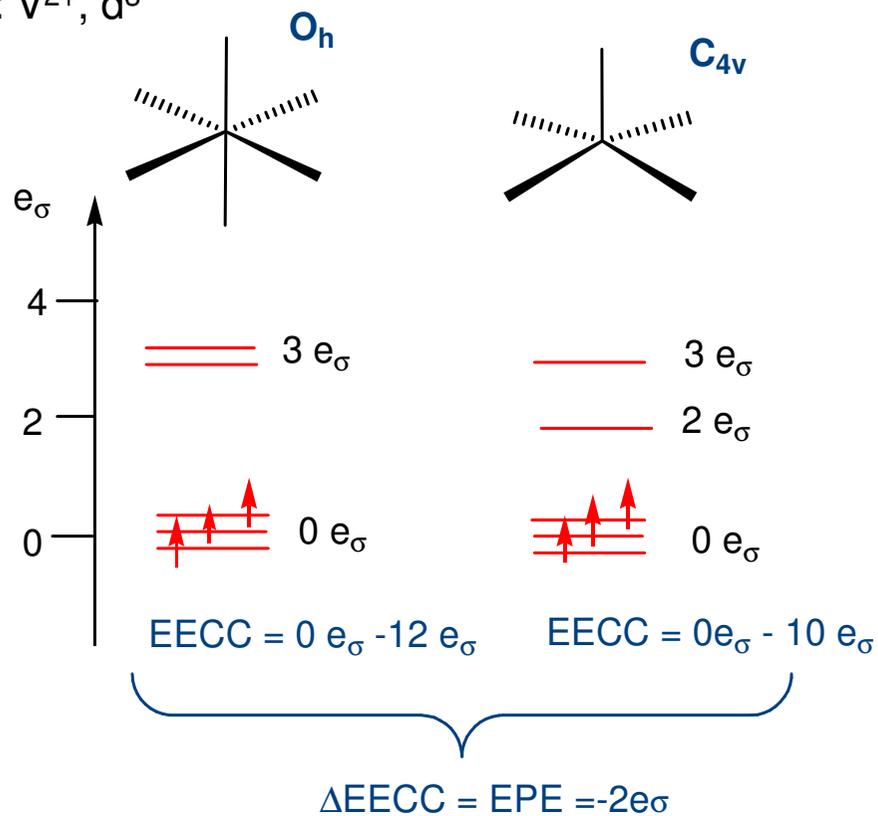


# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 7.2.- Efectos de ocupación orbital en sustituciones de compuestos $O_h$

Si la energía de preferencia estructural (EPE) es baja  $\longrightarrow$  complejo lábil  
(EPE) alta  $\longrightarrow$  complejo inerte

Por ejemplo:  $V^{2+}$ ,  $d^3$

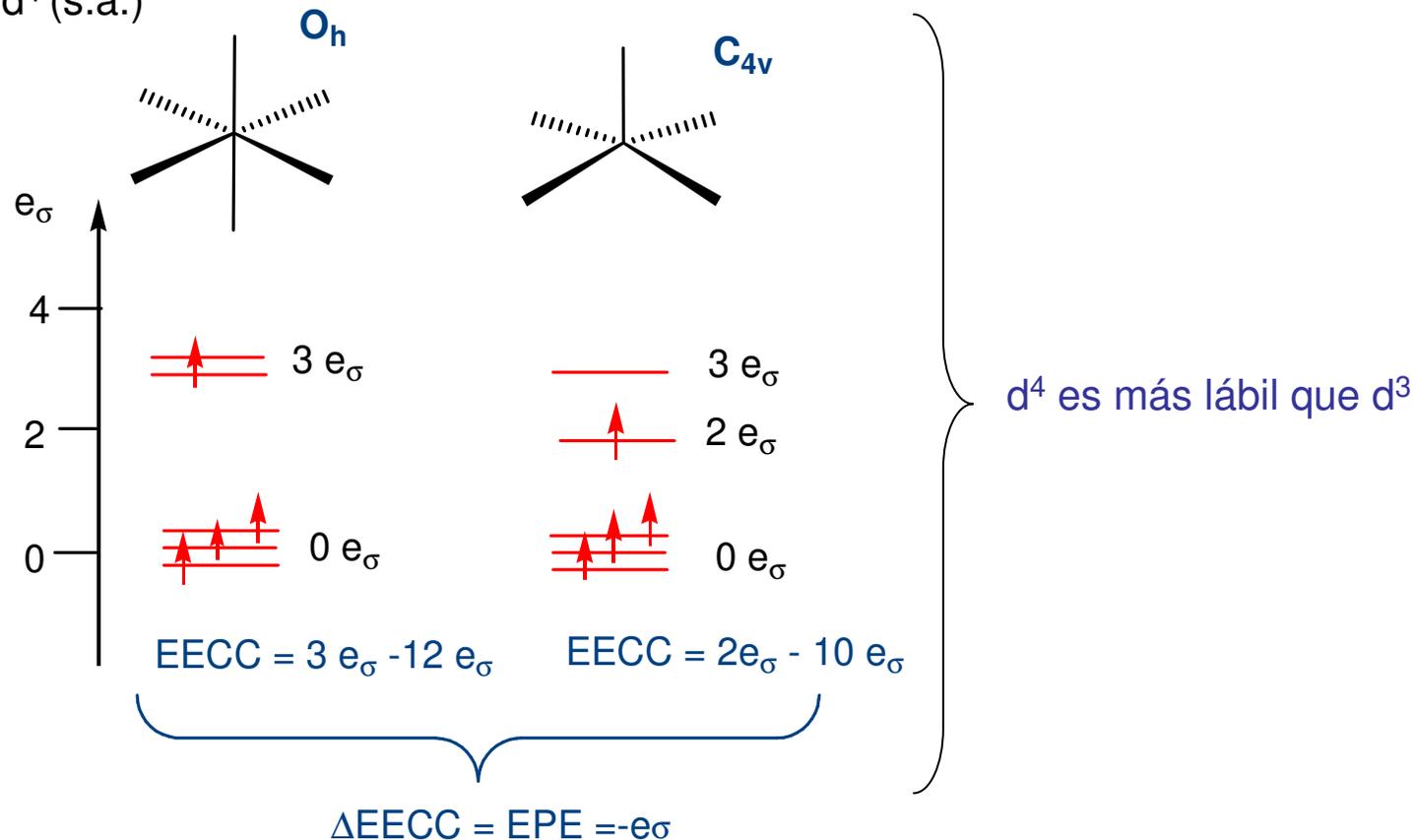


# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 7.2.- Efectos de ocupación orbital en sustituciones de compuestos $O_h$

Si la energía de preferencia estructural (EPE) es baja  $\longrightarrow$  complejo lábil  
 (EPE) alta  $\longrightarrow$  complejo inerte

Por ejemplo:  $d^4$  (s.a.)

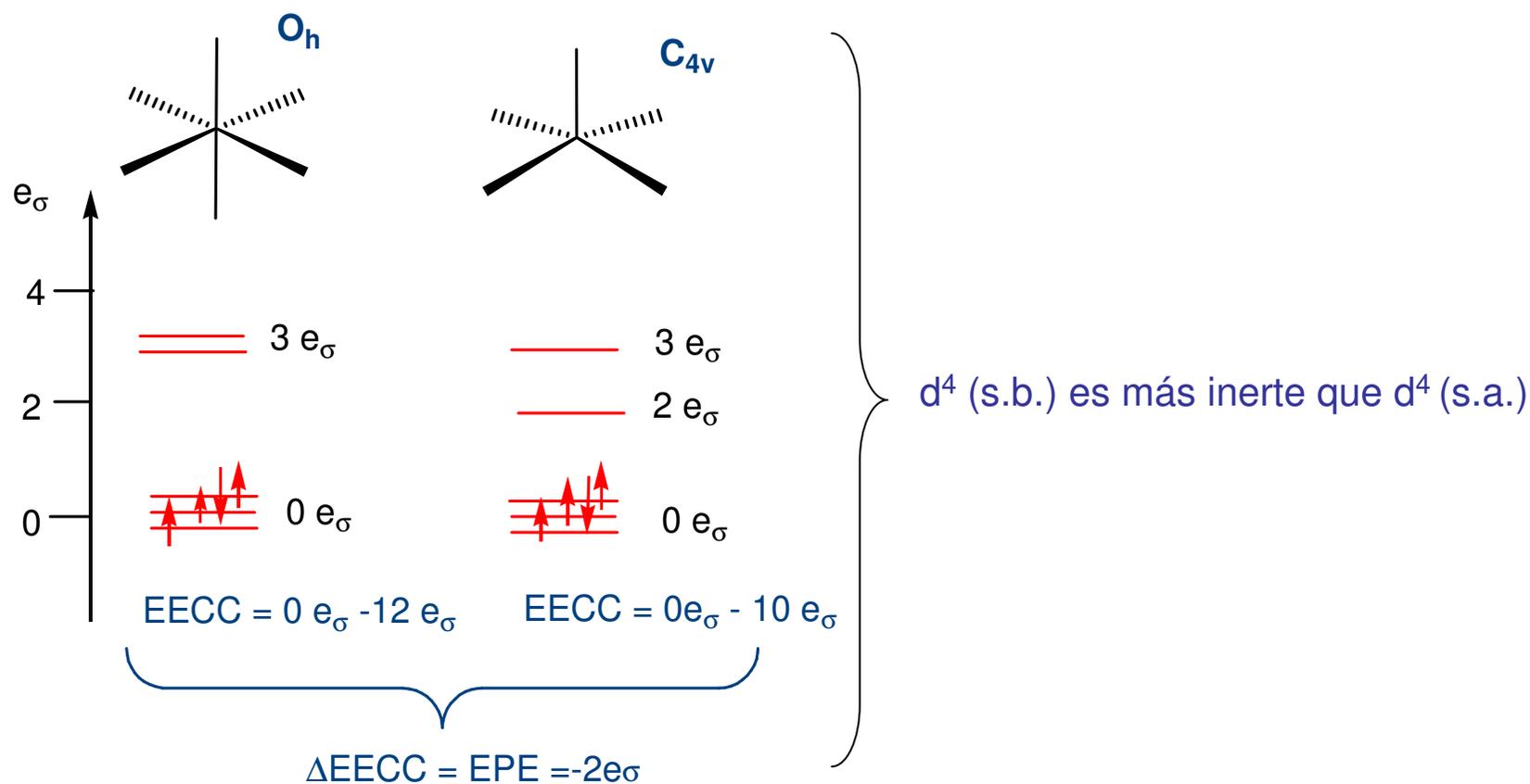


# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 7.2.- Efectos de ocupación orbital en sustituciones de compuestos $O_h$

-En configuraciones de espín-bajo:

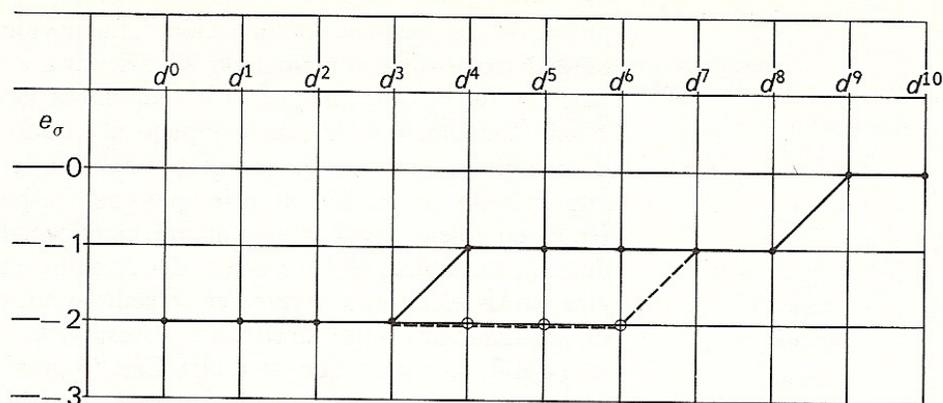
Por ejemplo,  $d^4$  (s.b.)



# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

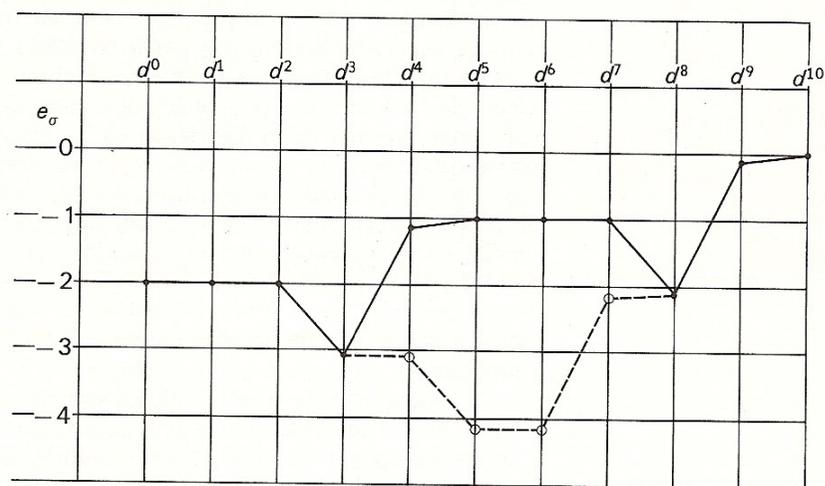
## 7.2.- Efectos de ocupación orbital en sustituciones de compuestos $O_h$

Podemos representar el valor de la EPE en función de la configuración:



TS =  $C_{4v}$

A.  $E(\text{octaedro}) - E(\text{pirámide cuadrada})$  (— = spin alto; - - - = spin bajo).



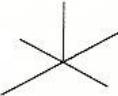
TS =  $D_{3h}$

B.  $E(\text{octaedro}) - E(\text{bipirámide trigonal})$  (— = spin alto; - - - = spin bajo).

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 7.2.- Efectos de ocupación orbital en sustituciones de compuestos $O_h$

-Si establecemos como criterio que es  $e_g$  pequeño, podemos construir la siguiente tabla

Configuración electrónica $d$	Reacción por activación disociativa	
	Producto intermedio CP	Producto intermedio BPT
		
$d^0$	$C_{4v}$ inerte	$D_{3h}$ inerte
$d^1$	inerte	inerte
$d^2$	inerte	inerte
$d^3$	inerte	inerte
$d^4$ spin bajo	inerte	inerte
spin alto	lábil	lábil
$d^5$ spin bajo	inerte	inerte
spin alto	lábil	lábil
$d^6$ spin bajo	inerte	inerte
spin alto	lábil	lábil
$d^7$ spin bajo	lábil	inerte
spin alto	lábil	lábil
$d^8$	lábil	inerte
$d^9$	lábil	lábil
$d^{10}$	lábil	lábil

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 7.2.- Efectos de ocupación orbital en sustituciones de compuestos $O_h$

De la anterior tabla, se observa que:

- Un ion como  $[V(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $d^3$ , debe ser inerte desde el punto de vista de las sustituciones.
- Salvo para los compuestos  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ), todos los iones  $M^{2+}$   $d^4$ - $d^{10}$  son lábiles para cualquiera de los caminos de reacción posibles (pbc, bpt). En el caso del  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ), se prevé que sea lábil por el camino de pbc, pero inerte por bpt.
- Para los compuestos de s.a., el orden de labilidad es el siguiente:



La velocidad de  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Co^{2+}$  debería ser parecida, pero disminuye a lo largo de la serie



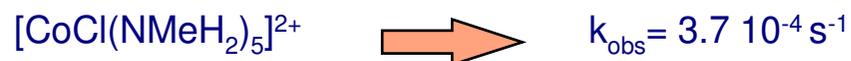
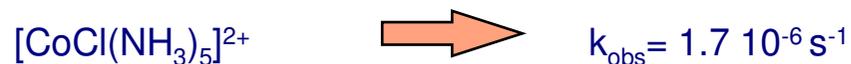
Aumento de la carga efectiva

- Los complejos de s.b. de configuraciones  $d^4$ ,  $d^5$  y  $d^6$  son inertes según mecanismos pbc y bpt.

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 7.3.- Efectos de la congestión estérica

-Los complejos con más congestión estérica estabilizan los intermedios bpt:



---

(Aunque la mayoría de las reacciones de sustitución sobre compuestos  $\text{O}_h$  suelen ser  $\text{I}_d$ , existen evidencias de mecanismos de tipo A e  $\text{I}_a$ . Todo lo anterior se refiere a los aspectos más generales de reactividad de compuestos con esta geometría)

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 8.- Reacciones de solvólisis o hidrólisis

-Son reacciones de incorporación de moléculas de disolvente a la esfera de coordinación (inversas a la anación):



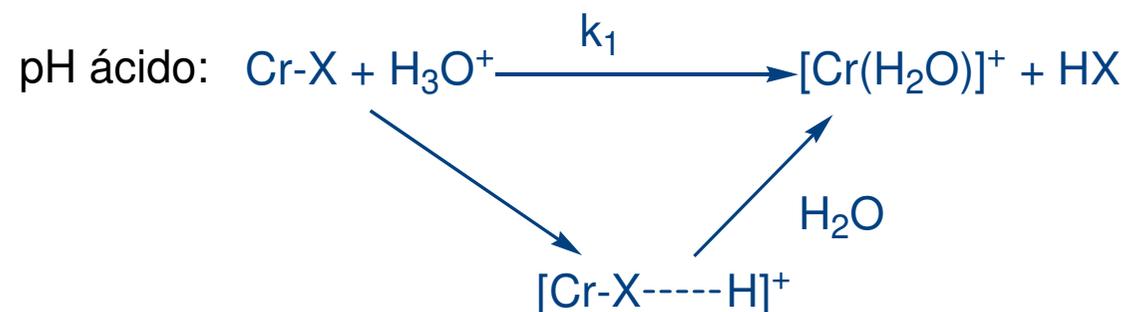
-Hidrólisis y anación deben atravesar la misma coordenada de reacción (*reversibilidad microscópica*)

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 8.- Reacciones de solvólisis o hidrólisis

### -Catálisis ácida:

-Suele producirse por protonación del grupo saliente:



(los grupos con p.e. son más sensibles a la hidrólisis ácida)

X	pH neutro	pH ácido
$\text{N}_3^-$	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$9.3 \cdot 10^{-7}$
$\text{F}^-$	$6.2 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$
$\text{CN}^-$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$

$\text{NH}_3$

k

=

k

—————>

¿Por qué no depende del medio?

**Tabla:** Velocidades de hidrólisis ( $\text{s}^{-1}$ ) del compuesto  $[\text{CrX}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+}$  en función del ligando X

## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 8.- Reacciones de solvólisis o hidrólisis

#### -Catálisis ácida:

-Existen compuestos de  $\text{NH}_3$  que dan hidrólisis ácida



## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 8.- Reacciones de solvólisis o hidrólisis

#### -Hidrólisis básica:

-Suele ser más rápida que la hidrólisis ácida.

-El OH aparece como grupo entrante



$$\frac{-d[\text{MXL}_5]}{dt} = k[\text{MXL}_5] [\text{OH}^-]$$



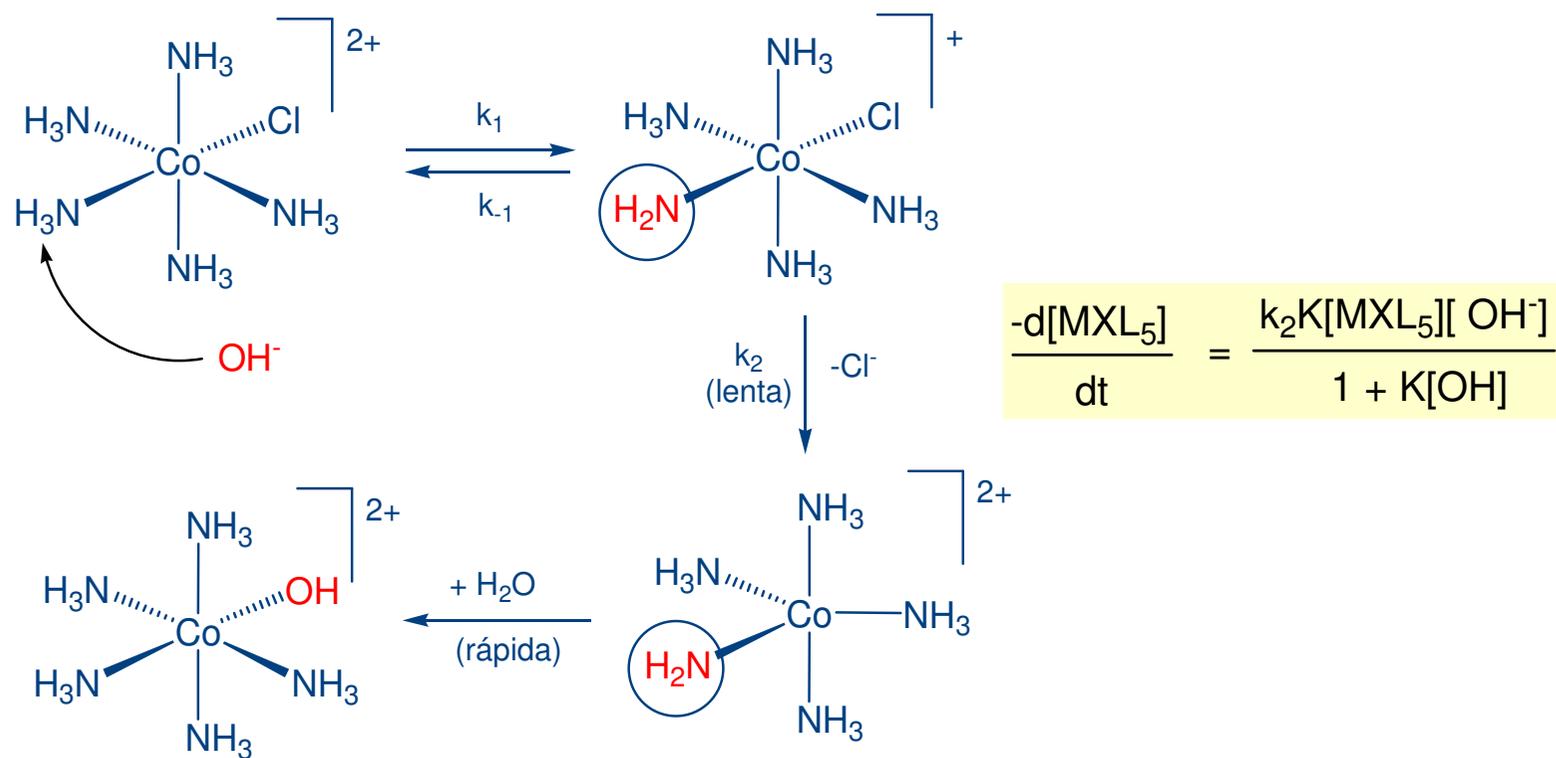
sugiere un mecanismo asociativo

En realidad, la reacción transcurre por un mecanismo disociativo

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 8.- Reacciones de solvólisis o hidrólisis

-Hidrólisis básica:



En realidad, la reacción transcurre por un mecanismo disociativo

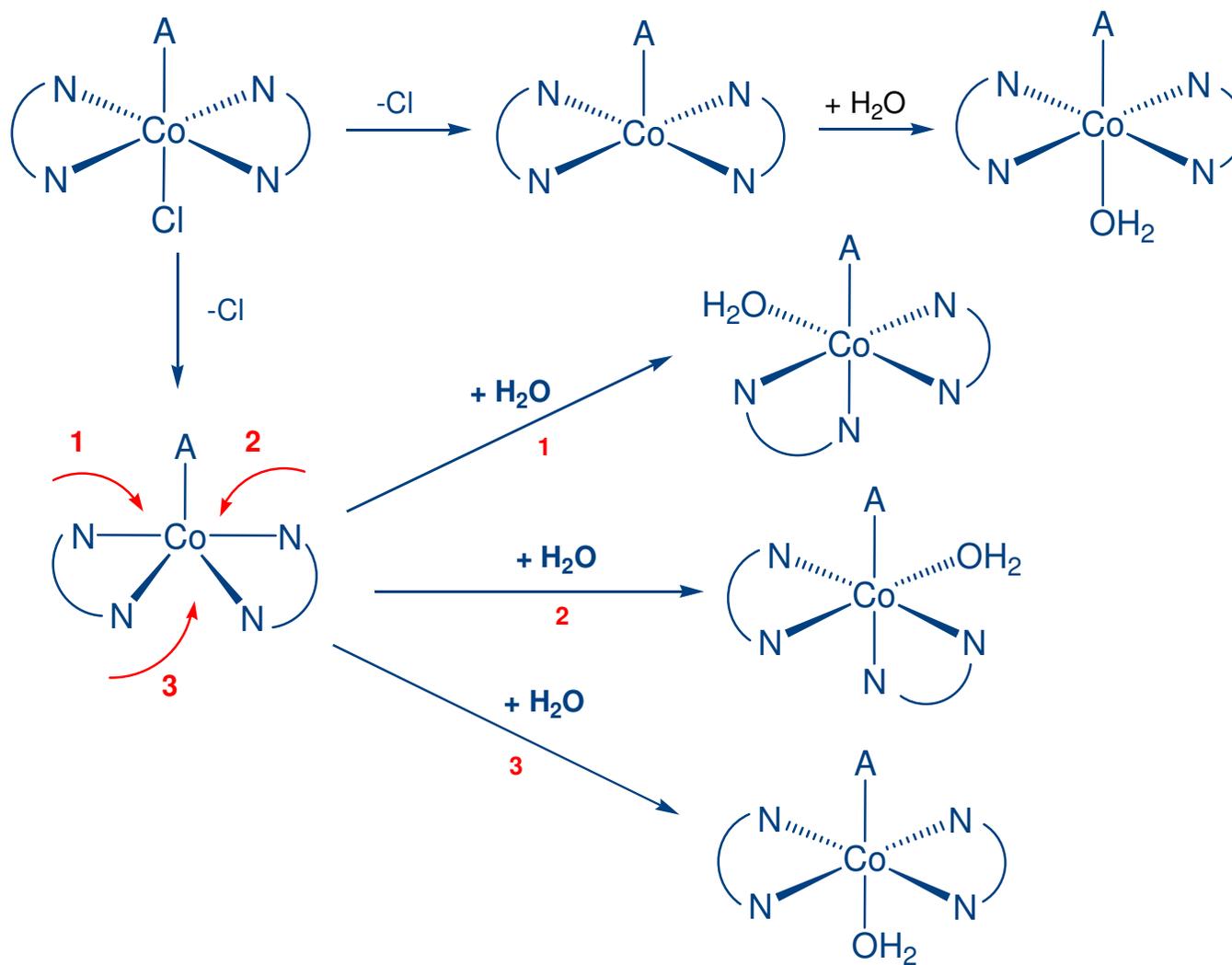
## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 8.- Reacciones de solvólisis o hidrólisis

- La estereoquímica no responde a un comportamiento generalizado
- La configuración de los productos depende del intermedio de reacción (bpt, pbc)
- La estereoquímica suele estudiarse con complejos con ligandos quelato

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 8.- Reacciones de solvólisis o hidrólisis



## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 9.- Reacciones redox

-Suelen ser de tipo bimolecular (oxidante + reductor)

-Clasificación según Taube:

- a) **Mecanismo de esfera interna**: transferencia electrónica a través de ligandos puente.
- b) **Mecanismo de esfera externa**: transferencia a través de contacto entre dos complejos

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

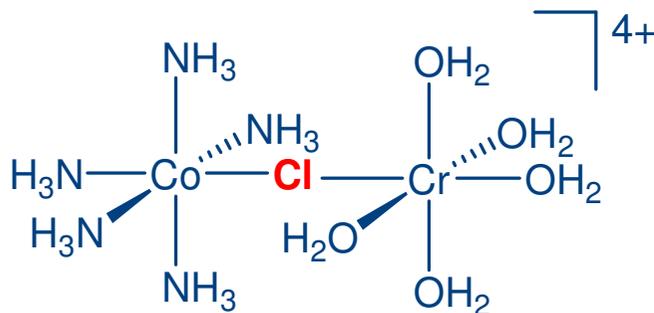
## 9.- Reacciones redox

### A) Mecanismo de esfera interna

- Se confirmó por primera vez para la reducción de  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  con  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- La adición de  $^{36}\text{Cl}^-$  al medio no incorpora este isótopo al Cr(III)
- La reacción es más rápida que las reacciones de sustitución de Cl en compuestos de Co(III)



Se forma el intermedio:



## Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

### 9.- Reacciones redox

#### A) Mecanismo de esfera interna

- Se confirmó por primera vez para la reducción de  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  con  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- La adición de  $^{36}\text{Cl}^-$  al medio no incorpora este isótopo al Cr(III)
- La reacción es más rápida que las reacciones de sustitución de Cl en compuestos de Cr(III)



Para que se de este tipo de reacción:

- a) tiene que haber algún ligando que pueda actuar como puente
- b) un ligando de uno de los reactivos debe ser lábil

# Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

## 9.- Reacciones redox

### B) Mecanismo de esfera externa

-Suele darse entre dos compuestos inertes:

