

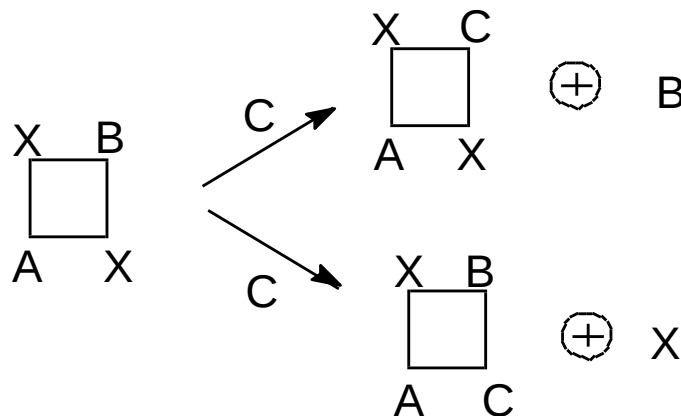
CINETICA Y MECANISMOS DE REACCIÓN

EFFECTO TRANS

Las reacciones están controladas por efectos:

- Termodinámicos: ΔG
- Cinéticos

Empezaremos por estudiar las reacciones de sustitución en complejos cuadrados. Hay ligantes que favorecen la sustitución en posición *trans* a ellos, a este hecho se le conoce como *efecto trans*.





Dado que son reacciones en disolución puede haber reordenamientos posteriores.

Experimentalmente se observa que no necesariamente se obtienen de entre los productos *posibles* los más estables. Desde el punto de vista cinético, la forma de acelerar una reacción es disminuir la energía de activación, al estabilizar el complejo activado y/o desestabilizar a los reactivos.

No olvidar que hay reacciones favorecidas termodinámicamente pero que son extremadamente lentas.



Reseña histórica:

1893: Werner menciona proceso de "eliminación *trans*".

1926: Chernayaev usa el término *efecto trans* para describir la influencia de un grupo coordinado en orden, con objeto de facilitar la preparación de complejos.

1955: Chatt propone que el efecto o la influencia *trans* de un grupo coordinado a un ion metálico, es la tendencia de dicho grupo a dirigir a otro entrante en la posición *trans*.

1952: Quagliano y Shubert proponen que el efecto *trans* causa que el enlace de un ligante en posición *trans* a otro electronegativo o debilitante sea debilitado.



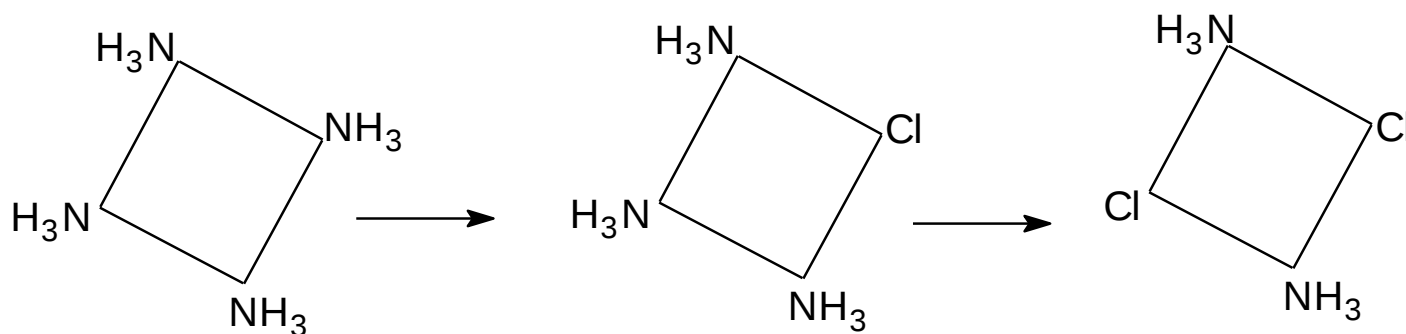
1952: Conferencia en Rusia sobre efecto *trans*, "En compuestos con estructura cuadrada u octaédrica alrededor de un ion metálico central, la velocidad de sustitución de un átomo o molécula unida al ion metálico, está determinada por la naturaleza del sustituyente opuesto en la diagonal. Así, la estabilidad del enlace entre el átomo central y el sustituyente está poco afectada por el efecto de los átomos o moléculas vecinas que no estén en posición *trans* en la diagonal del cuadrado".

1962: Basolo y Pearson lo definen "como el efecto que un grupo coordinado produce en la velocidad de sustitución de ligantes opuestos a él".

Gran relevancia en la preparación y estudio de la reactividad de complejos de Pt (grandes yacimientos de este metal en Rusia). Muchos de los estudios se han realizado con complejos de Pt, aunque también se han realizado estudios con compuestos de iones d^8 de bajo espín como Ni(II), Pd(II), Au(III), Rh(I) e Ir(I).

PREPARACION DE COMPUESTOS.

La sal de Reiset se obtuvo:



trans

En todos los casos se trata de compuestos de Pt(II). A partir de esta reacción se puede deducir que el Cl⁻ es mejor orientador *trans* que el NH₃.

Para preparar el isómero *cis* se parte del tetracloroplatinato(II) y se adicionan dos moles de NH₃.

En general las reacciones de *cis*-[PtCl₂AB] producen compuestos sustituidos en *cis* y *trans*, lo que dependerá de cuál de los sustituyentes es un mejor director *trans*.

Secuencia *trans*:

CN⁻ $\approx$ CO $\approx$ C₂H₄ $\approx$ NO $\approx$ H⁻ > CH₃⁻ $\approx$ SC(NH₂)₂ $\approx$ SR₂ $\approx$ PR₃ > SO₃H⁻ > NO₂⁻ $\approx$ I⁻ $\approx$ SCN⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > pi > RNH₂ $\approx$ NH₃ > OH⁻ > H₂O



Mecanismo y teorías del efecto *trans*.

Controlado cinéticamente, diferencia en energías entre los reactivos y el complejo activado.

Dos puntos de vista:

-Debilitamiento del enlace del grupo coordinado en posición *trans* al ligante en estudio en un complejo estándar o equilibrio, esto se refiere a la *influencia trans* (concepto estático).

-Visión dinámica, *efecto trans*.

Teorías que se han desarrollado para explicar este fenómeno:

i) Polarización, opera de acuerdo a la distribución de carga.

ii) Teoría del enlace π .



iii) Chatt y Orgel (aceptores π), mecanismo de reacción asociativo, intermediario pentacoordinado.

iv) Teoría del enlace σ .

CINETICA DE LAS REACCIONES DE SUSTITUCION EN COMPLEJOS CUADRADOS.

La velocidad de sustitución en complejos cuadrados depende de la naturaleza del ligante *trans* al grupo saliente, buenos directores *trans* son grupos activantes que aumentan la velocidad de reacción.

La naturaleza del grupo entrante y la naturaleza del grupo saliente son dos factores que afectan la velocidad de reacción.

La ley de velocidad para la siguiente reacción:

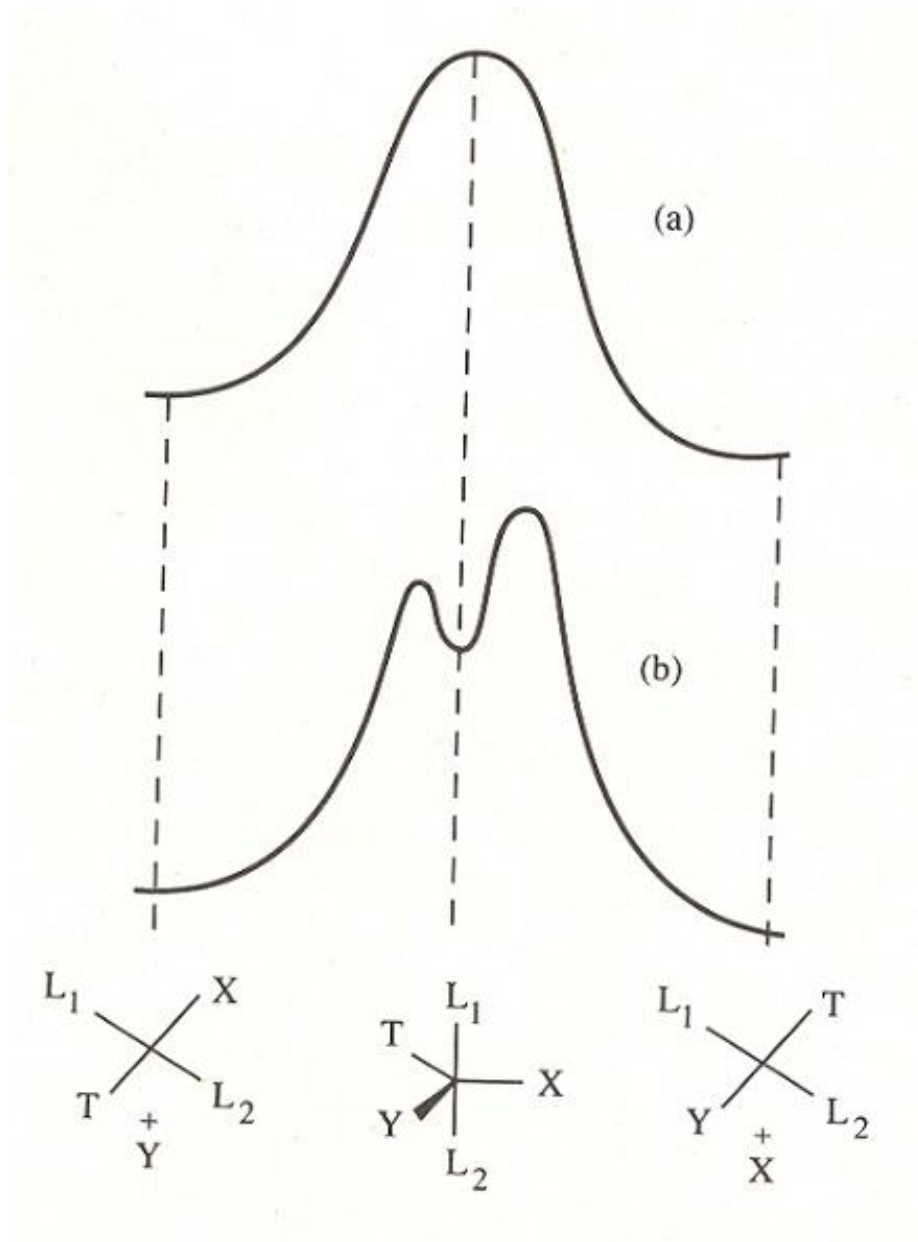


se expresa:

$$\frac{dP}{dt} = k[\text{PtX}_4^{-2}][\text{E}]$$

Se trata de un mecanismo asociativo S_N^2 (Sustitución nucleofílica bimolecular, o de segundo orden) o mecanismo A.

En contraposición se tiene un mecanismo disociativo D o Sustitución nucleofílica unimolecular o de primer orden S_N^1 .



Coordenada de reacción para una reacción de sustitución de un compuesto cuadrado; a) complejo activado con geometría de bipirámide trigonal; b) intermediario con geometría de bipirámide trigonal.



También es posible encontrar un tipo de mecanismo de intercambio I , que es un mecanismo concertado, en el que se tiene una acción simultánea del grupo entrante y del grupo saliente.

Un orden general del aumento de la velocidad de reacción con respecto al grupo entrante:



Un grupo entrante que puede tomar una posición ecuatorial con fuerte enlace π puede estabilizar al intermediario y promover la reacción. Sin embargo, los grupos salientes con fuerte enlace π serán grupos salientes pobres y retardarán la reacción.



Lo importante aquí no es el tipo de enlace sino la fuerza del enlace. El CN^- y SCN^- son grupos salientes pobres, ya que forman enlaces σ y π fuertes, mientras que los haluros forman enlaces más débiles y son buenos grupos salientes tanto en complejos como en compuestos orgánicos.

LABILIDAD, INERCIA, ESTABILIDAD, INESTABILIDAD

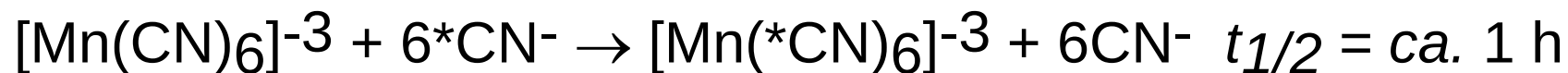
Los dos primeros son conceptos cinéticos, los dos últimos son conceptos termodinámicos.

Considere los complejos:





Los tres complejos son estables, sin embargo la velocidad de intercambio de los ligantes CN^-





CINETICA Y VELOCIDADES DE REACCION DE SUSTITUCION EN COMPLEJOS OCTAEDRICOS

Gray y Langford sugirieron la siguiente clasificación, de acuerdo a la velocidad de intercambio de agua coordinada:

Clase I. Reacción de intercambio extremadamente rápida, las constantes de velocidad de reacción de primer orden son aproximadamente 10^8 s^{-1} . Los enlaces son básicamente electrostáticos, se incluyen a los metales alcalinos y alcalinotérreos. Las reacciones no se pueden seguir ni con las técnicas empleadas para las reacciones más rápidas.



Clase II. Reacción de intercambio rápida, las constantes de velocidad de reacción de primer orden están en el intervalo entre 10^5 y 10^8 s⁻¹. Se pueden estudiar con las técnicas para las reacciones más rápidas, técnicas de relajación. Iones metálicos de transición dipositivos y lantánidos tripositivos.

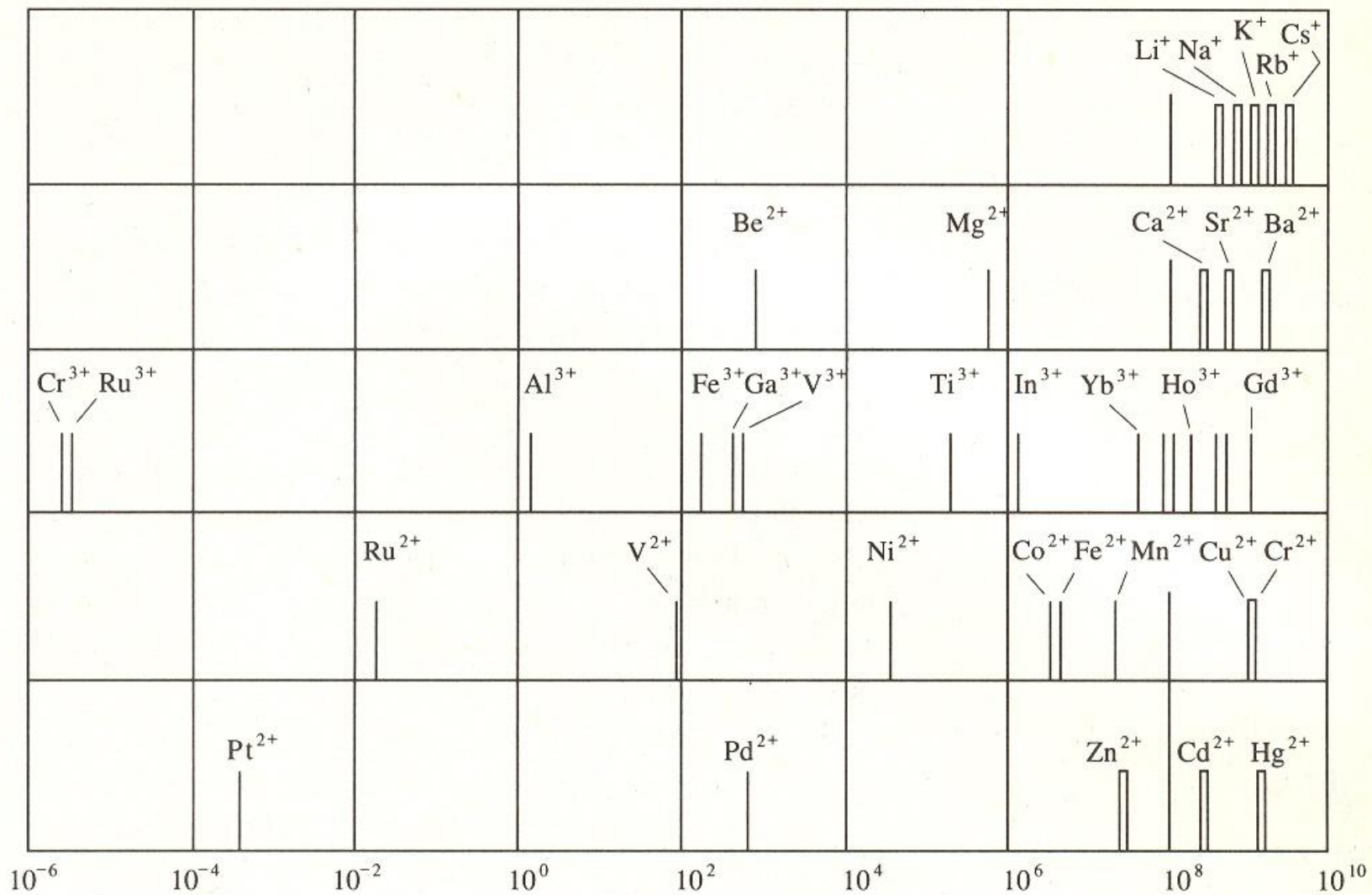
Clase III. La reacción de intercambio de agua es relativamente lenta en comparación con las otras dos clases, las constantes de velocidad de reacción de primer orden están en el intervalo entre 1 y 10^4 s⁻¹. La reacción se puede seguir por técnicas cinéticas convencionales (inclusive técnicas de flujo). Ion metálico de transición tripositivo.



Clase IV. La reacción de intercambio de agua es lenta, complejos inertes. Las constantes de velocidad de reacción de primer orden están en el intervalo entre 10^{-1} y 10^{-9} s^{-1} . Cr(III), d^3 , Co(III) (bajo espín d^6), Pt(II) (bajo espín d^8). Los complejos de la clase IV presentan una gran estabilización de campo cristalino, esta estabilización se pierde al formar el complejo activado, lo que no favorece la reacción.

La comparación entre iones dipositivos y tripositivos es difícil ya que la carga la velocidad también está afectada por la carga del ion metálico que hace más fuerte el enlace metal-ligante.

Cuando se analizan iones dipositivos, también se observa que aquellos que tienen menor energía de estabilización del campo cristalino reaccionan más rápidamente.



Constantes de velocidad para el intercambio de H₂O para cationes solvatados.

System	High spin		Low spin	
	C.N. = 5	C.N. = 7	C.N. = 5	C.N. = 7
d^0	0	0	0	0
d^1	+0.57	+1.28	+0.57	+1.28
d^2	+1.14	+2.56	+1.14	+2.56
d^3	-2.00	-4.26	-2.00	-4.26
d^4	+3.14	-1.07	-1.43	-2.98
d^5	0	0	-0.86	-1.70
d^6	+0.57	+1.28	-4.00	-8.52
d^7	+1.14	+2.56	+1.14	-5.34
d^8	-2.00	-4.26	-2.00	-4.26
d^9	+3.14	-1.07	+3.14	-1.07
d^{10}	0	0	0	0

^a Units are Dq or $\Delta/10$. Negative quantities refer to *loss* of LFSE and destabilization of the complex.

^b Modified from Basolo, F.; Pearson, R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1967.

Cambio en energía de estabilización de campo cristalino para compuestos octaédricos, al cambiar de número de coordinación 6 a 5 (SqP) ó a 7 (BPP).

MECANISMOS DE LAS REACCIONES DE SUSTITUCION

Es posible pensar que los complejos octaédricos puedan reaccionar mediante un mecanismo asociativo (*A*), disociativo (*D*) o de intercambio (*I*). Sin embargo, se ha encontrado que la mayoría de las reacciones se da mediante un mecanismo concertado en cierto grado.

- Efecto *trans* presente.

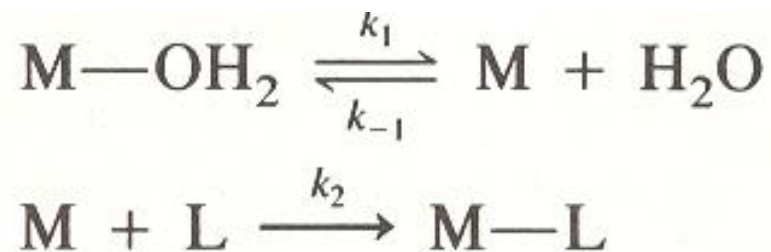
- Se ha hecho un estudio sistemático con complejos de Co(III), mecanismo I_d :

Las velocidades correlacionan con la fuerza del enlace M-L que se rompe, el aumento de carga negativa en el metal incrementa la velocidad de reacción y el valor de ésta es independiente de la naturaleza del grupo entrante.

Consideremos el reemplazo de H₂O por un ligante L en condiciones neutras:



Si la reacción procede por un mecanismo disociativo:



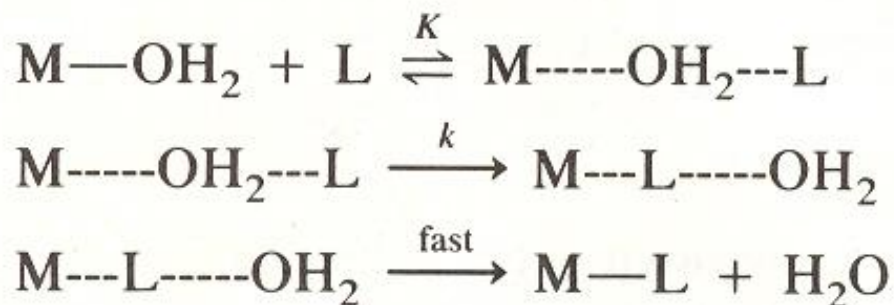
La ley de rapidez de reacción es:

$$\text{rate} = -d[\text{M—OH}_2]/dt = \frac{k_1 k_2 [\text{M—OH}_2] [\text{L}]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{L}]}$$

A grandes concentraciones de L, $k_2 [\text{L}] > k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]$, entonces:

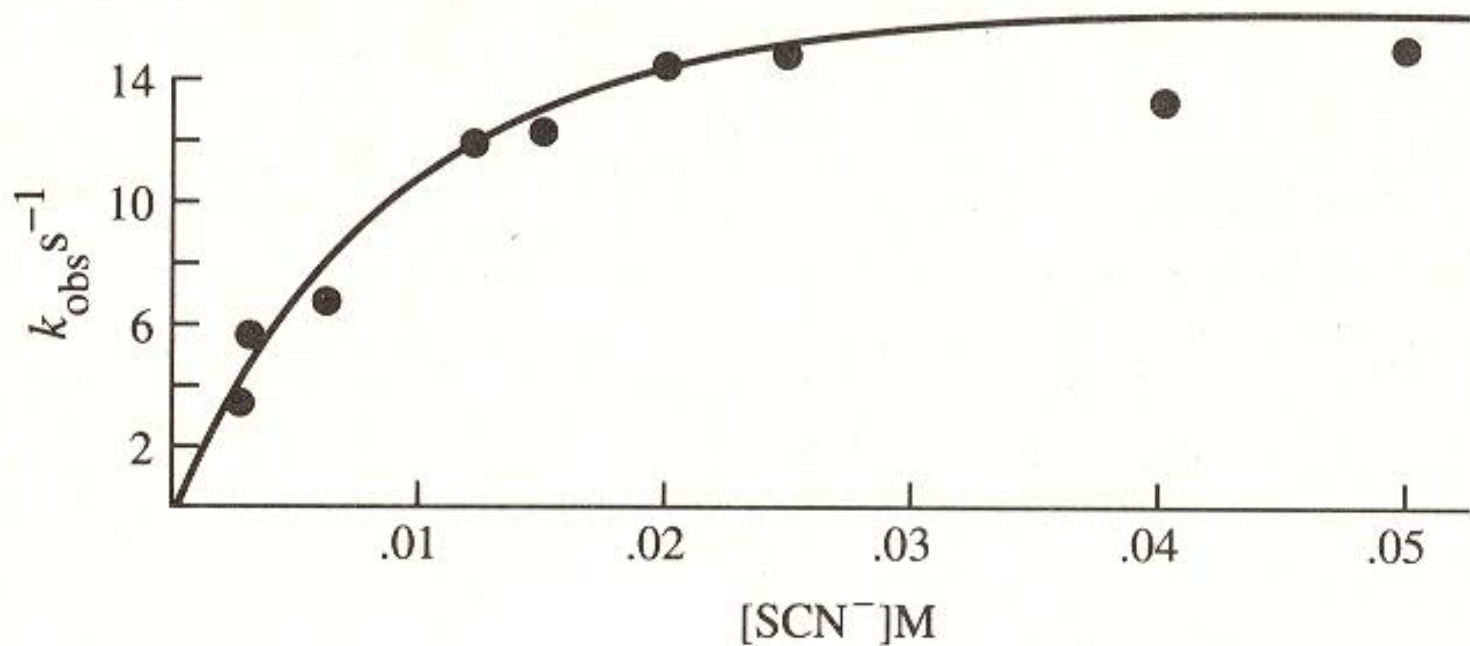
$$\text{rate} = k_{\text{obs}} [\text{M—OH}_2]$$

A menores concentraciones de L tanto L como H₂O compiten por M y la ley de rapidez muestra dependencia en [L]. Por ejemplo la reacción de SCN⁻ con el complejo hematóporfirina de Co(III), que se puede describir mediante las siguientes ecuaciones:



Cuya ley de velocidad es:

$$\text{rate} = \frac{kK[\text{M—OH}_2][\text{L}]}{1 + K[\text{L}]}$$



Dependencia de k_{obs} en $[\text{SCN}^-]$ (grupo entrante), en la sustitución de H_2O en una hematoporfirina de Co(III)



Reacciones de intercambio de ligantes

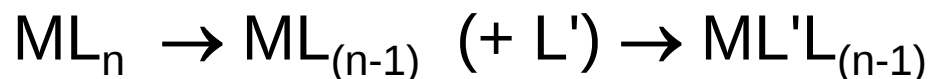
- La cinética está determinada por el ion metálico (clase, carga)
- La velocidad determinada por los ligantes (quelatos)
- Diferencia de aproximadamente 15 órdenes de magnitud
- Uso en la síntesis de ciertos isómeros
- Cinética vs termodinámica
- mecanismos: D, A o I!
- El efecto trans

Mecanismos de intercambio de ligantes

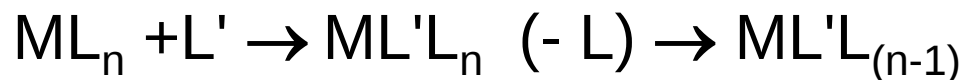
¿Se detecta un intermediario? Si no, entonces: Se trata de un mecanismo I (intercambio)

¿Si? ¿Mayor o menor número de coordinación?

Disociativo:



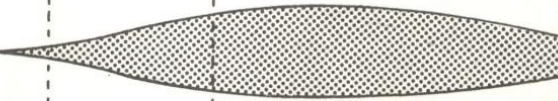
Asociativo:



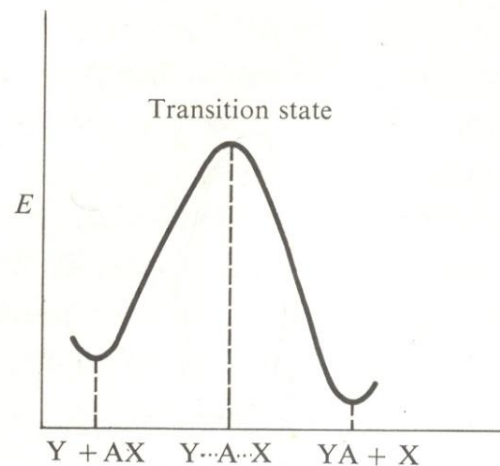
Intercambio:



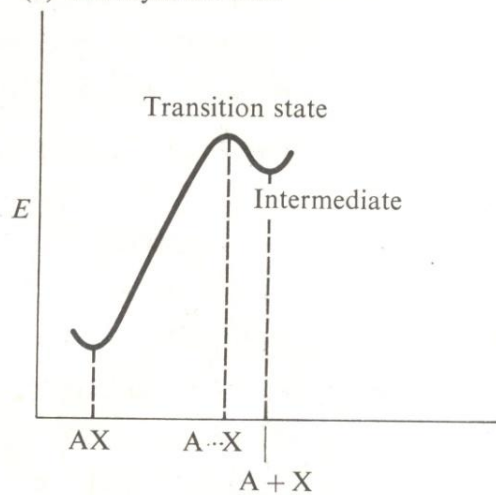
(como una reacción S_N2 , no se detecta intermediario)

	Evidence for an intermediate of lower coordination number	No evidence for an intermediate		Evidence for an intermediate of higher coordination number
Stoichiometric mechanism	D	I		A
Intimate mechanism	D	I _d	I _a	A
Ingold definition	S _N 1(Lim.)	S _N 1	S _N 2	S _N 2(lim.)
Sensitivity of rate to nature of entering group	Rate independent of nature of entering group	Rate dependent on nature of entering group		
				

(i) Synchronous

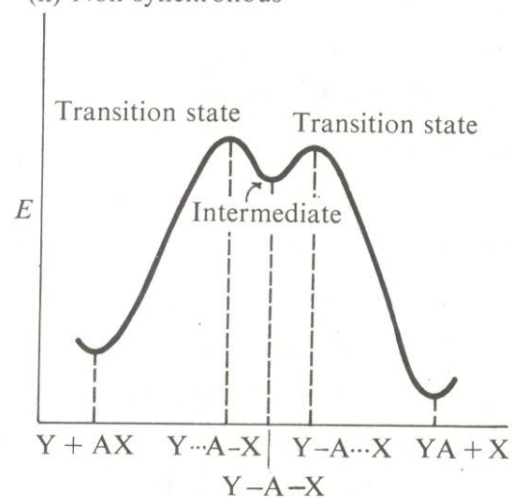


(ii) Non-synchronous



ii(a) Dissociative

(ii) Non-synchronous



ii(b) Associative

Fig. 3 – 1 Reaction profiles for substitution reactions

Table 3-1

<i>Coordination number</i>	<i>Geometry</i>	<i>Characteristic mechanism</i>
4	Tetrahedral	Depends on electron configuration e.g., D, I _d , I _a for C; I _a , A for Si, Ge; D, I _a , A for P; D, I _d for transition elements in low oxidation states. I _a , A for intermediate and high oxidation states.
4 5	Planar	A Insufficient data for any systematic discussion.
6 7 and higher	Octahedral	D, I _d (I _a). hardly studied.

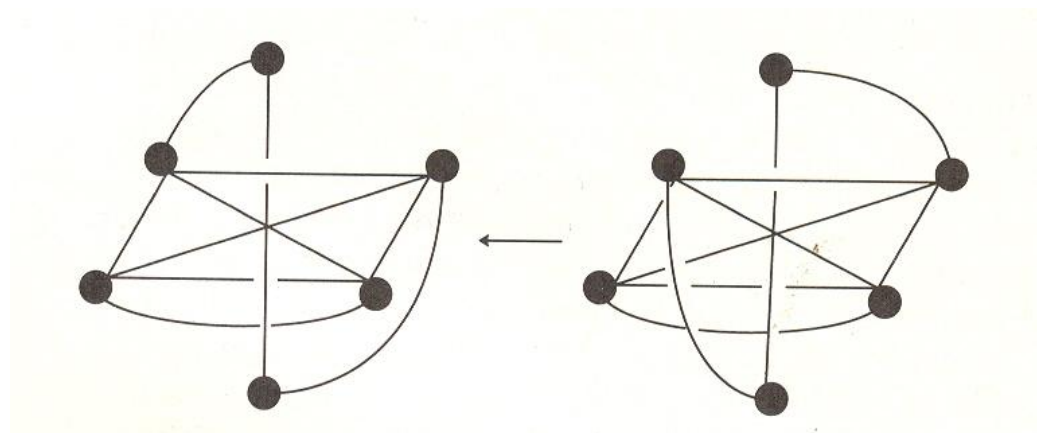
REACCIONES DE RACEMIZACION E ISOMERIZACION

Reacciones de Isomerización.

Se le ha dado considerable interés al estudio de las reacciones de racemización (tris quelatos).

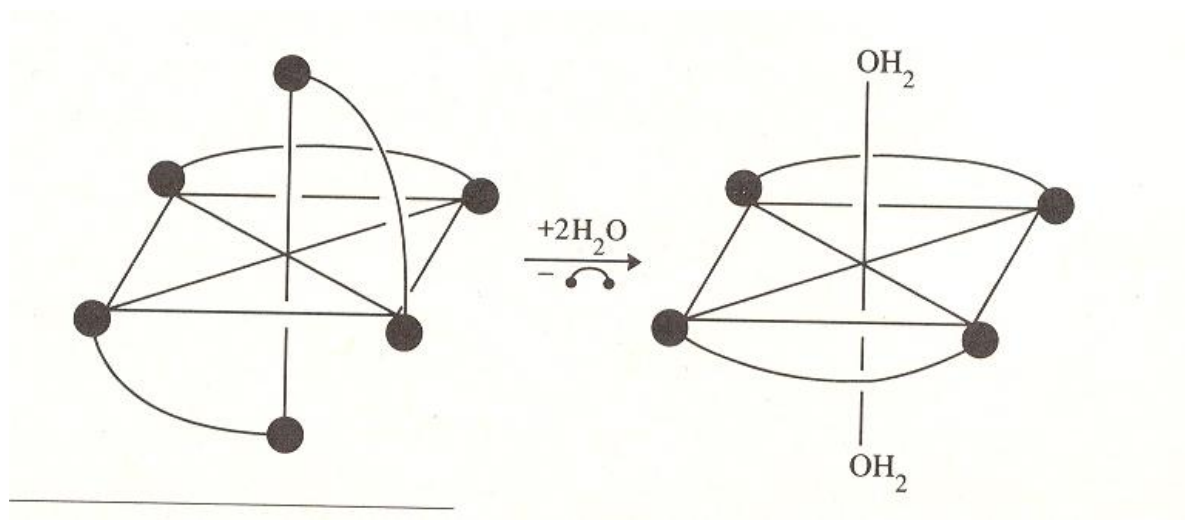
Varios mecanismos posibles:

- 1) Disociación completa de un ligante, por ejemplo. $\text{tris(fenantrolín)níquel(II)}$ racemiza a la misma velocidad con la que se disocia un ligante.
- 2) Solamente se desprende una pata del ligante, se forma un intermediario pentacoordinado, mediante una pseudorrotación de Berry las posiciones cambian.
- 3) Mecanismo de "*twist*", no requiere ruptura de enlaces.



Hay varios mecanismos para esa posible inversión.

Uno incluye la disociación completa de un ligante quelatante.



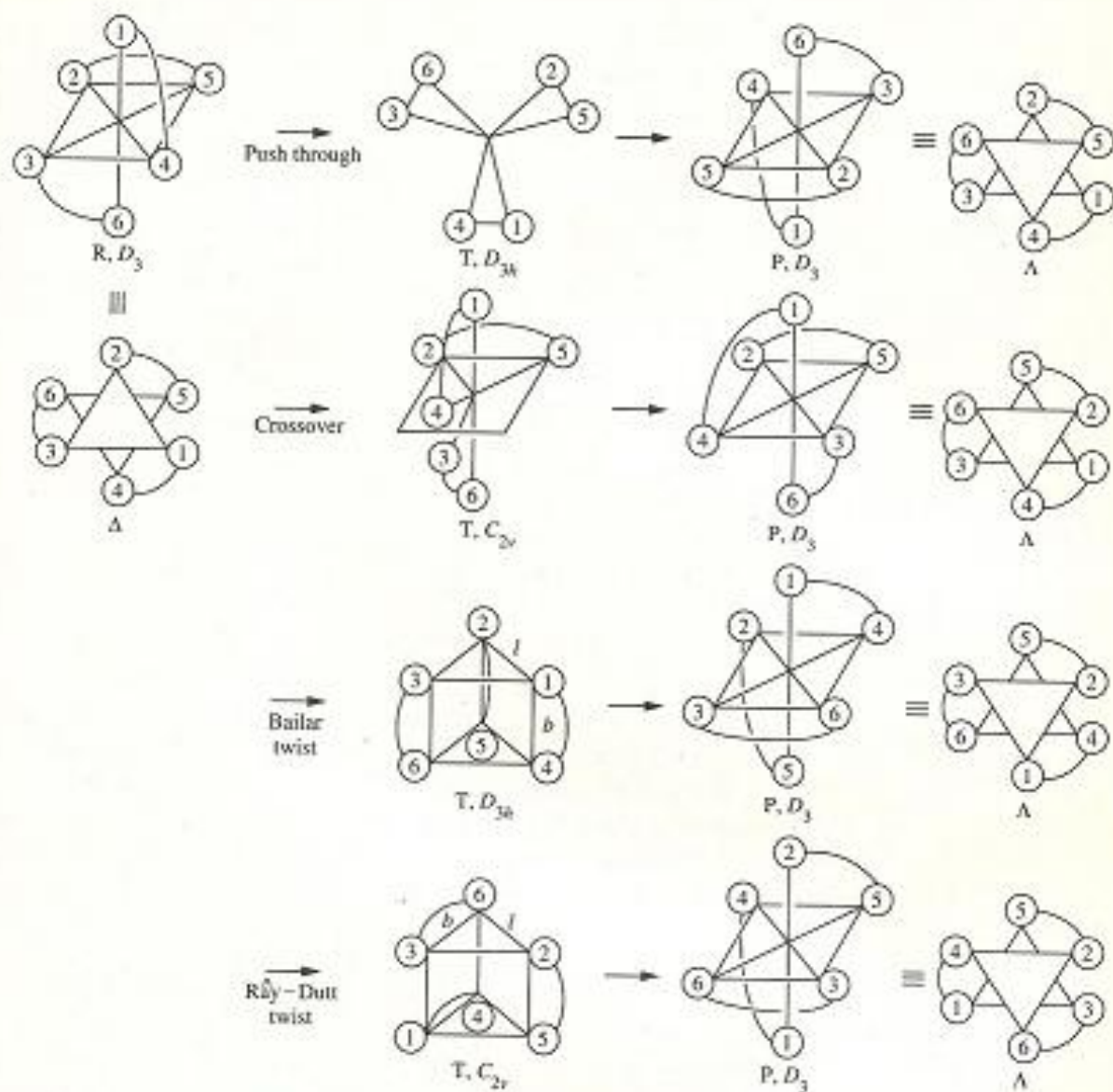
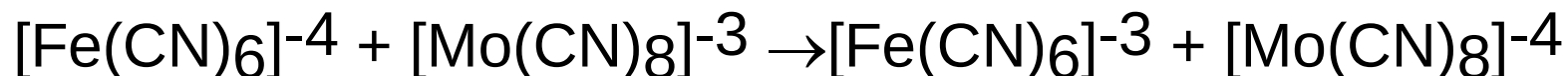


Fig. 13.7 Four intramolecular mechanisms for racemization of a tris(chelate) octahedral complex (R = reactant; T = transition state; P = product). Only the Bailar and Ray-Dutt twists are energetically acceptable. [Modified from Rodger, A.; Johnson, B. F. G. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 3061–3062. Used with permission.]

MECANISMOS DE LAS REACCIONES REDOX

Esfera externa y Esfera interna.

Esfera externa:

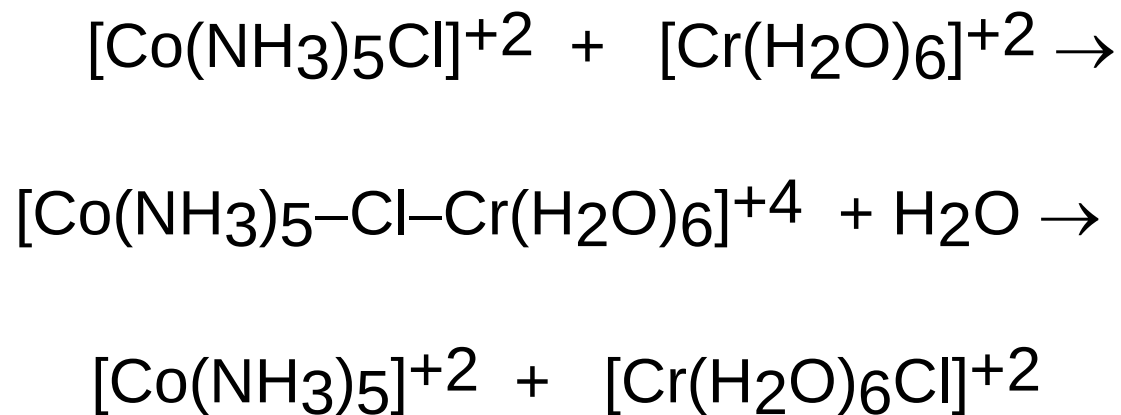


Las esferas de coordinación de los iones metálicos no se alteran.

La velocidad de reacción es mayor que para el intercambio de ligantes.

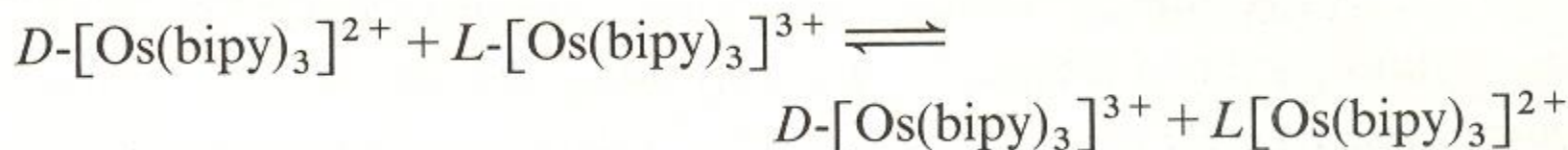
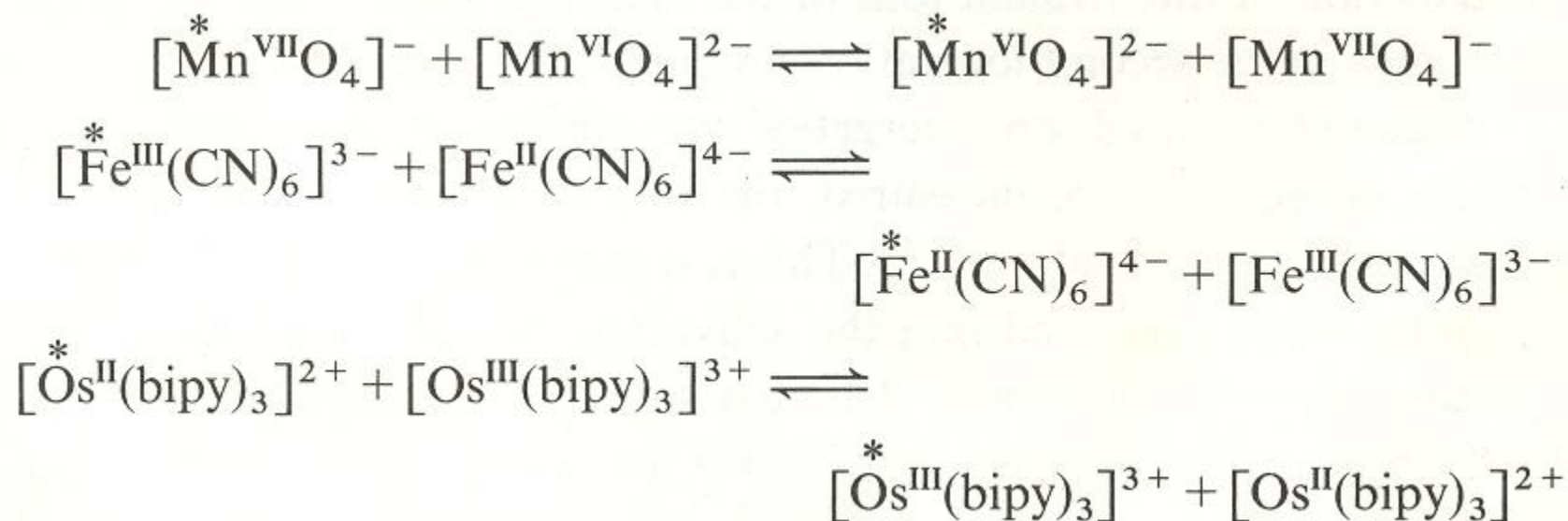
Esfera Interna:

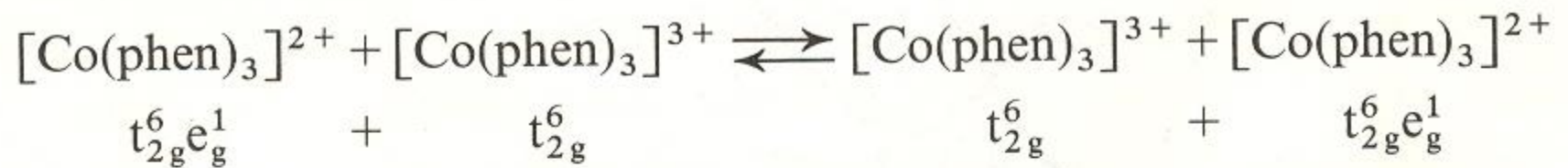
El ligante está involucrado en la transferencia de electrones de un metal al otro.



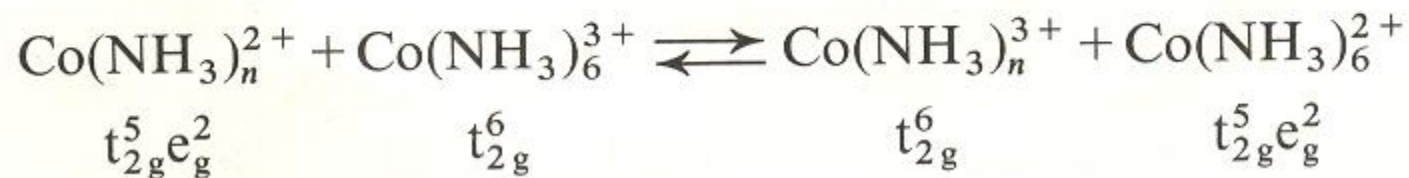
La velocidad de reacción no puede ser mayor que la de intercambio del ligante.

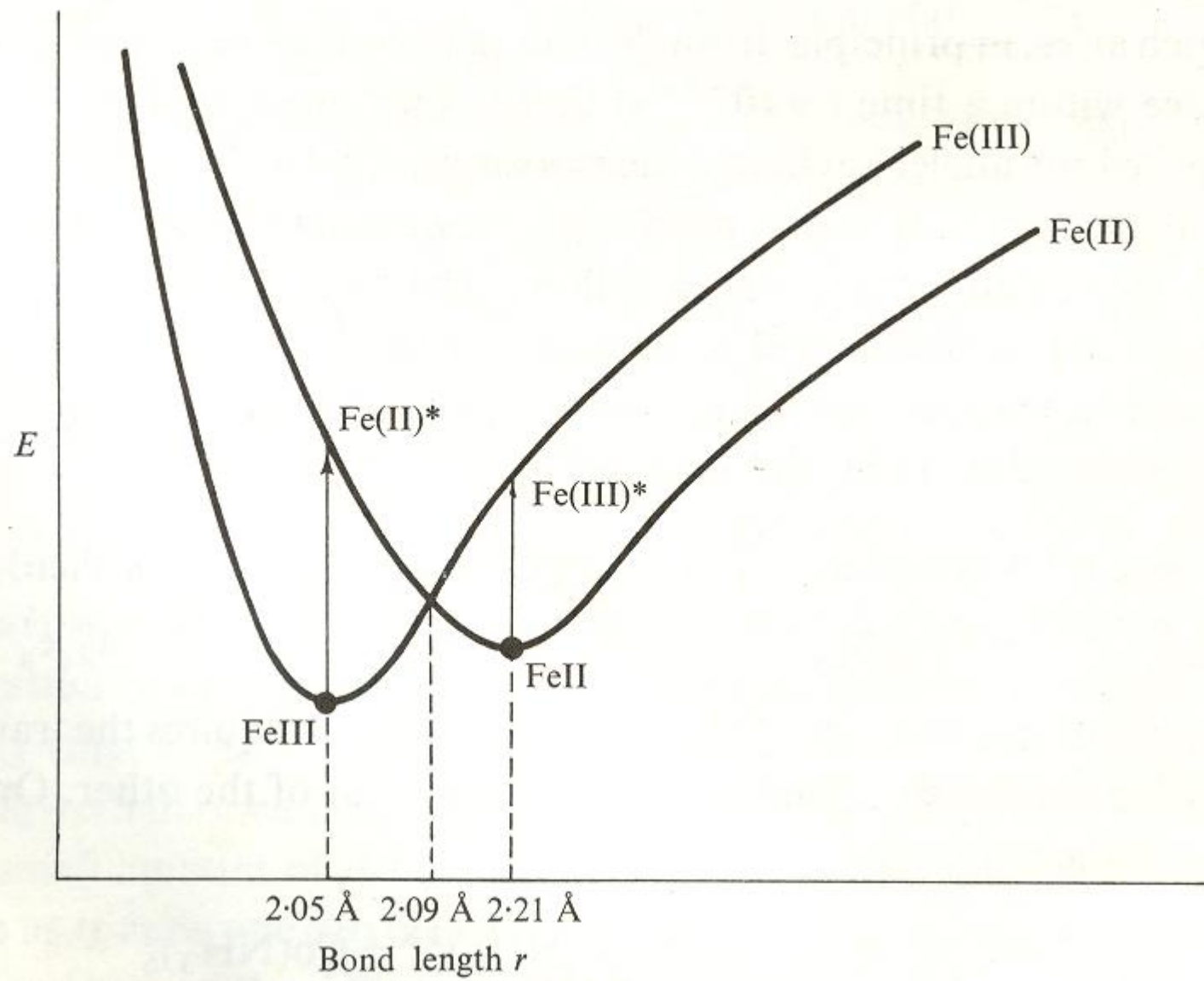
Velocidad de reacción independiente de uno de los reactivos. Paso determinante la disociación de un ligante de un reactivo.

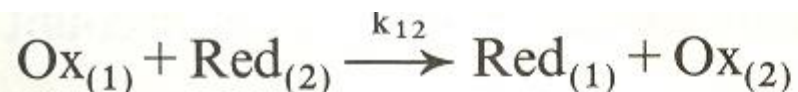




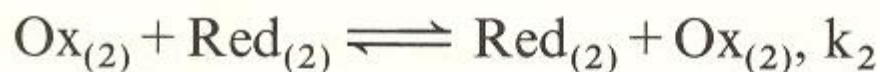
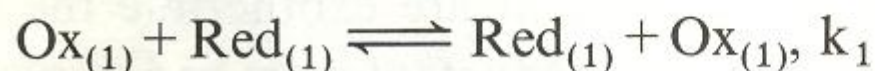
which has a rate constant of $1 \cdot 1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 25° simply requires the transfer of electron from the e_g orbital of one cobalt to that of the other. On the other hand, the reaction







to be obtained from the equilibrium constant of the above reaction, K_{12} , and the rate constant for the symmetrical reactions

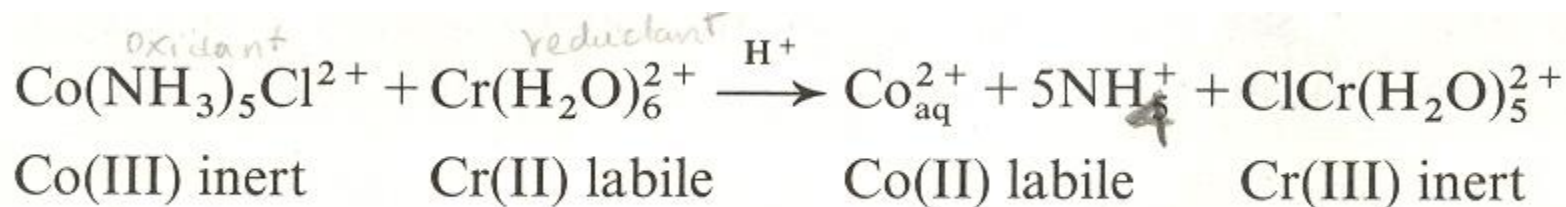


using the expression

$$k_{12} = (k_1 k_2 K_{12} f)^{1/2}$$

f is generally close to unity and given by the expression

$$\log f = (\log K_{12})^2 / 4 \log(k_1 k_2 / Z^2)$$



- (1) $\text{Red}_{(1)}^\bullet + \text{X}-\text{Ox}_{(2)} \longrightarrow \text{Red}_{(1)}^\bullet-\text{X}-\text{Ox}_{(2)}$ bridge formation
 or (1') $\text{Red}_{(1)}^\bullet-\text{X} + \text{Ox}_{(2)} \longrightarrow \text{Red}_{(1)}^\bullet-\text{X}-\text{Ox}_{(2)}$ (very uncommon)
- (2) $\text{Red}_{(1)}^\bullet-\text{X}-\text{Ox}_{(2)} \longrightarrow \text{Ox}_{(1)}-\text{X}-\bullet\text{Red}_{(2)}$ electron transfer
- (3) $\left. \begin{aligned} \text{Ox}_{(1)}-\text{X}-\bullet\text{Red}_{(2)} &\longrightarrow \text{Ox}_{(1)}-\text{X} + \bullet\text{Red}_{(2)} \\ &\text{or } \text{Ox}_{(1)} + \text{X}-\bullet\text{Red}_{(2)} \\ &\text{or } \text{Ox}_{(1)} + \bullet\text{Red}_{(2)} + \text{X} \end{aligned} \right\} \text{bridge breaking}$







