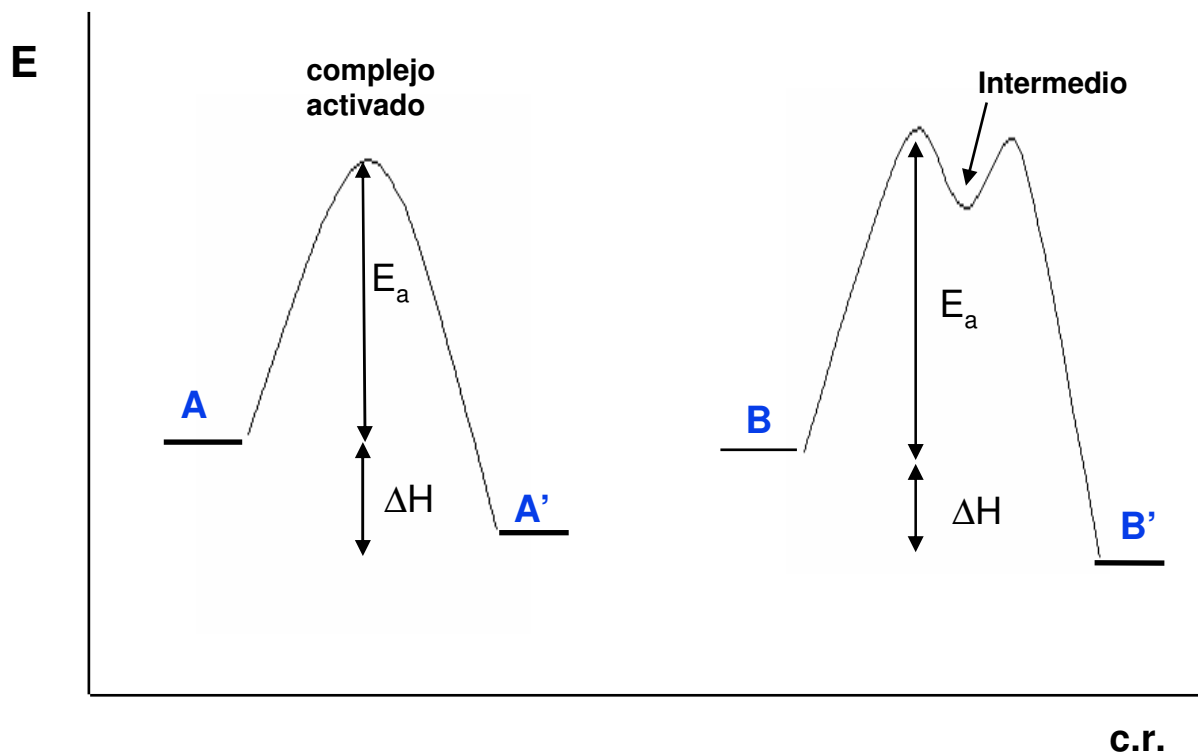


Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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:

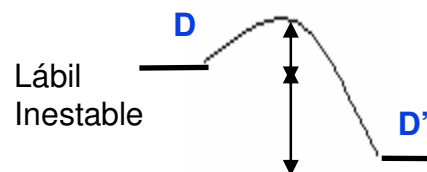
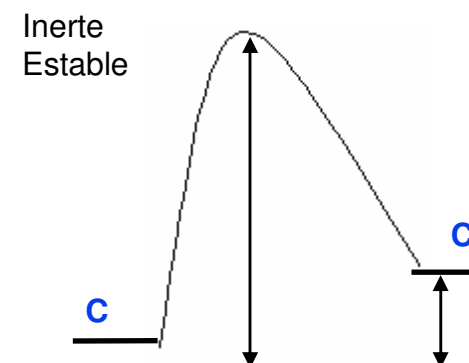
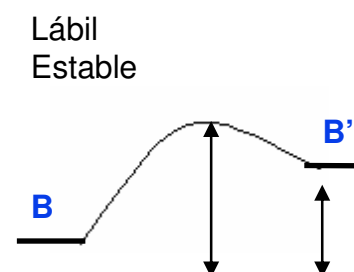
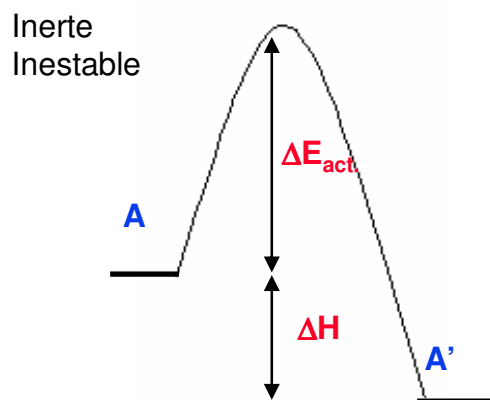
Lábil/inerte  cinéticos

Estable/inestable  termodinámicos

Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

2.- Labilidad e inercia

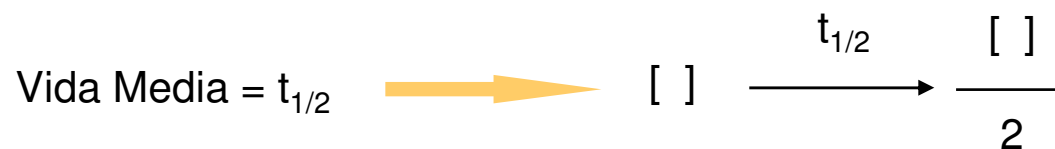
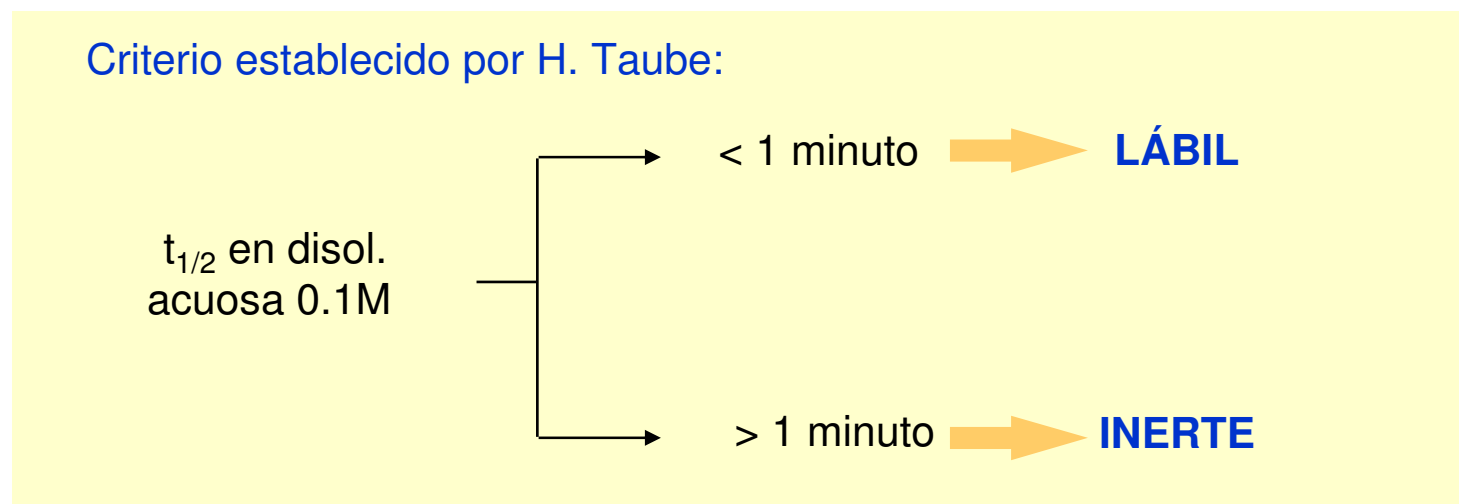
- Los cambios **cinéticos** se refieren siempre a modificaciones en la energía del complejo activado
- Los cambios **termodinámicos** se refieren a modificaciones de energía entre productos y reactivos.



Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

2.- Labilidad e inercia

-Compuestos lábiles o inertes: *Criterio de Taube*



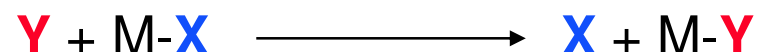
-En general, los compuestos de la 1ª serie de transición son lábiles excepto Cr(III) y Co(III).

-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.

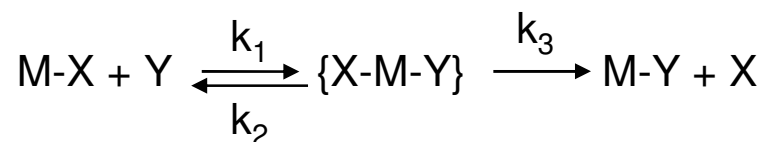
-Las reacciones que se producen con exceso de **Y**, se conocen como de 'pseudoprimer orden', dado que la concentración de **Y** viene englobada en la constante (constante observada, k_{obs}).

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

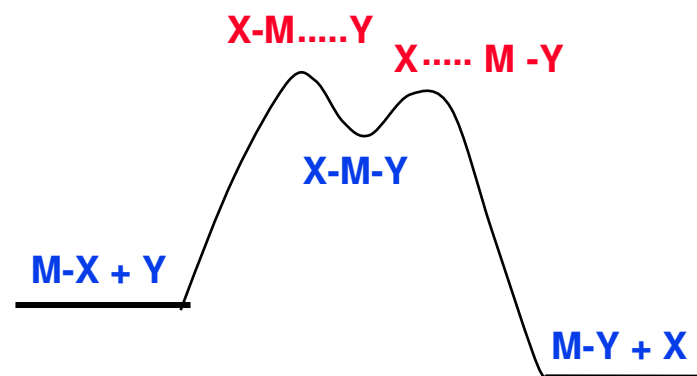
Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

4.- Tipos de mecanismos

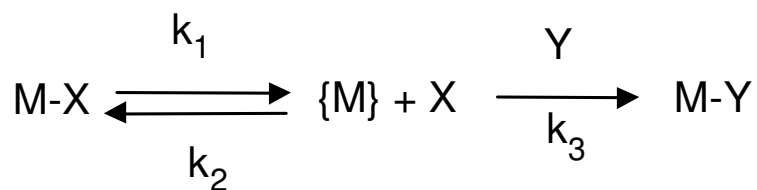
Asociativo (A)



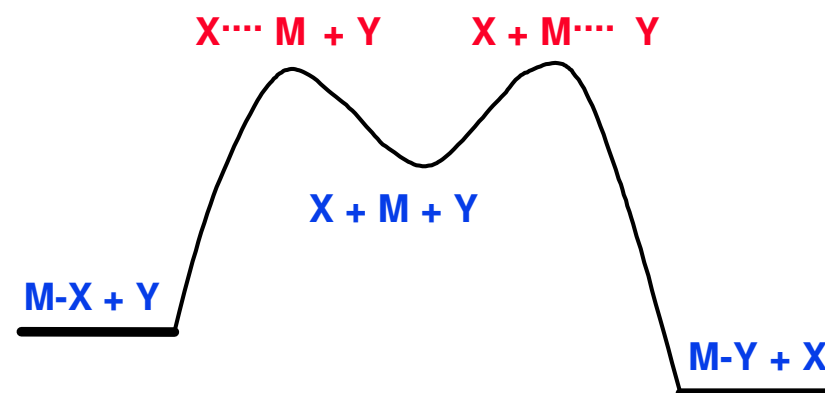
$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3 [\text{Y}]}{k_2 + k_3}$$



Disociativo (D)



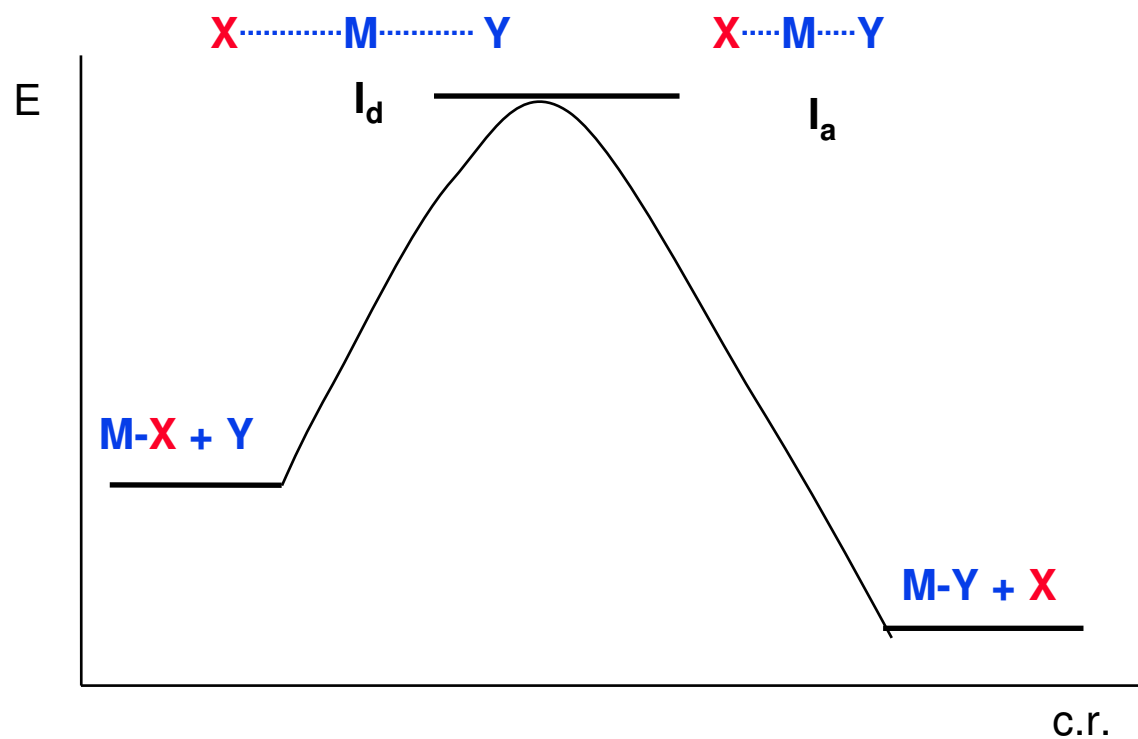
$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3 [\text{Y}]}{k_2 [\text{X}] + k_3 [\text{Y}]}$$



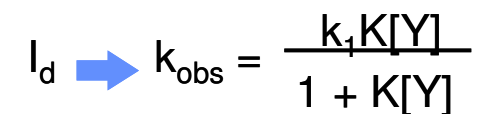
Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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

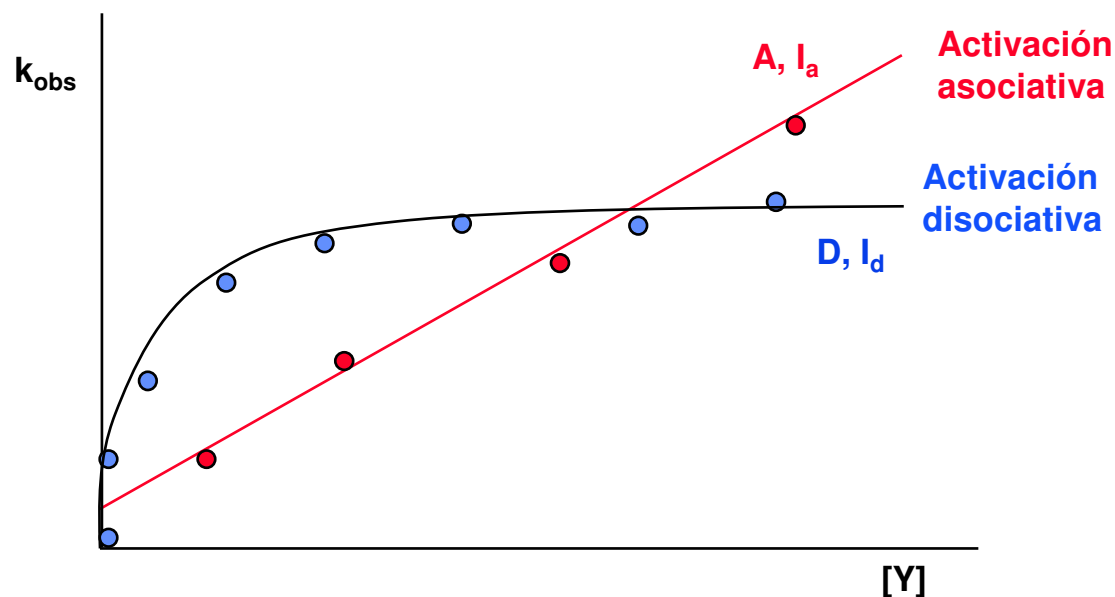
$$A \rightarrow k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3 [Y]}{k_2 + k_3}$$

$$I_a \rightarrow k_{\text{obs}} = k_1 [Y]$$

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

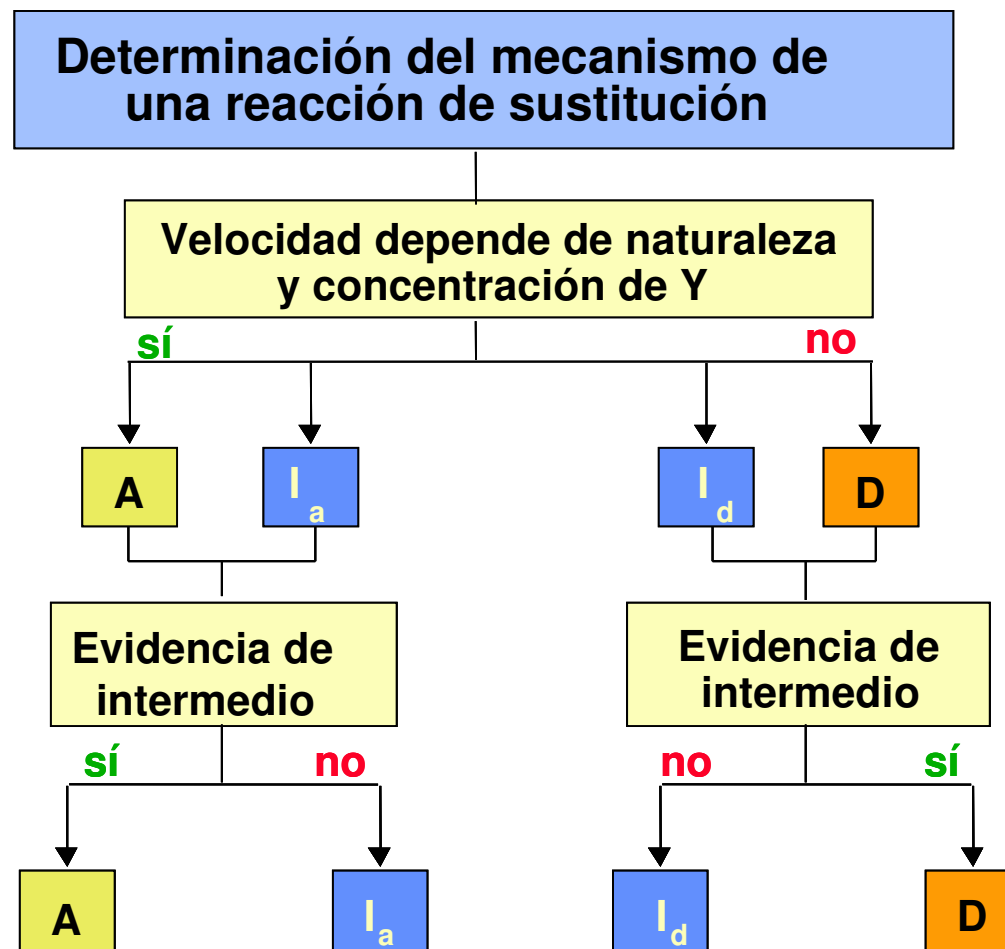
$$I_d \rightarrow k_{\text{obs}} = \frac{k_1 K [Y]}{1 + K [Y]}$$

Son muy parecidas



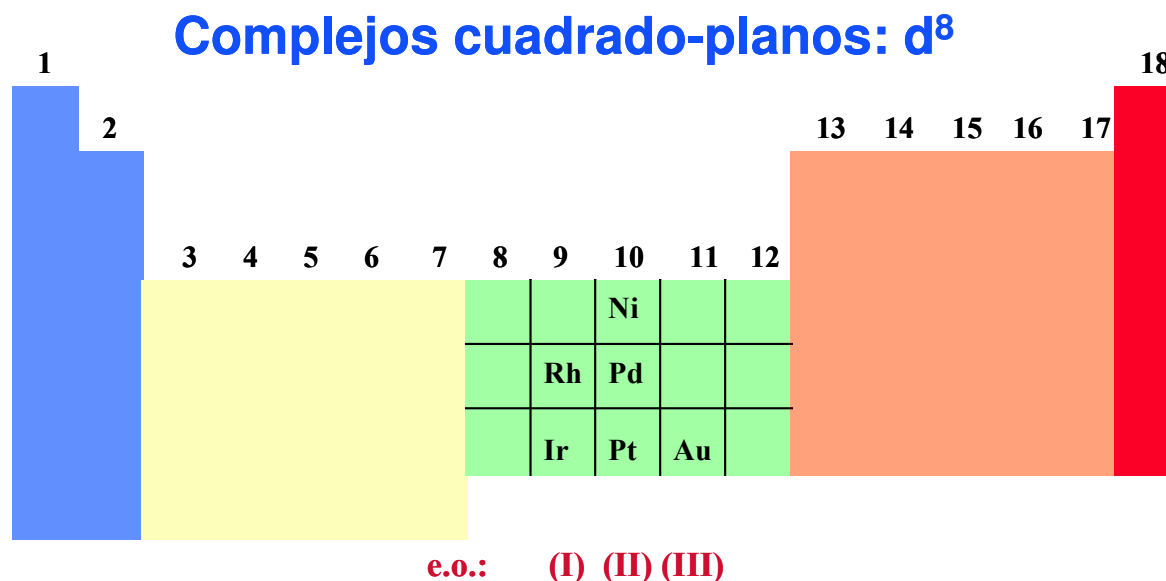
Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

4.- Tipos de mecanismos



Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

5.- Mecanismos de reacción en compuestos cuadrado planos



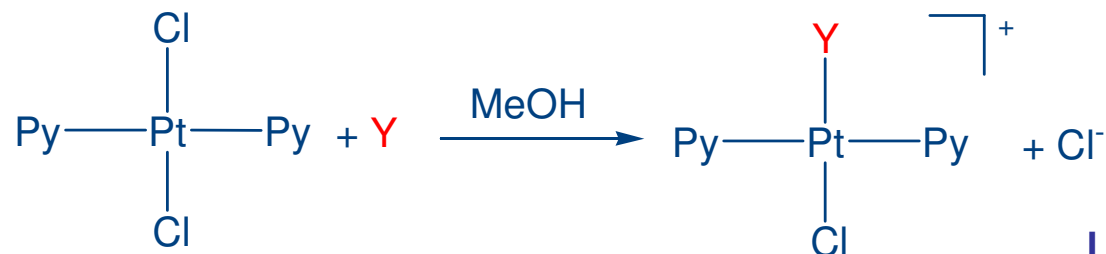
-Los mecanismos de sustitución normalmente se estudian en compuestos de Pt(II).

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

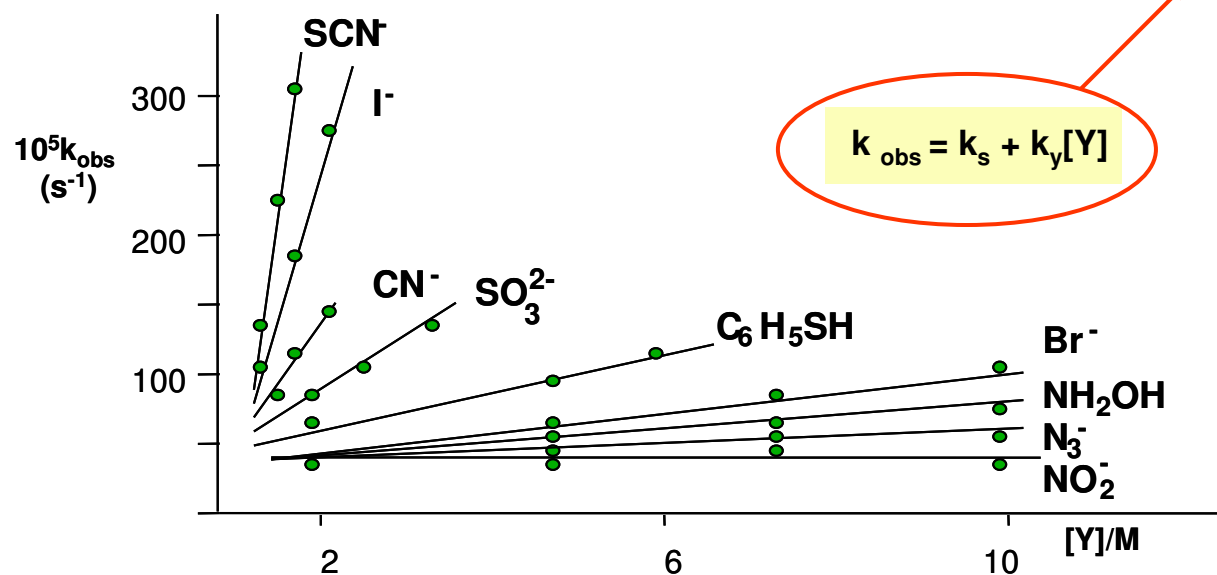
Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

5.- Mecanismos de reacción en compuestos cuadrado planos

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



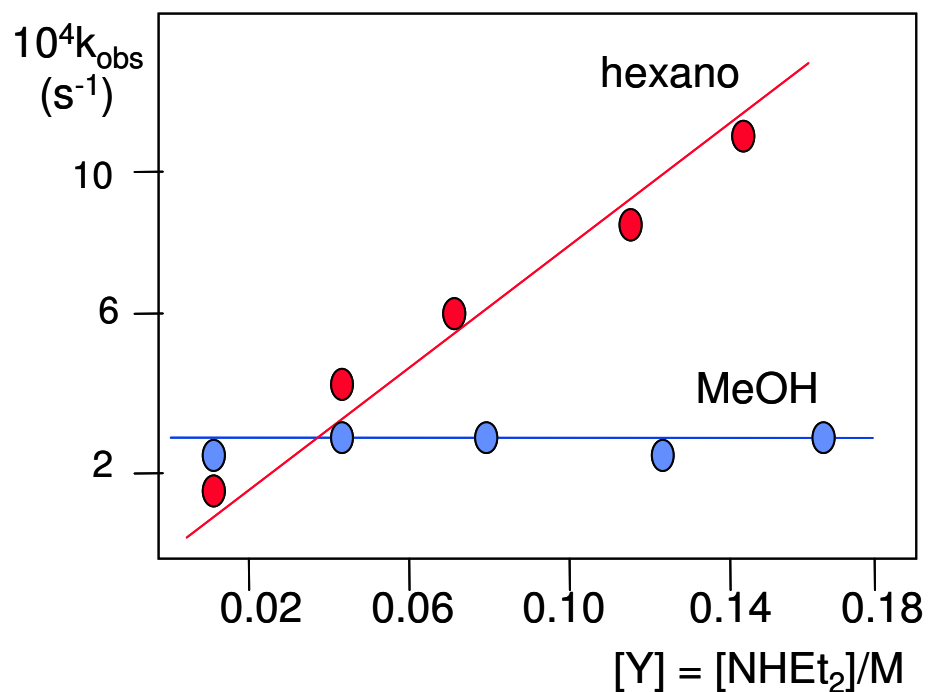
La velocidad tiene 2 términos



Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

5.- Mecanismos de reacción en compuestos cuadrado planos

-La velocidad es sensible a cambios en el disolvente:



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

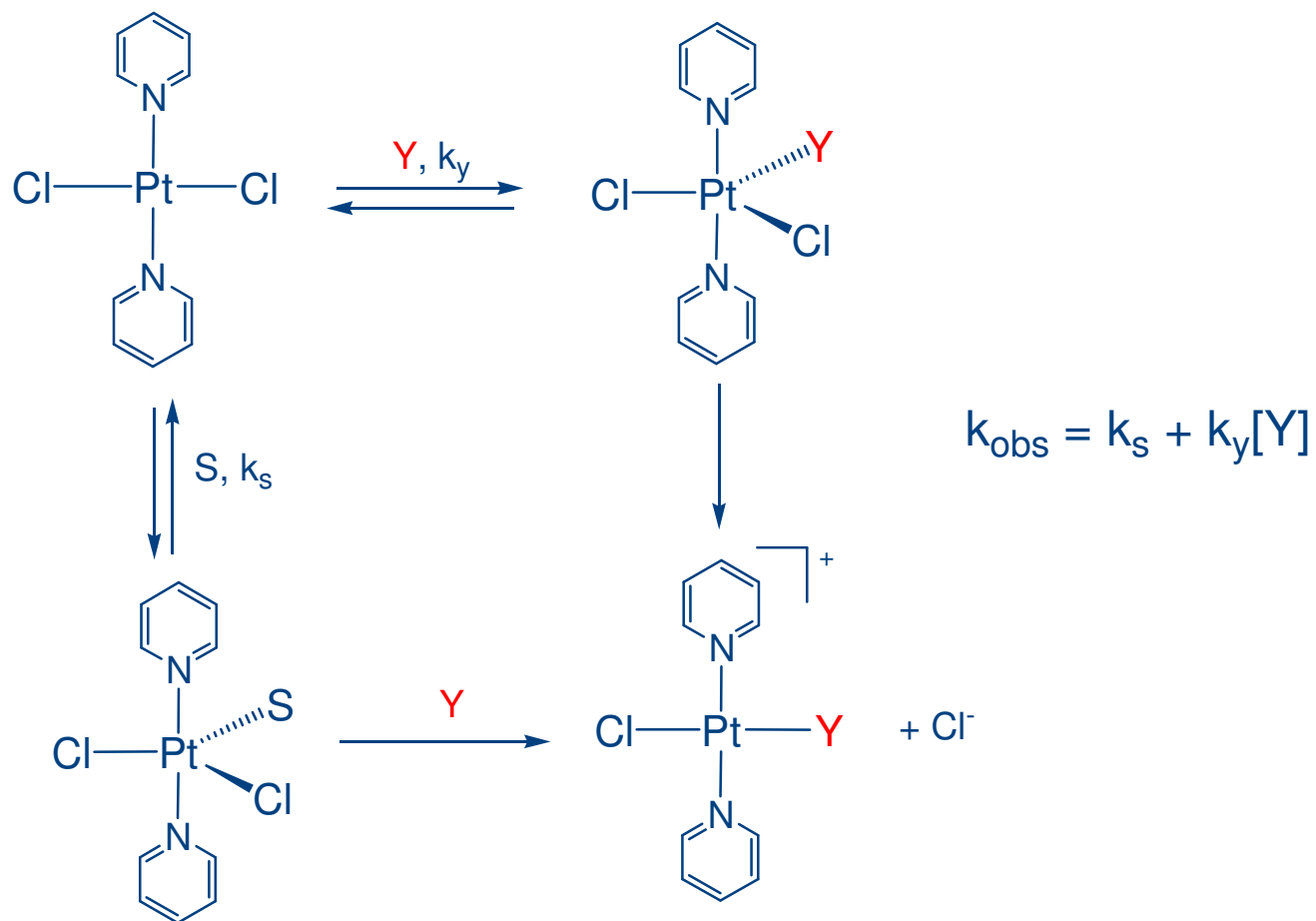
Disolvente coordinante $\longrightarrow k_s \gg k_y$

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

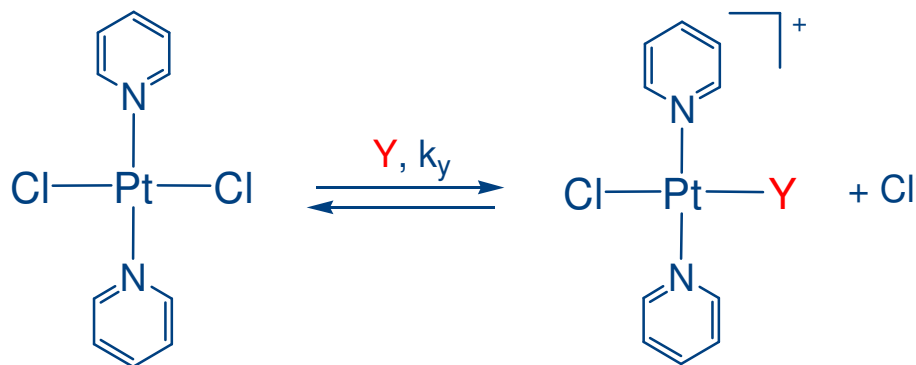
6.1 Naturaleza del grupo entrante: Nucleofilidad

-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*-[PtCl₂(py)₂]

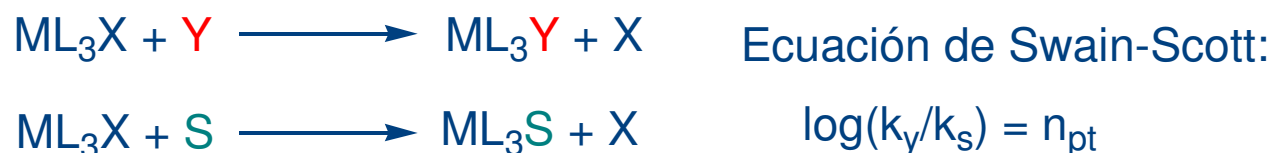


Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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 ₃ OH	0.0	-1.7
F ⁻	<2.2	3.45
Cl ⁻	3.04	-5.7
NH ₃	3.07	9.25
piridina	3.19	5.23
NO ₂ ⁻	3.22	3.37
N ₃ ⁻	3.58	4.74
Br ⁻	4.18	-7.7
I ⁻	5.46	-10.7
Ph ₃ Sb	6.79	--
Ph ₃ As	6.89	--
CN ⁻	7.14	9.3
Ph ₃ P	8.93	2.73

Conclusiones:

- Nucleofilidad de los haluros
I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ >> F⁻
- 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⁻ > fosfinas ~ arsinas ~H⁻ > CH₃⁻ ~S=C(NH₂) > NO₂⁻ > SCN⁻ ~I⁻ > Br⁻
> Cl⁻ > H₂O ~ OH⁻ ~ NH₃ ~aminas**

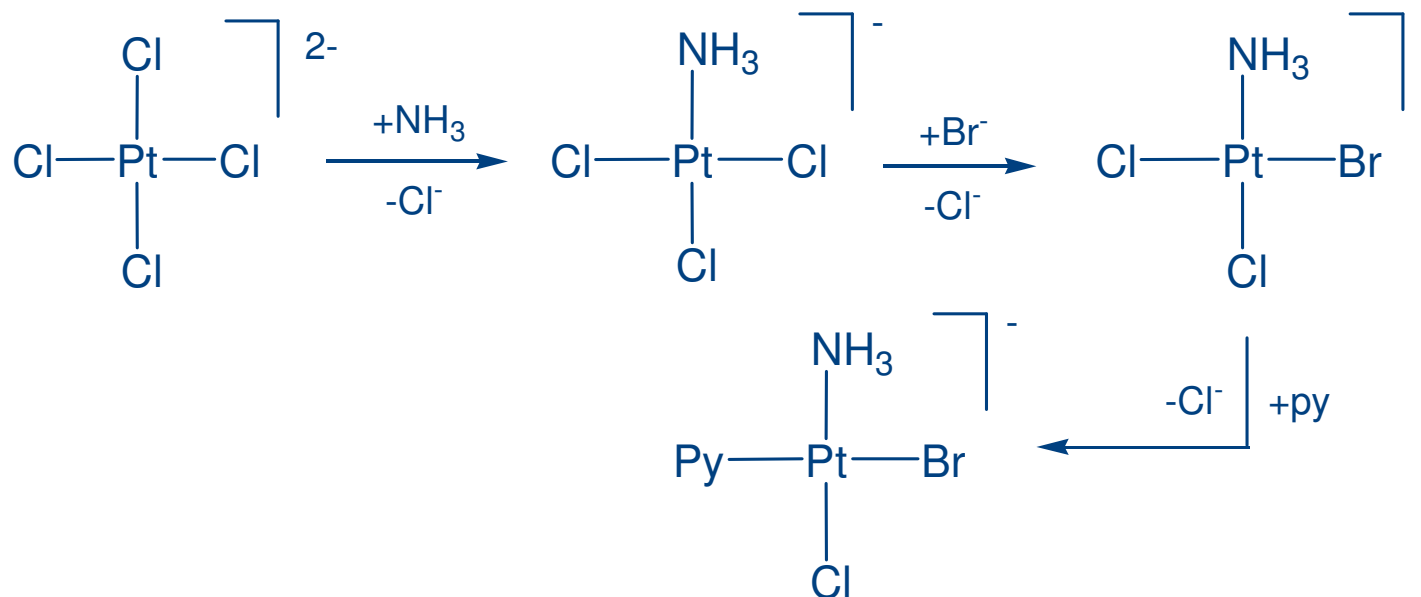
Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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*.



INFLUENCIA *trans*



Efecto termodinámico

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

Serie de influencia *trans*:

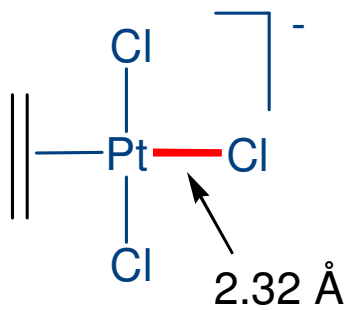
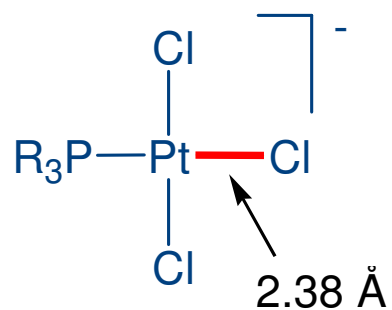


Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

6.2 Influencia de otros ligandos: Efecto *trans*

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

Por ejemplo:



Efecto *trans*:

olefina $>$ PR_3

Influencia *trans*:

$\text{PR}_3 >$ 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*

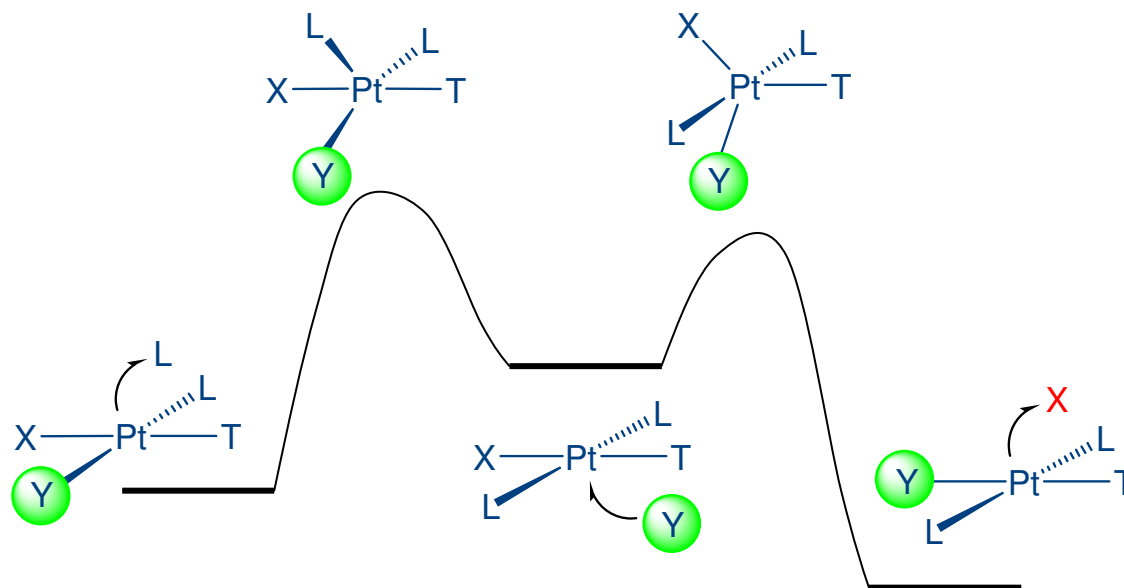
-Justificación de efecto e influencia *trans*: Langford y Gray

**Efecto *trans*
(cinético)**



**energía
complejo activado**

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



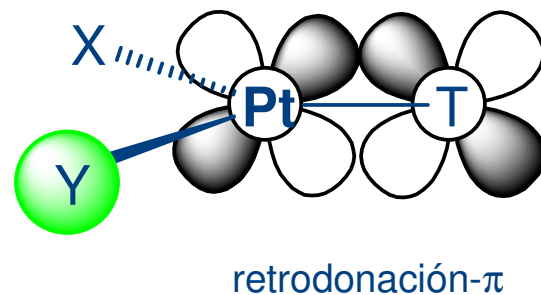
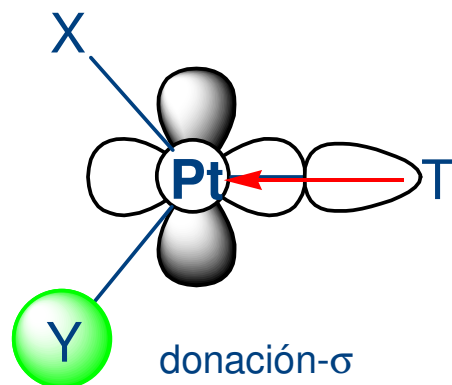
Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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- π

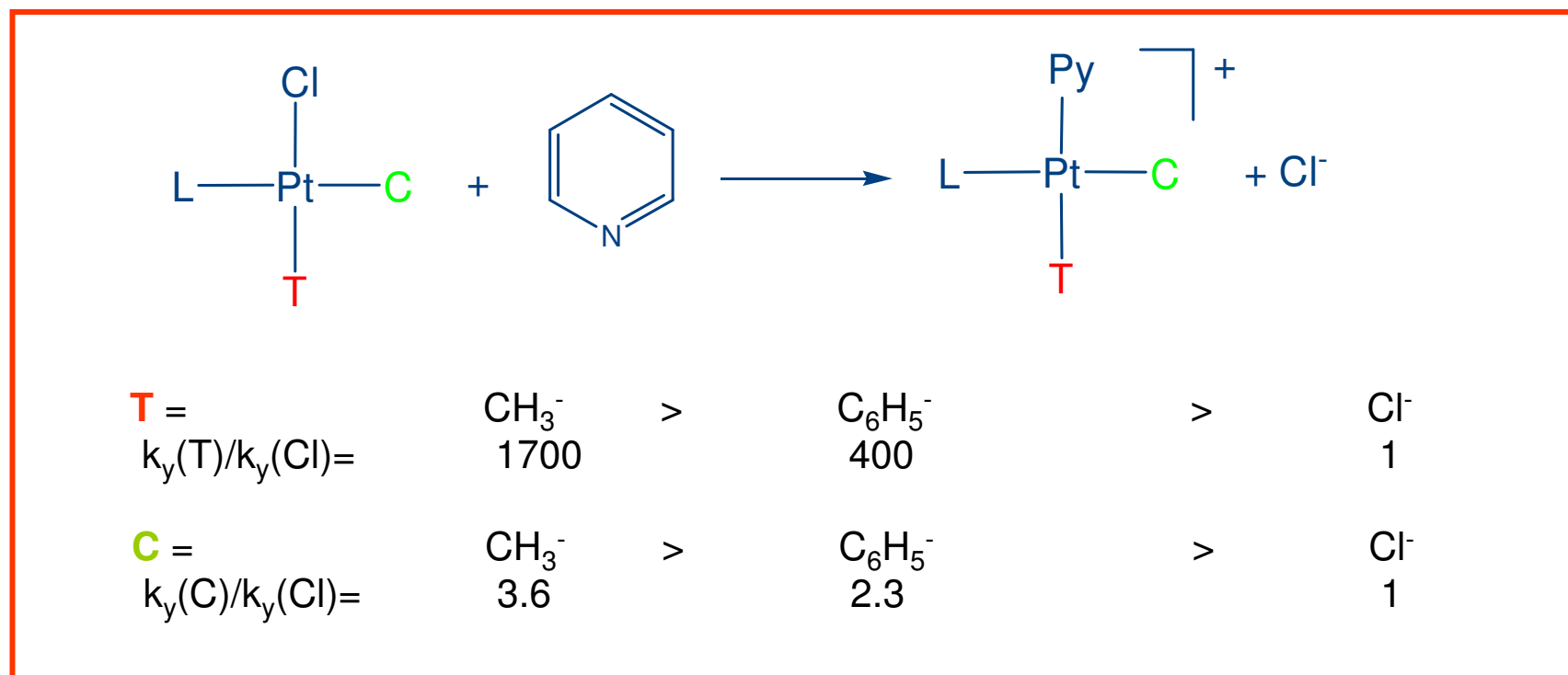

CN⁻, CO



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*:



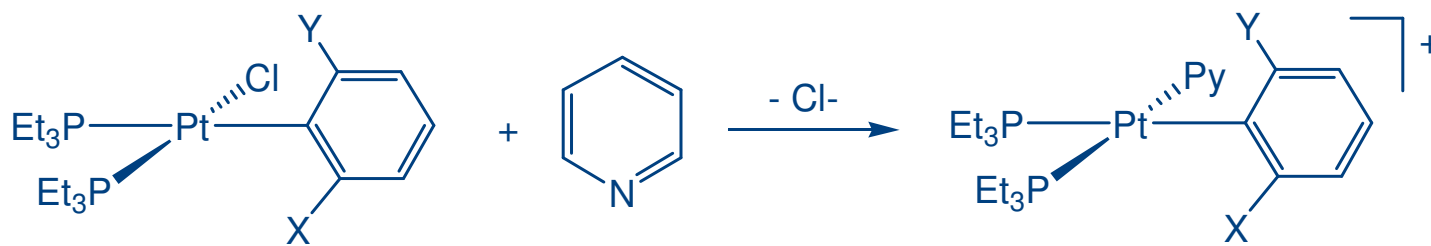
En general, el efecto *cis* queda enmascarado por el *trans*

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



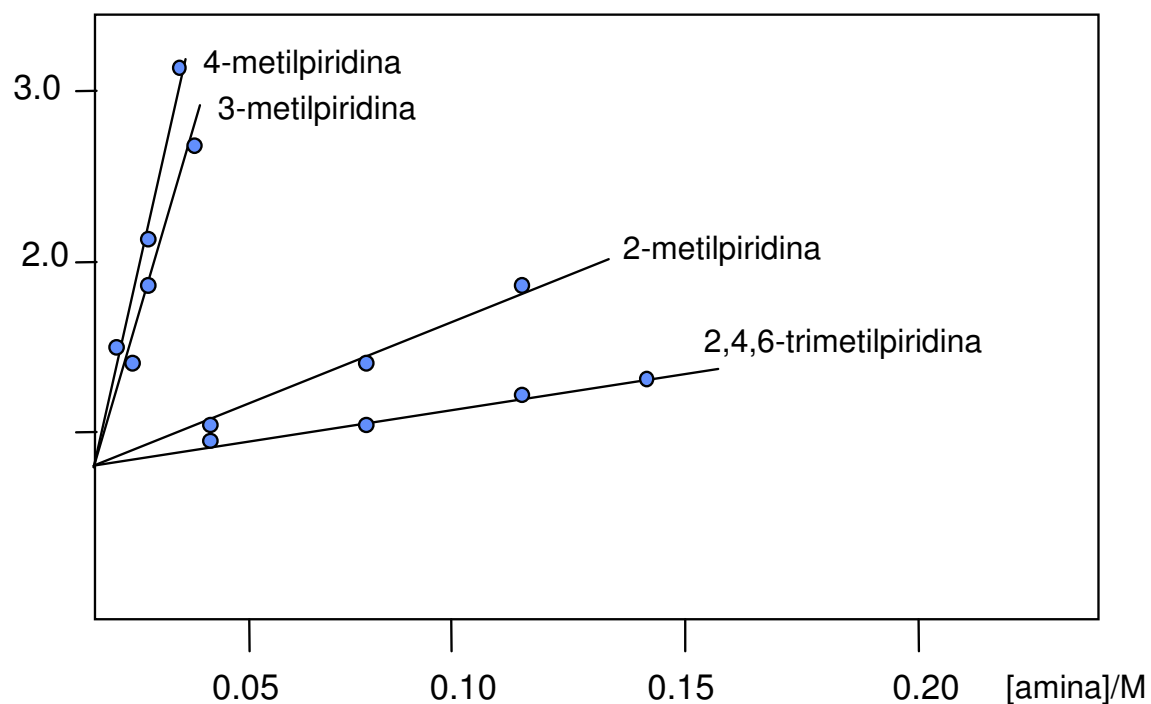
<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>$k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$</u>
H	H	$8.0 \cdot 10^{-2}$
CH_3	H	$2.0 \cdot 10^{-4}$
CH_3	CH_3	$1.0 \cdot 10^{-6}$

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

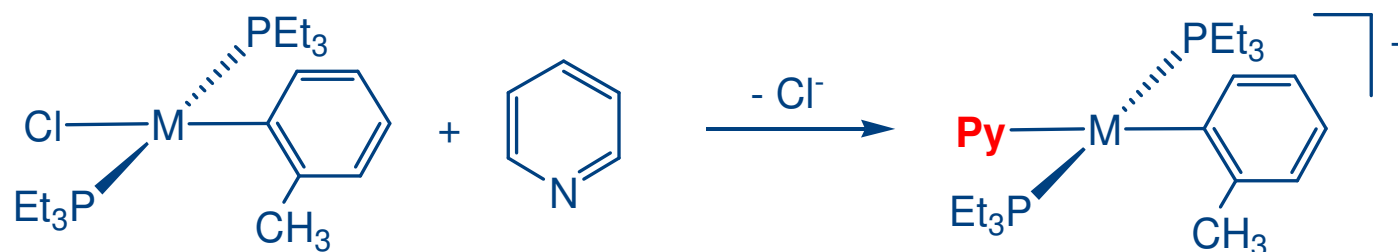


Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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

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

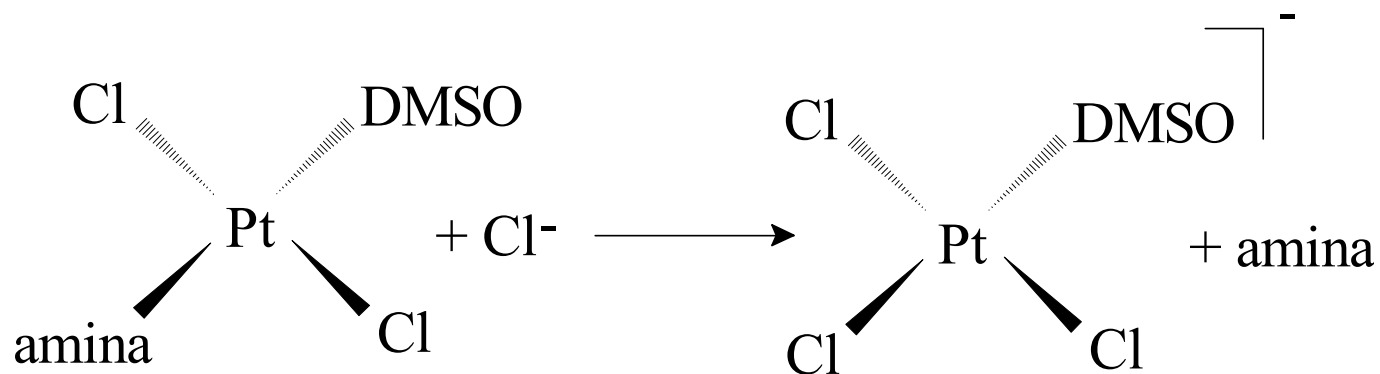
M= Pt

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

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



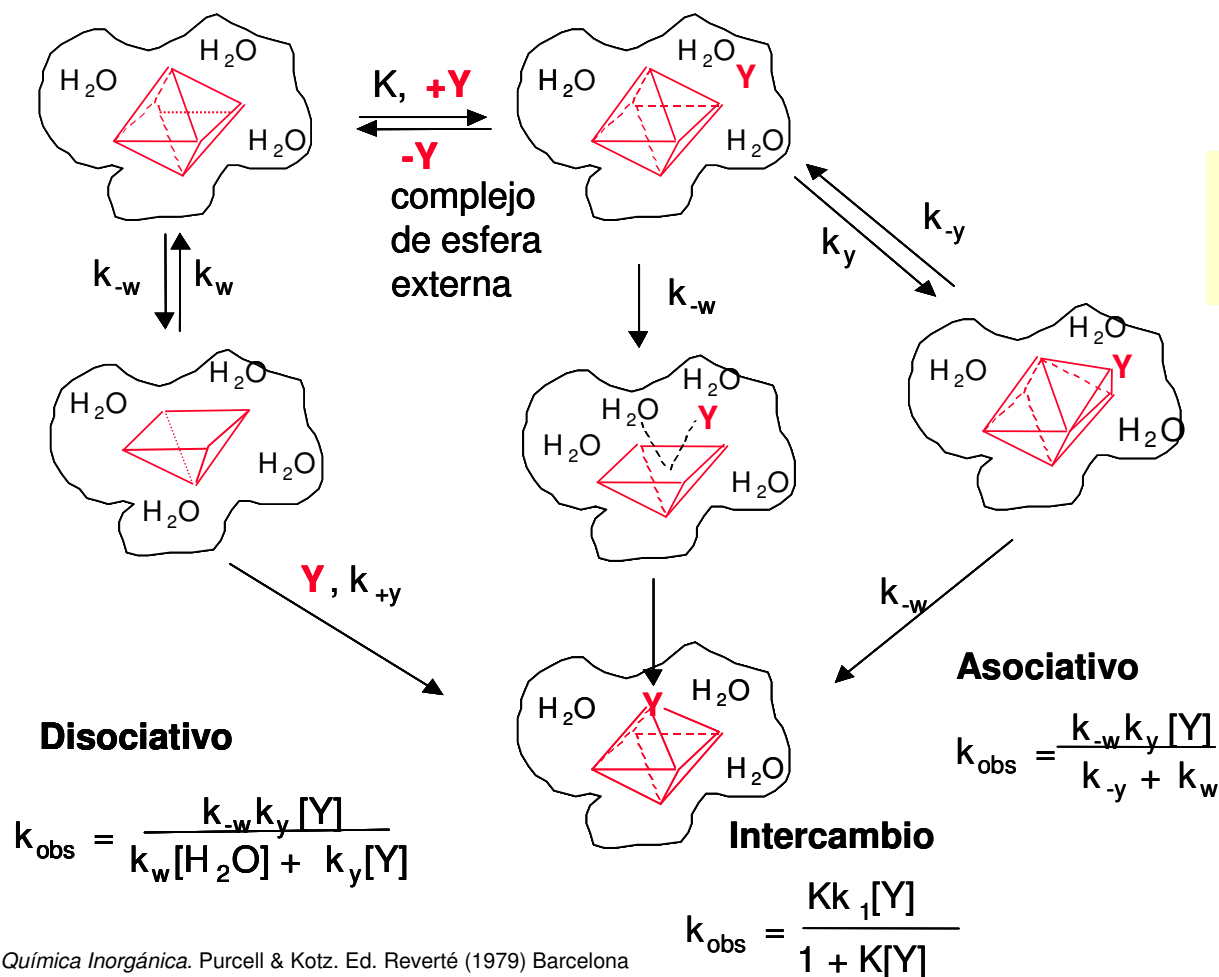
B) Reacciones de solvólisis



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



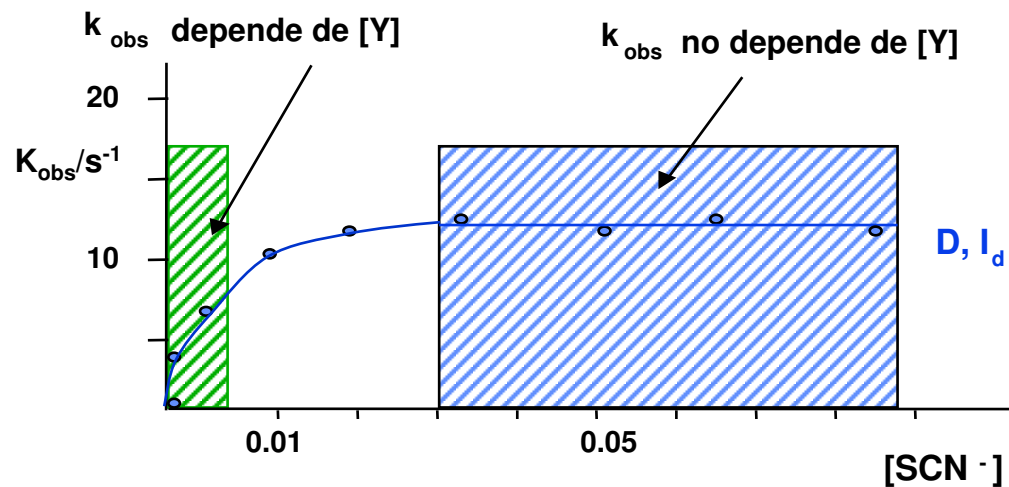
Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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:

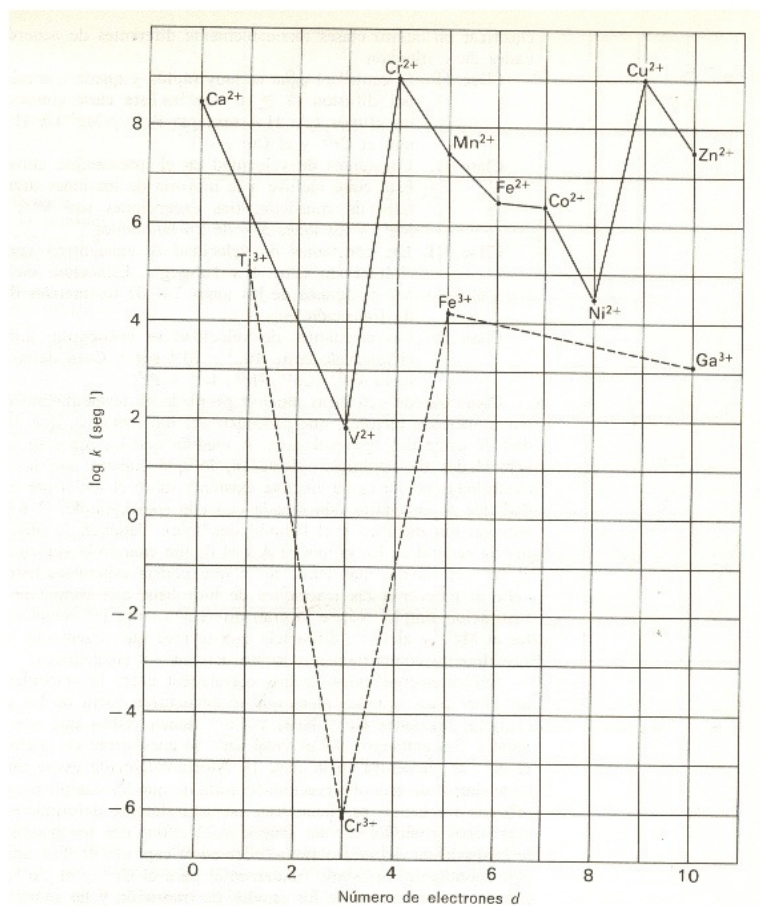
- a) La velocidad de reacción depende del ion metálico (la energía de enlace $M-H_2O$ también es sensible al cambio de M)
- b) Las velocidades son independientes de la concentración y naturaleza del ligando entrante
- c) La velocidad depende de la ocupación de orbitales d del metal

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

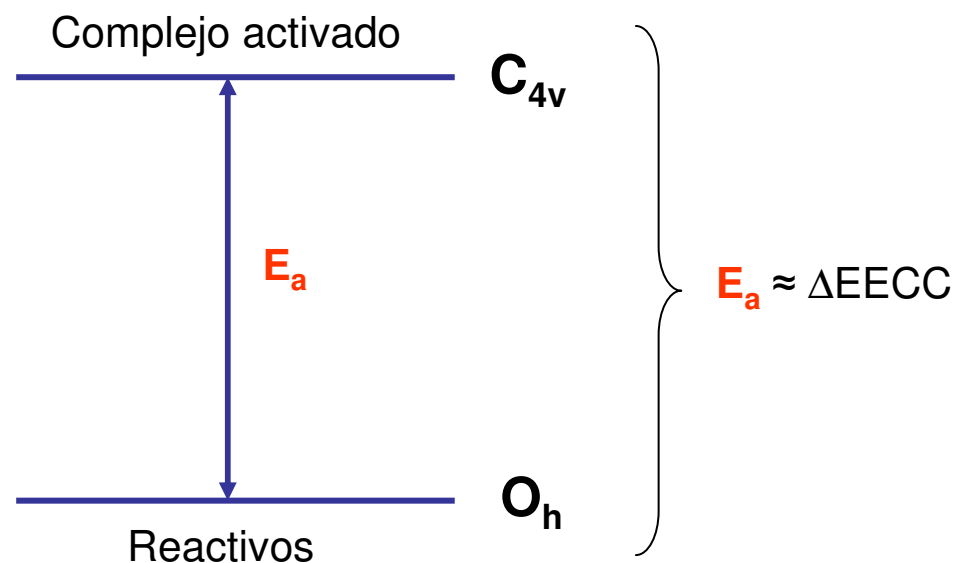
7.1.- Reacciones de sustitución de agua coordinada

Dependencia de la velocidad con la ocupación d :

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



Ideas establecidas por Basolo y Pearson

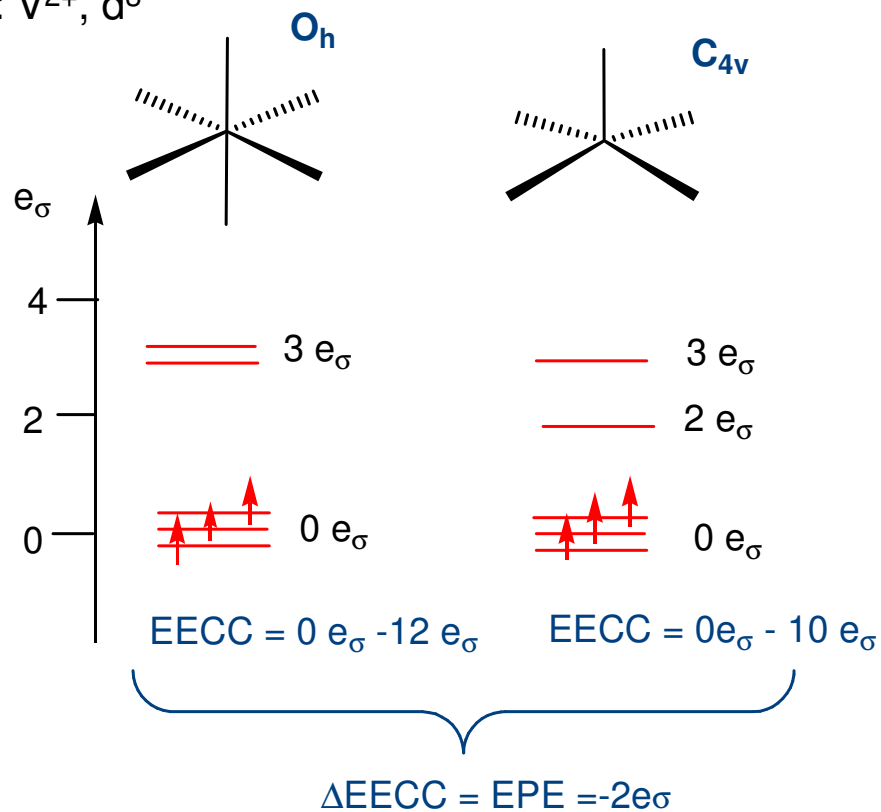


Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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

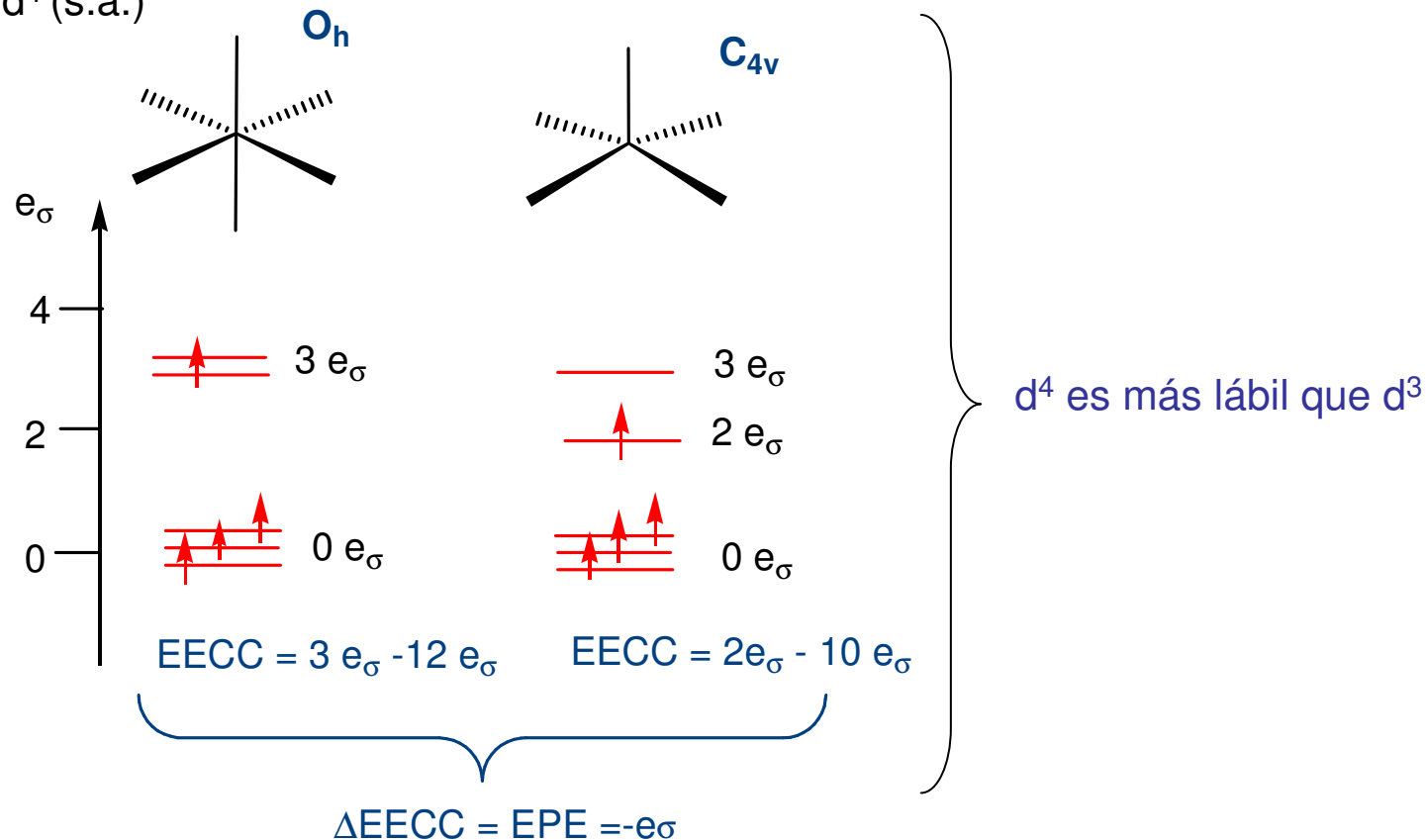


Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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.)

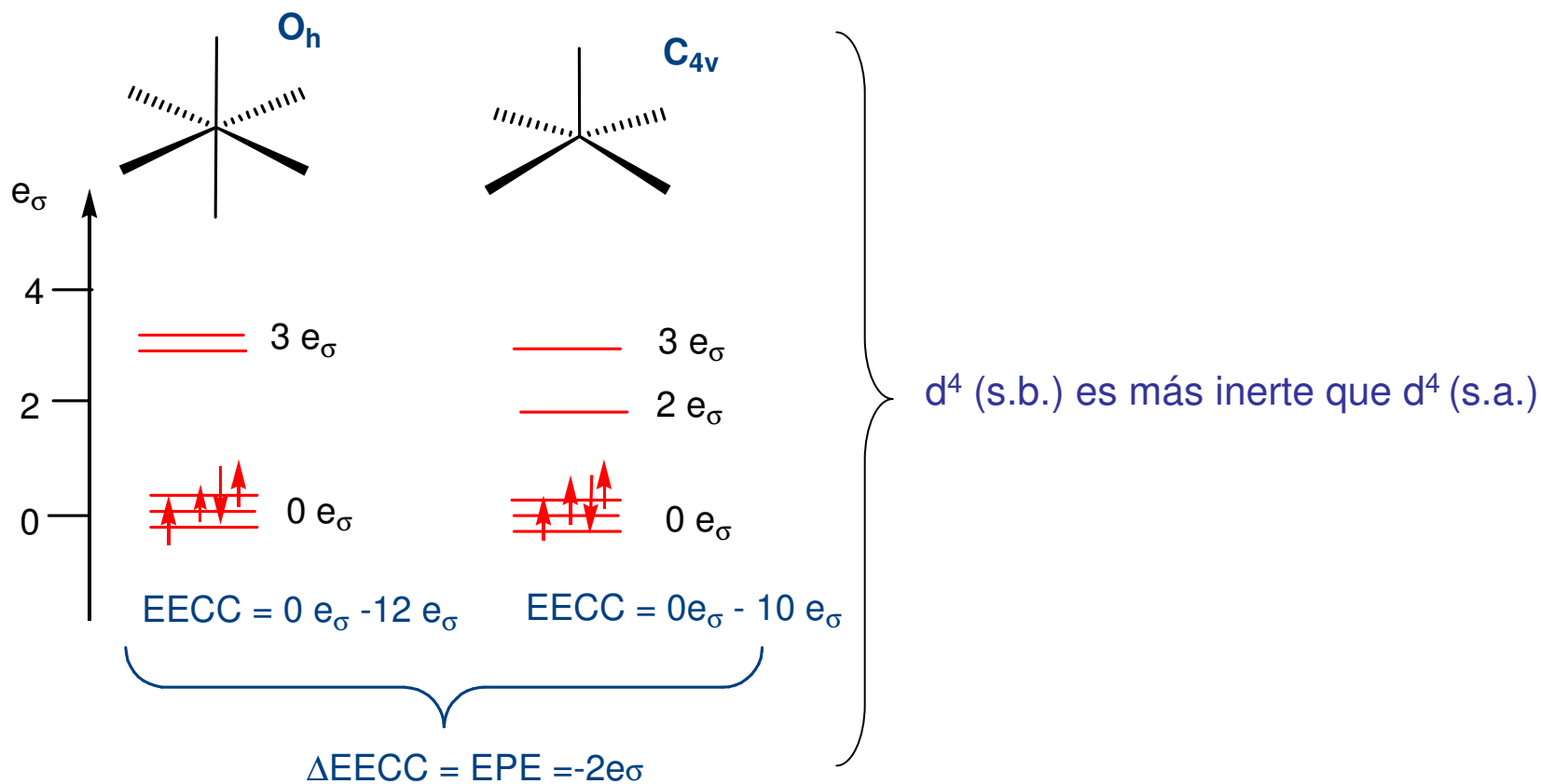


Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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

-En configuraciones de espín-bajo:

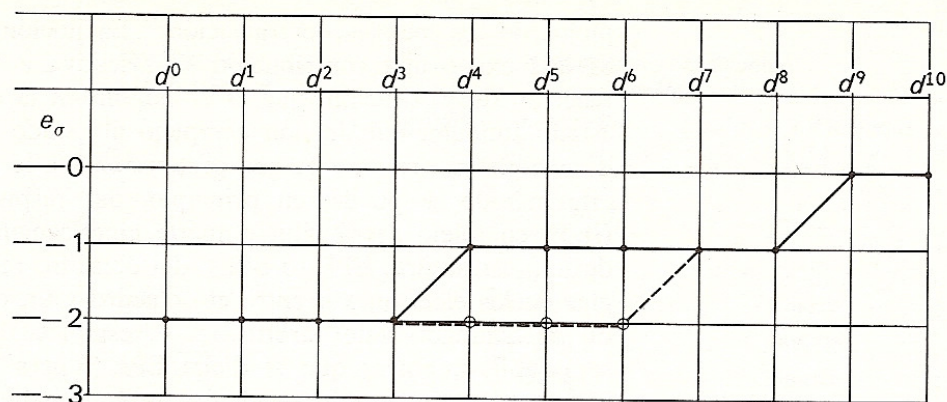
Por ejemplo, d^4 (s.b.)



Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

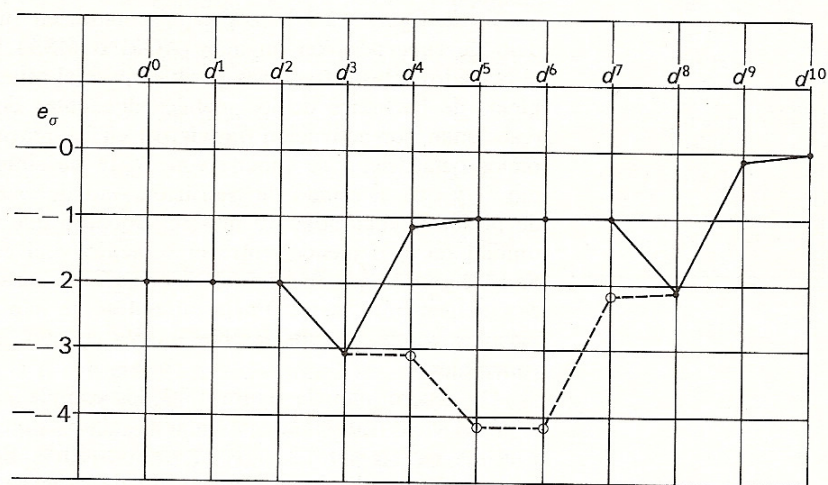
7.2.- Efectos de ocupación orbital en sustituciones de compuestos O_h

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).



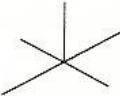

TS = D_{3h}

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



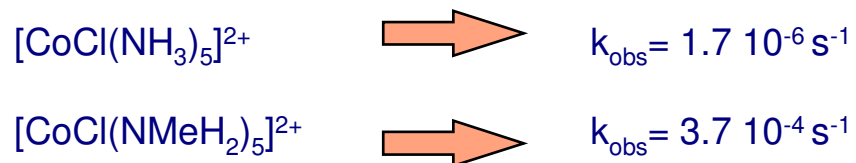
Aumento de la carga efectiva

- 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:

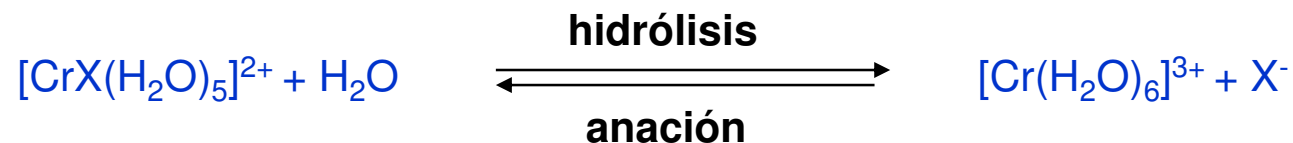


(Aunque la mayoría de las reacciones de sustitución sobre compuestos O_h suelen ser I_d , existen evidencias de mecanismos de tipo A e I_a . Todo lo anterior se refiere a los aspectos más generales de reactividad de compuestos con esta geometría)

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):



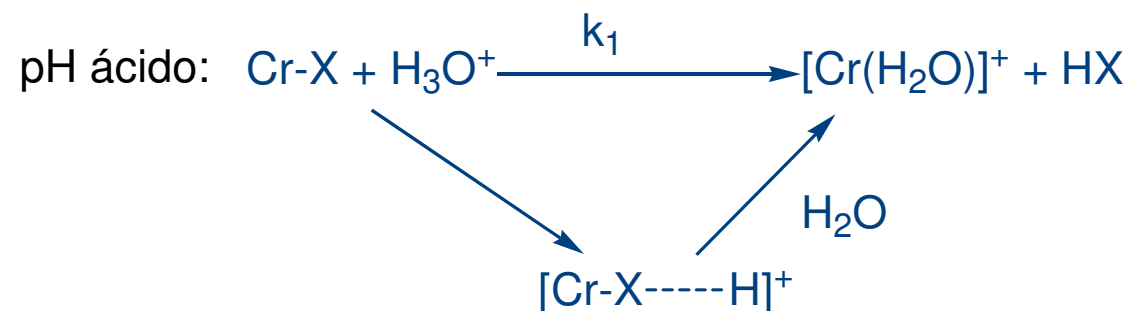
-Hidrólisis y anación deben atravesar la misma coordenada de reacción (*reversibilidad microscópica*)

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
N_3^-	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$9.3 \cdot 10^{-7}$
F^-	$6.2 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$
CN^-	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$

NH_3 k = k

¿Por qué no depende del medio?

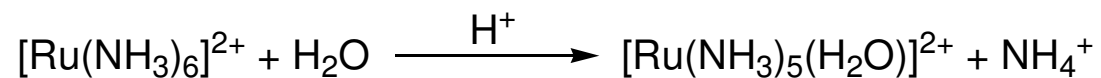
Tabla: Velocidades de hidrólisis (s^{-1}) del compuesto $[\text{CrX}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ en función del ligando X

Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

8.- Reacciones de solvólisis o hidrólisis

-Catálisis ácida:

-Existen compuestos de 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



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



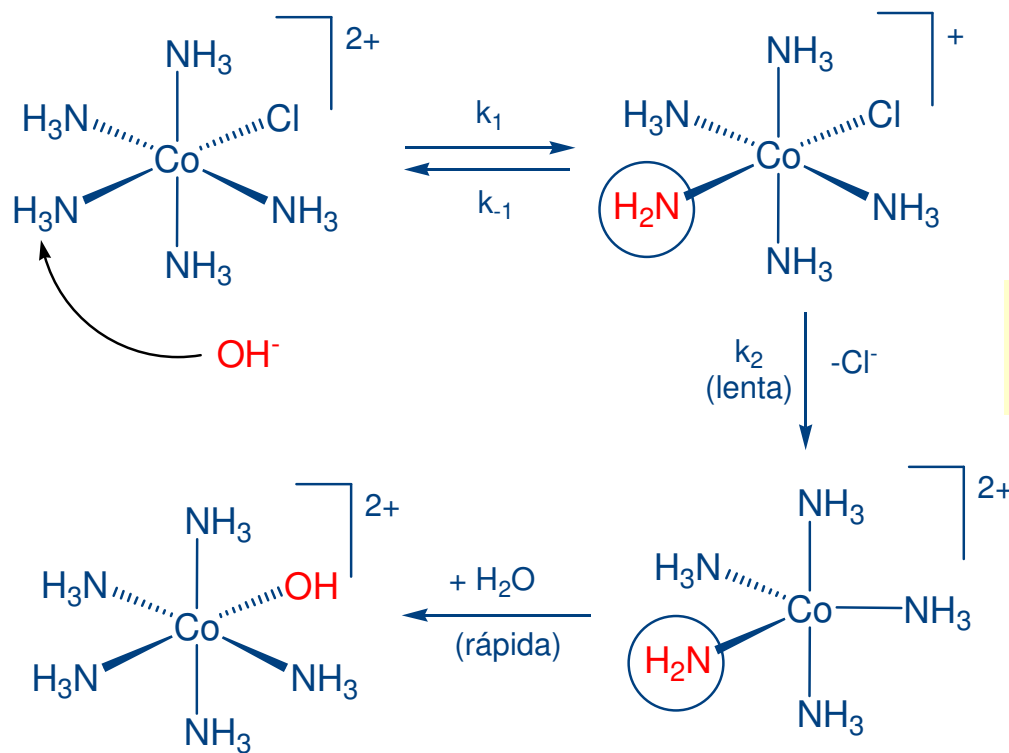
sugiere un mecanismo asociativo

En realidad, la reacción transcurre por un mecanismo disociativo

Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

8.- Reacciones de solvólisis o hidrólisis

-Hidrólisis básica:



$$\frac{-d[\text{MXL}_5]}{dt} = \frac{k_2 K [\text{MXL}_5] [\text{OH}^-]}{1 + K [\text{OH}^-]}$$

En realidad, la reacción transcurre por un mecanismo disociativo

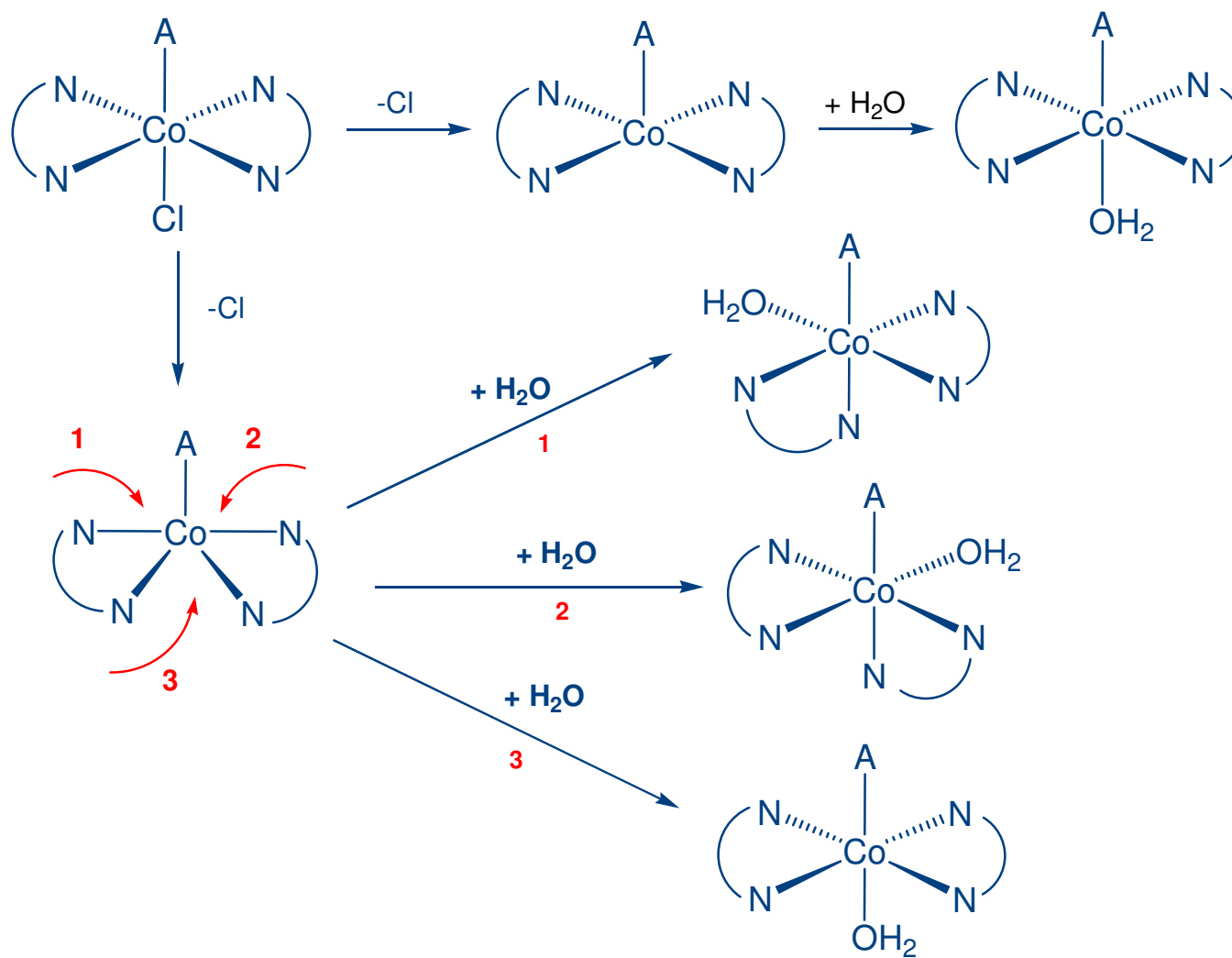
Tema 10: Reactividad en compuestos de coordinación

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

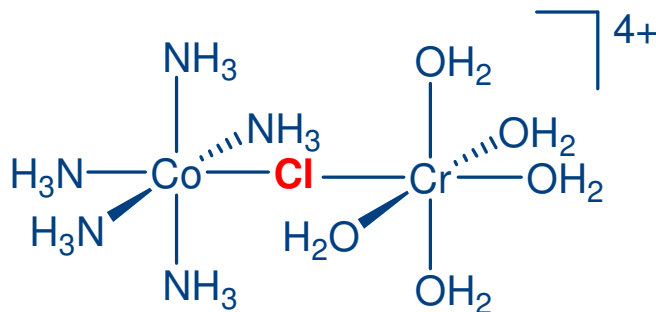
9.- Reacciones redox

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:

