

REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN (I): REACCIONES DE SUSTITUCIÓN

- Introducción
- Tipos de mecanismos de reacción
- Reacciones de sustitución en complejos plano cuadrados
 - Mecanismo general
 - Justificación del estado intermedio
 - Comprobación de la ley de velocidad
 - Factores que afectan a la ley de velocidad
 - Naturaleza del grupo entrante
 - Naturaleza del grupo en trans
 - Naturaleza de los grupos en cis
 - Naturaleza del grupo saliente
 - Naturaleza del ión central
- Reacciones de sustitución en complejos octaédricos
 - Mecanismo general
 - Comprobación del mecanismo de reacción
 - Reacciones de sustitución de agua
 - Reacciones de hidrólisis

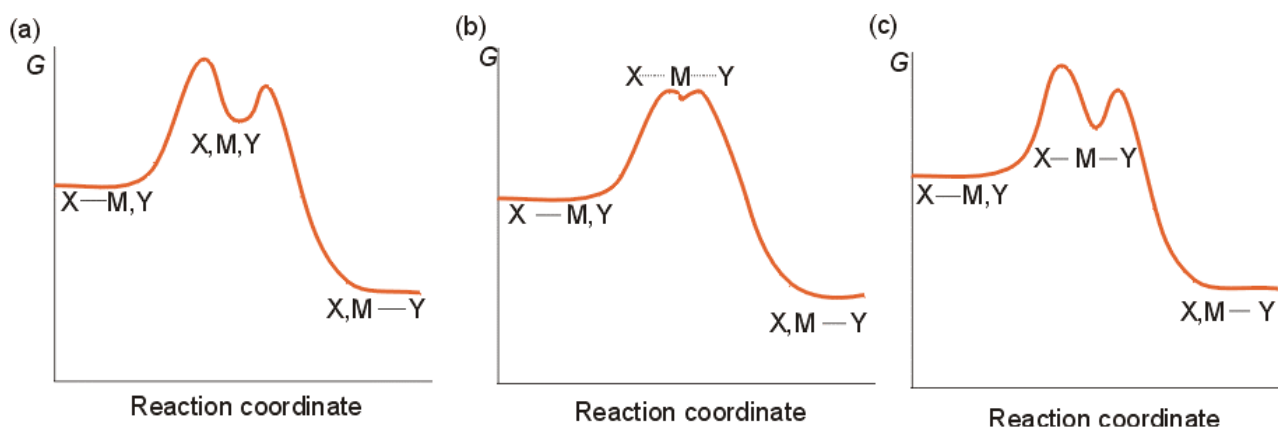
Labilidad e inercia

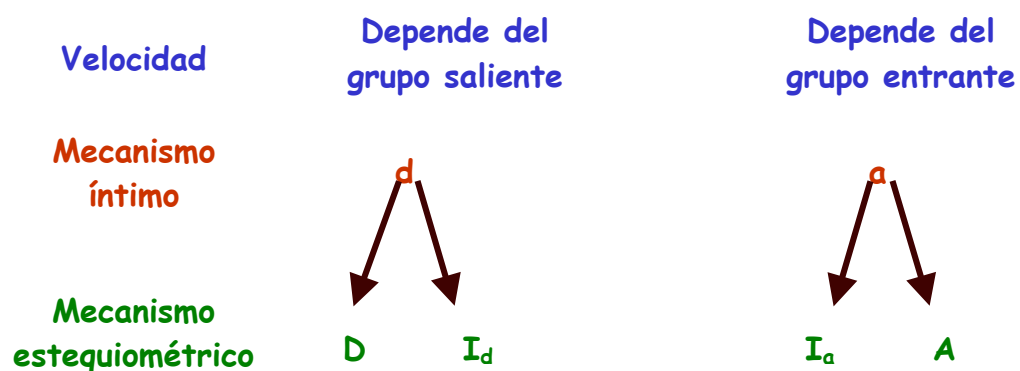
d^n	electron configuration	spin	kinetics	(among many!) examples
d^0	t^0	—	labile	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
d^1	t^1	—	labile	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
d^2	t^2	—	labile	$[\text{V}(\text{en})_3]^{3+}$
d^3	t^3	—	inert	$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
d^4	t^3e^1	high-spin	labile	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
d^4	t^4	low-spin	inert	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$
d^5	t^3e^2	high-spin	labile	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
d^5	t^5	low-spin	inert	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
d^6	t^4e^2	high-spin	labile	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
d^6	t^6	low-spin	inert	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
d^7	t^5e^2	high-spin	labile	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$
d^7	t^6e^1	low-spin	labile	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$
d^8	t^6e^2	—	labile	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
d^9	t^6e^3	—	labile	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
d^{10}	t^6e^4	—	labile	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Taube's Rules:

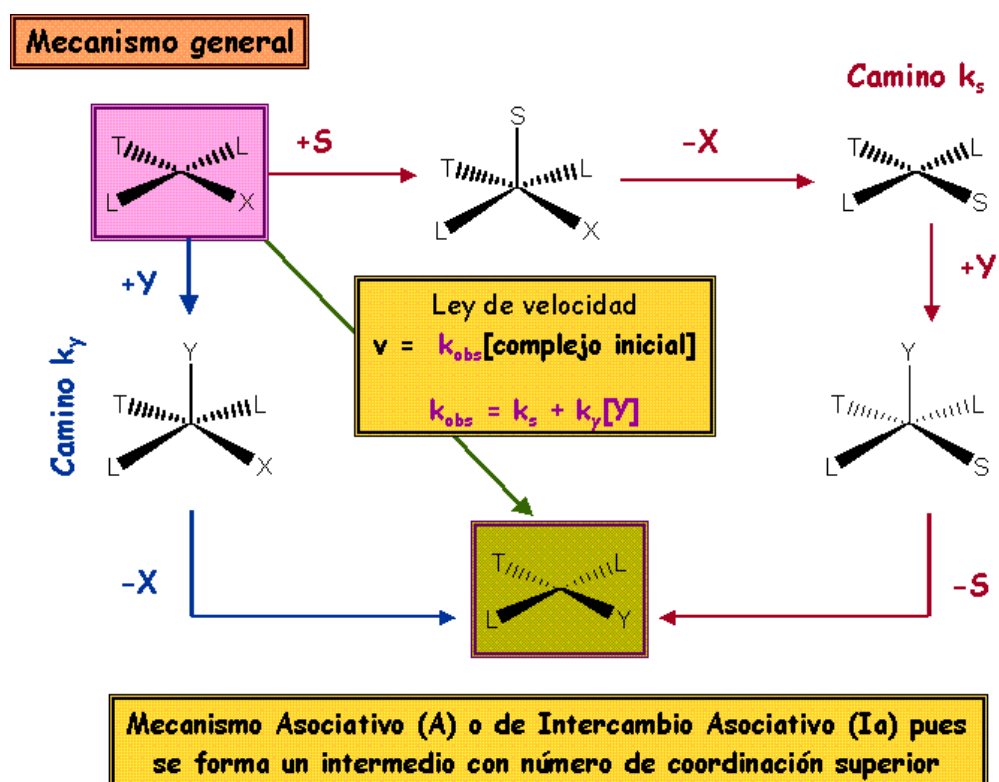
- t^3, t^4, t^5, t^6 octahedral complexes are **inert**
- all other octahedral complexes are **labile**

Tipos de mecanismos de sustitución de ligandos

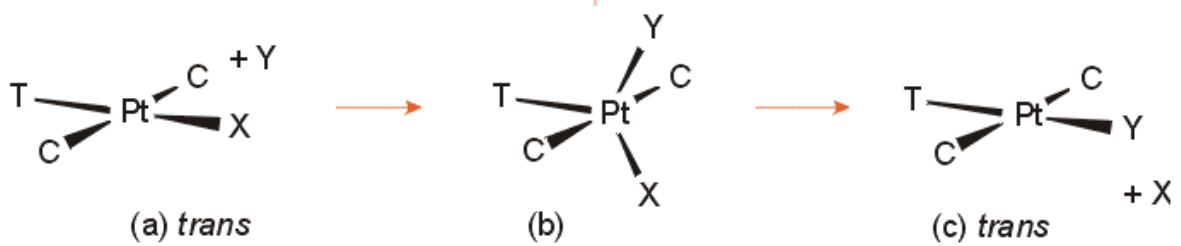
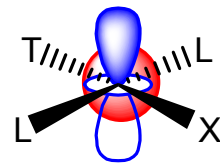
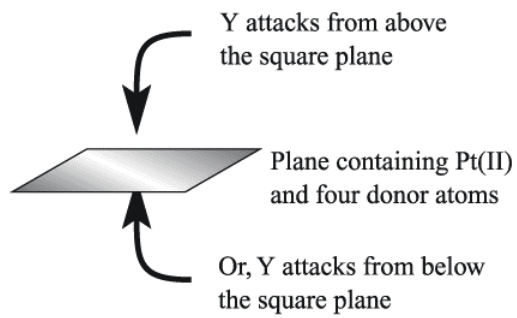
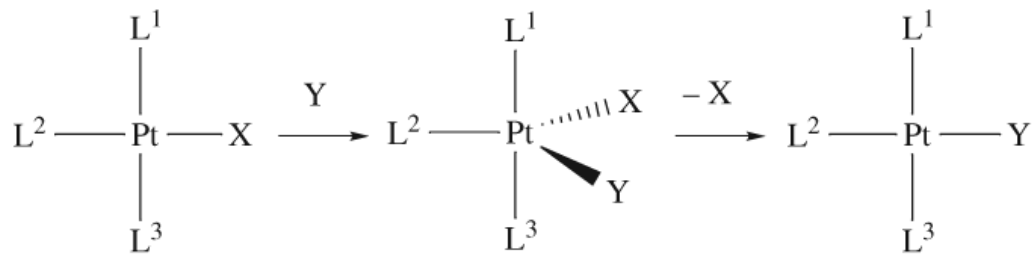




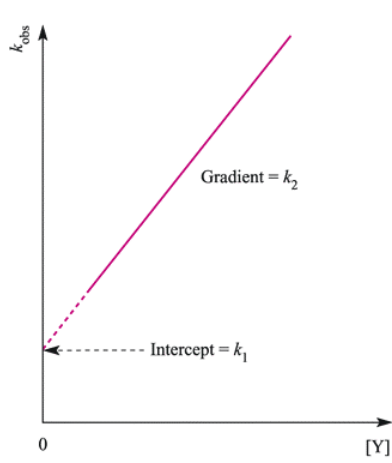
Mecanismo general de la sustitución de ligandos en complejos plano cuadrado



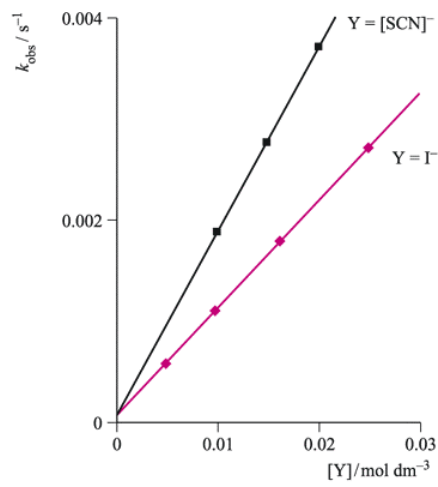
Comprobación del estado intermedio



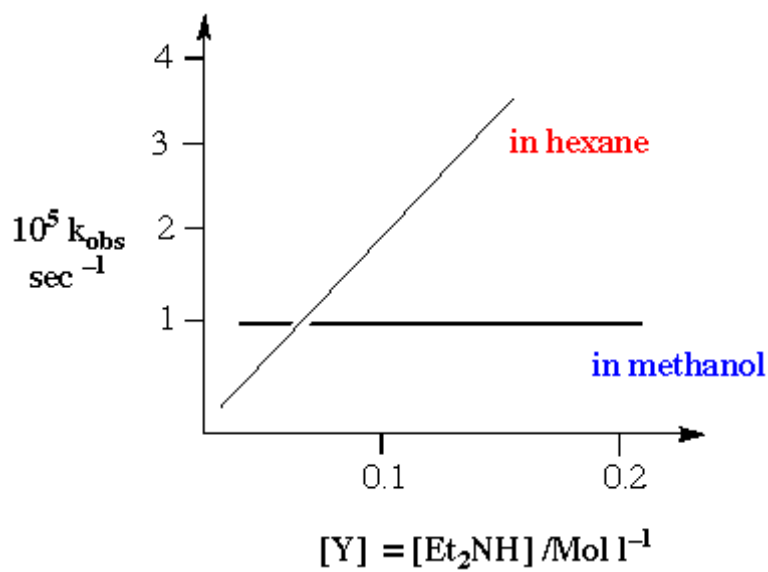
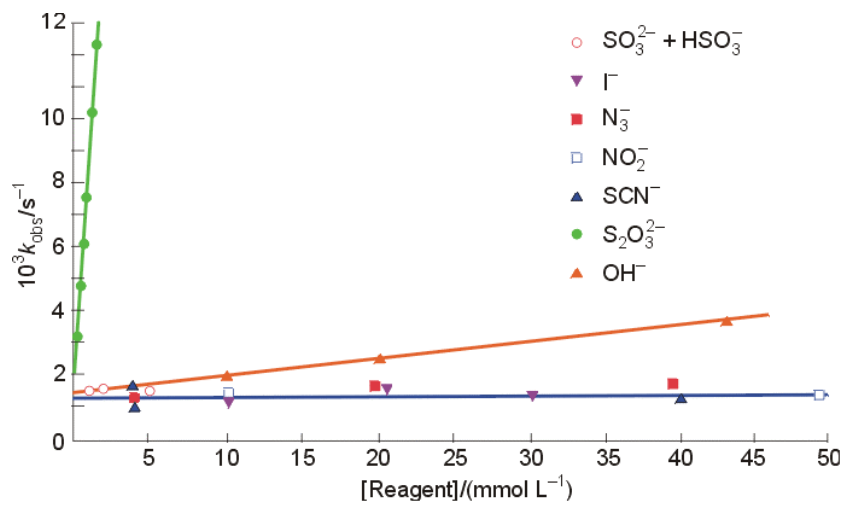
Comprobación de la ley de velocidad



(a)

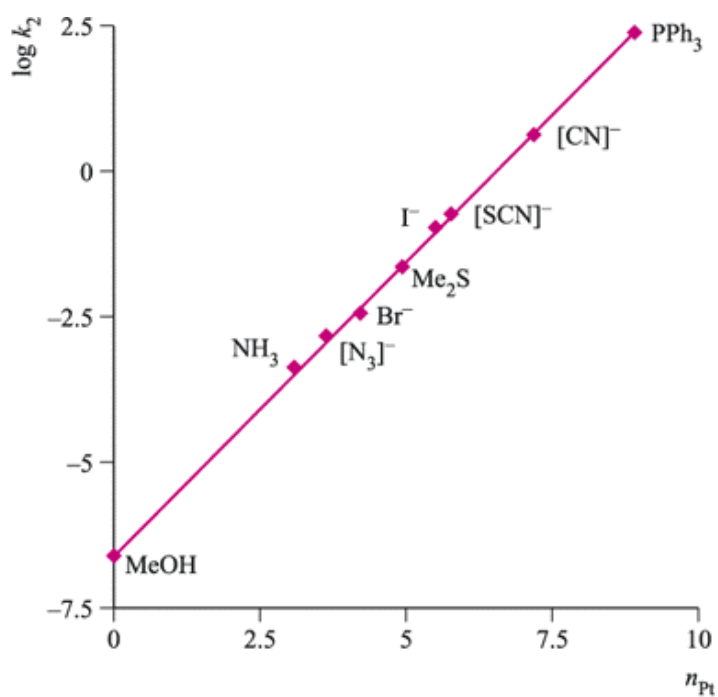


(b)

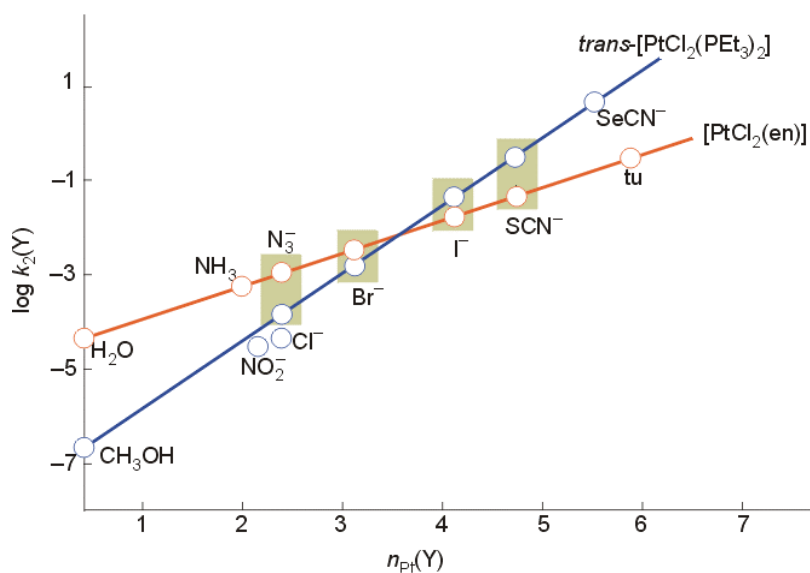


Carácter nucleófilo de los reactivos

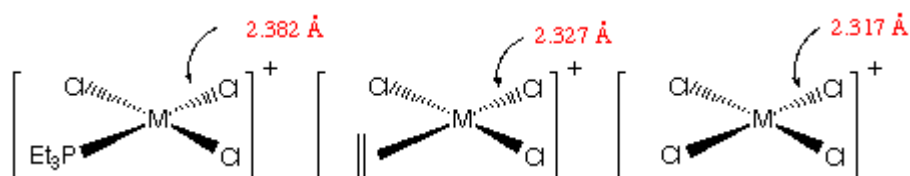
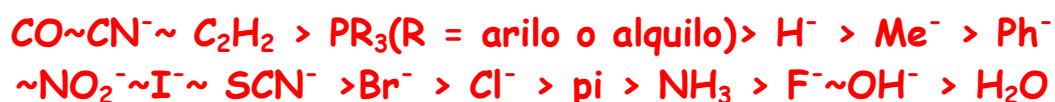
Nucleophile	n_{Pt}
MeOH	0.00
F ⁻	2.7
Cl ⁻	3.04
NH ₃	3.07
NO ₂ ⁻	3.22
N ₃ ⁻	3.58
Br ⁻	4.18
I ⁻	5.46
Ph ₃ Sb	6.79
Ph ₃ As	6.89
CN ⁻	7.14
Ph ₃ P	8.93



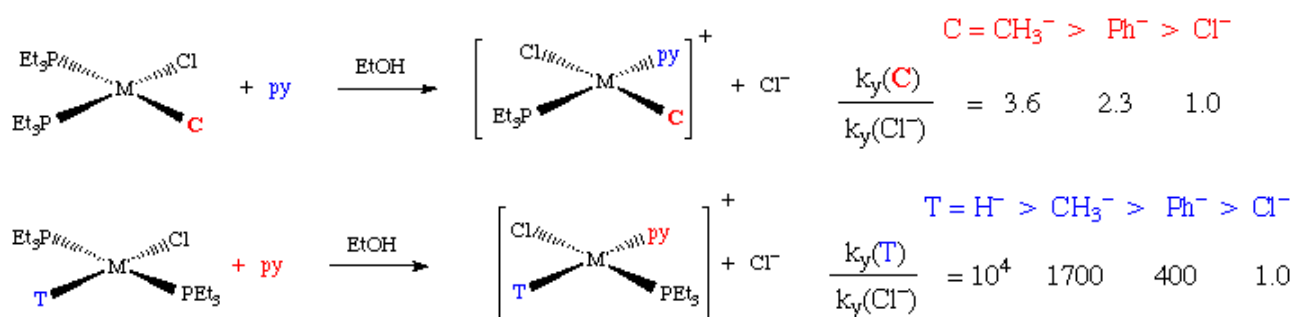
(b)



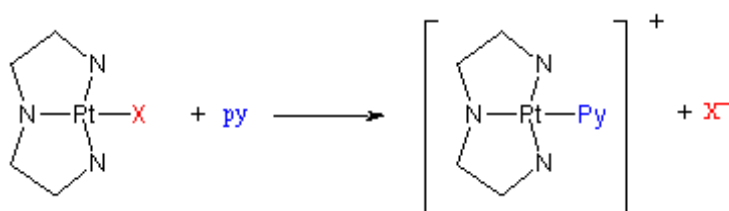
Influencia de la naturaleza de los grupos en *trans*



Influencia de la naturaleza de los grupos en *cis*



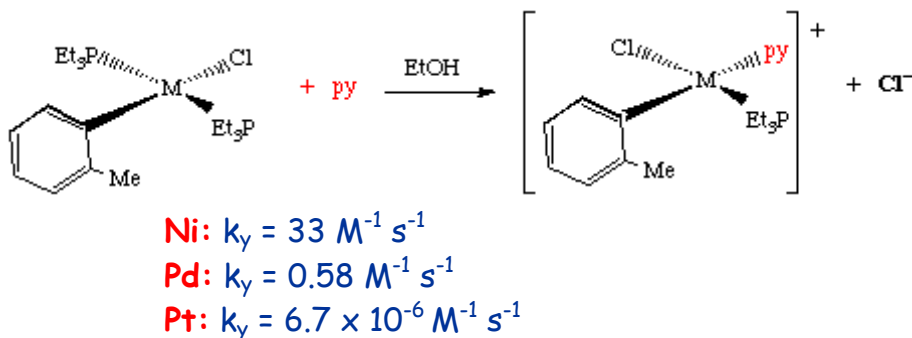
Influencia de la naturaleza del ligando saliente



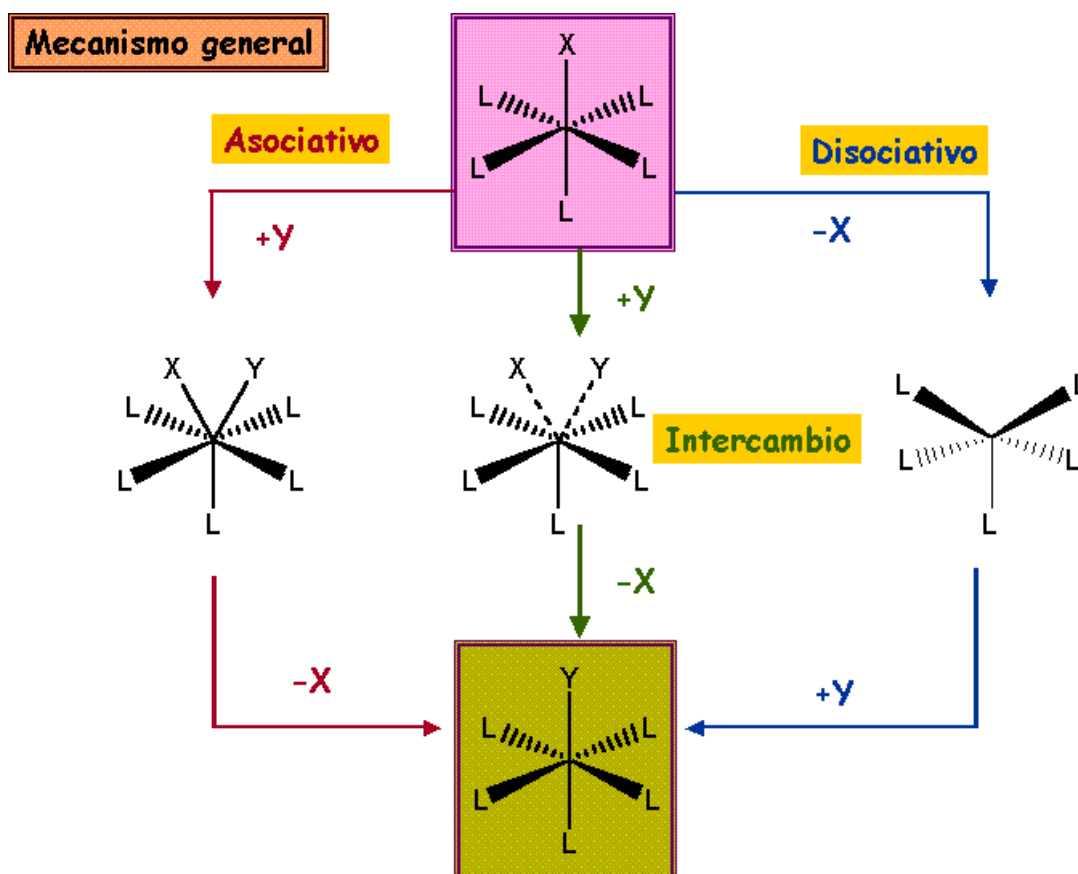
existe una variación de aproximadamente 10^6 en la velocidad desde los extremos de la serie



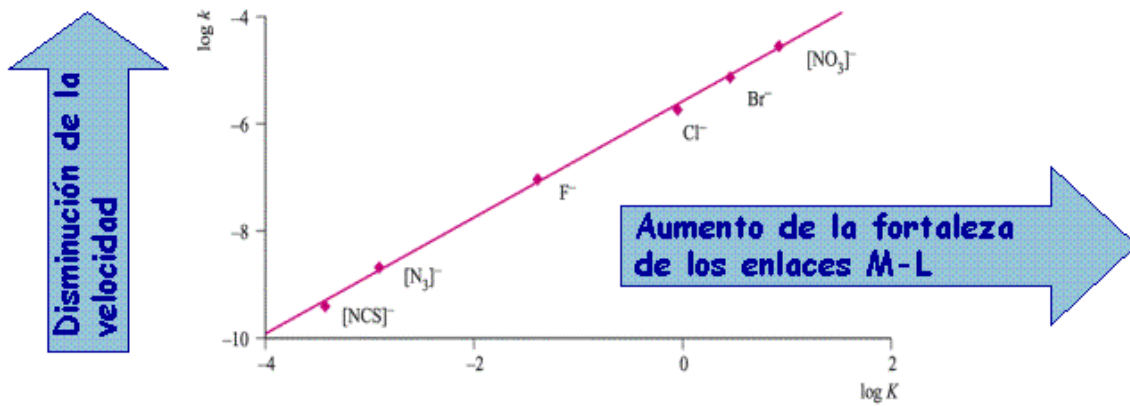
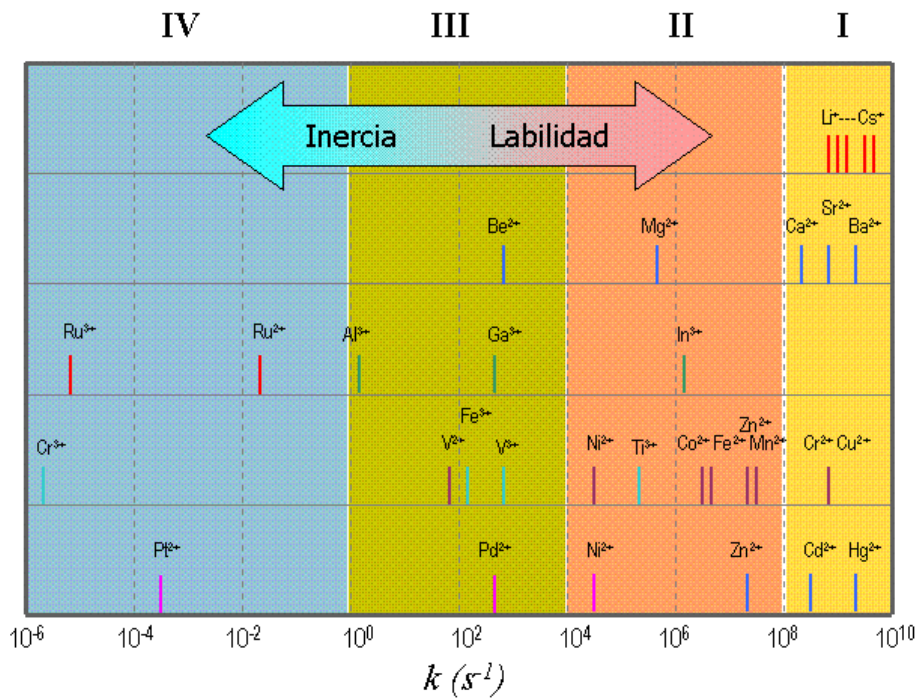
Influencia de la naturaleza del ión central



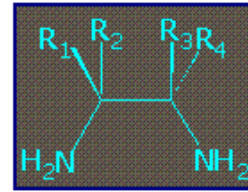
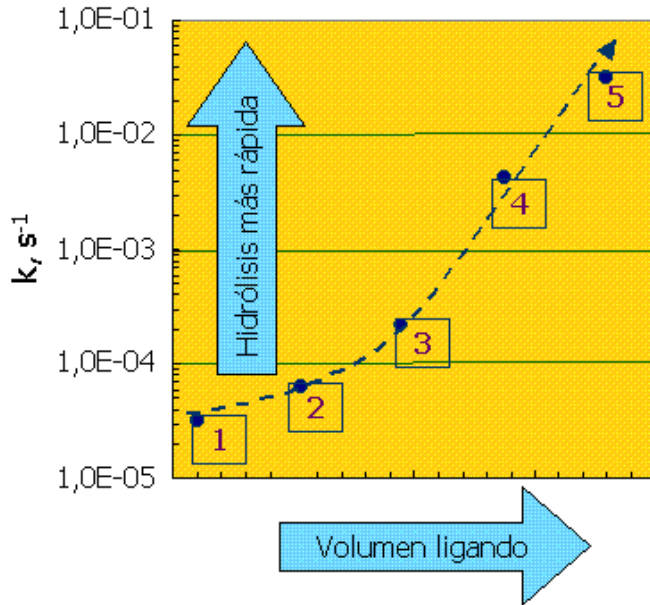
Mecanismo general de la sustitución de ligandos en complejos octaédricos



Reacciones de sustitución de agua



Reacciones de hidrólisis



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	H	H	H	H
2	CH ₃	H	H	H
3	CH ₃	H	CH ₃	H
4	CH ₃	CH ₃	H	H
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃