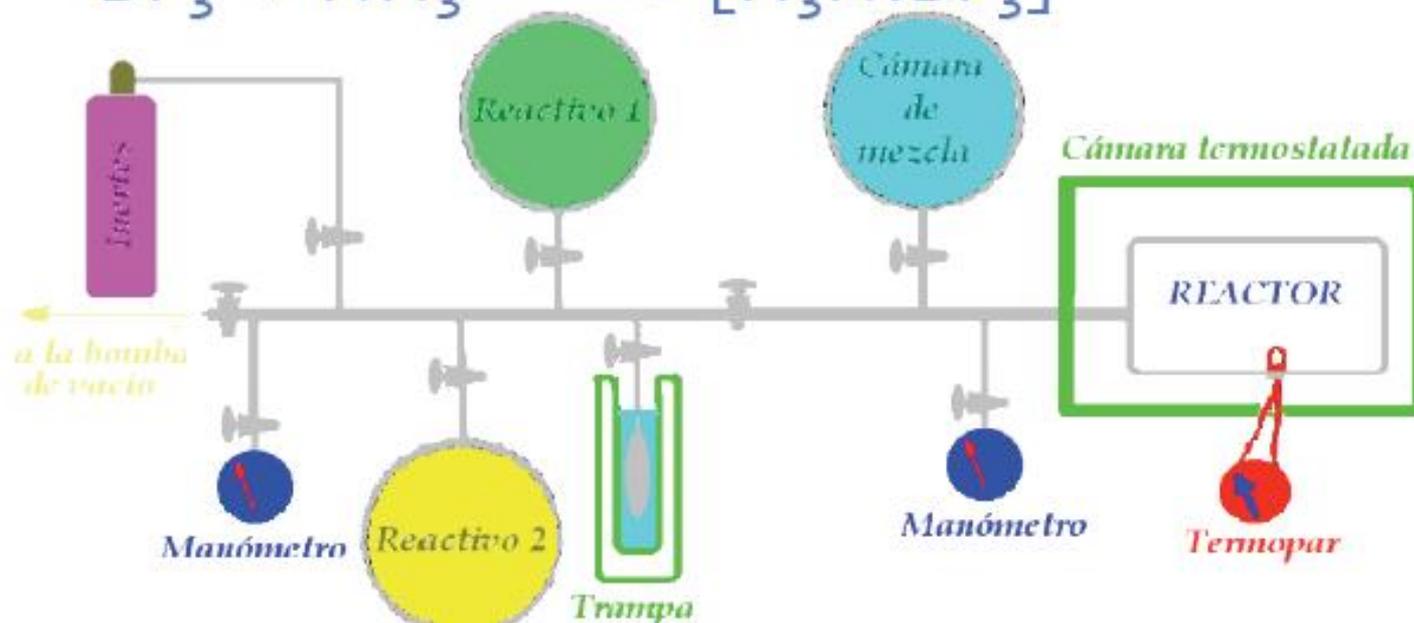
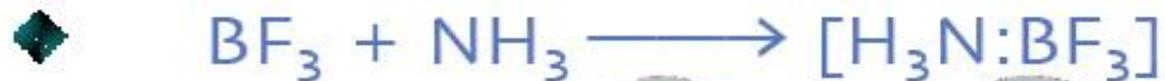


Reacciones de adición

- ◆ El método más directo de preparación del $[H_3N:BF_3]$ es haciendo una reacción en fase gas
- ◆ En ella se mezclan los dos gases por medio de un flujo controlado en un matraz previamente evacuado
- ◆ Todo esto usando una línea de vacío



Reacciones de adición

- ◆ En el caso de que uno de los reactivos sea un líquido y el otro sea un gas
- ◆ La técnica empleada requiere enfriar ambos reactivos con nitrógeno líquido en un recipiente evacuado donde se condensan por separado
- ◆ Por ejemplo en el caso del eter etílico y el BF_3
- ◆ Al calentar lentamente ocurre una reacción controlada:



Reacciones de adición

- ◆ Las reacciones entre dos líquidos, como en el caso del SnCl_4 y la trimetil amina
 - ◆ Se hacen mezclando rápidamente las disoluciones de ambos reactivos.
 - ◆ Las disoluciones se preparan con un disolvente volátil (eter, eter de petróleo, acetona) para eliminarlo rápida y fácilmente.
 - ◆ Esta reacción se lleva a cabo en eter de petróleo
- $$\text{SnCl}_4 + 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \rightleftharpoons \textit{trans}[\text{SnCl}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2]$$
- ◆ El cual se elimina a 60°C

Reacciones de adición

- ❖ ¡La presencia de un sólido en la mezcla de reacción debe evitarse a toda costa!
- ❖ Cuando no se puede evitar la presencia de reactivos sólidos, la purificación de los productos puede resultar muy complicada.
- ❖ Como es de esperarse, las reacciones de adición en los compuestos de coordinación están confinadas a aquellos elementos que pueden cambiar de número de coordinación fácilmente

Reacciones de adición

- ◆ Nuestro esquizofrénico favorito el Cu(II) nos proveerá muchos de los ejemplos de esta clase de reacciones
- ◆ Por ejemplo el $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ disuelto en un disolvente poco coordinante (dioxano o CH_2Cl_2)
- ◆ Se hace reaccionar con la piridina ($\text{Py} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) para dar el compuesto de adición:



Reacciones de sustitución

- ◆ La gran mayoría de los compuestos de coordinación (de ambos, elementos de transición o elementos representativos), se tienen que preparar por medio de reacciones de sustitución
- ◆ Los mecanismos de reacción de algunos de estos procesos se han investigado profundamente
- ◆ Pero hablaremos de ellos más tarde si nos da tiempo
- ◆ Como ya mencionamos, hay una distinción experimental de gran importancia entre los compuestos de coordinación *lábiles* e *inertes*

Reacciones de sustitución

- ◆ De manera que la formación de los complejos *lábiles* es virtualmente instantánea y al mezclar los reactivos inmediatamente obtenemos los productos y hay pocas dificultades en su preparación
- ◆ En tanto que la formación de los complejos *inertes* toma muchísimo más tiempo
- ◆ Ahora bien cada caso además tiene sus particularidades.
- ◆ En el caso de los complejos lábiles es difícil atrapar intermediarios en tanto que en el de los inertes esto puede acerse con relativa facilidad.

Reacciones de sustitución

- ◆ En el caso de los complejos lábiles deben tomarse en consideración los siguientes tres puntos:
 - **Primero**, en la práctica encontramos que es difícil preparar compuestos que tienen varios ligantes neutros unidos al mismo aceptor, aunque un ligante aniónico si puede coordinarse junto a una especie neutra
 - **Segundo**, aunque sea posible aislar y caracterizar completamente un compuesto sólido, es muy probable que en disolución predomine una especie completamente diferente
 - **Tercero**, algunos compuestos de coordinación presentan lo que se ha dado en llamar *solubilidad incongruente* y que está relacionado al punto anterior

Reacciones de sustitución

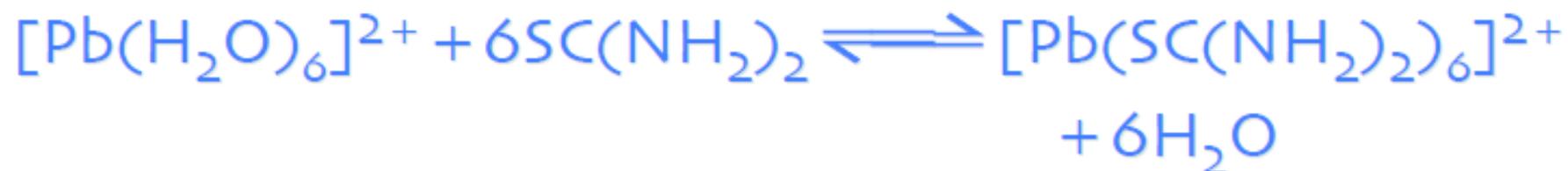
- ◆ Por ejemplo, si dejamos cristalizar una disolución de sulfato de hierro (II) con sulfato de amonio en proporción molar 1:1, se obtiene la famosísima *sal de Mohr*, decimos entonces que esta sal presenta *solubilidad congruente*
- ◆ Por otro lado, si dejamos cristalizando una disolución de KCl y CuCl_2 en una relación molar de 2:1, primero obtendremos cristales de KCl
- ◆ Y solamente si dejamos la disolución por un periodo mayor, obtendremos el complejo $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$
- ◆ Si intentamos recristalizar este compuesto, nos producirá primero la deposición del KCl.
- ◆ Decimos entonces que este compuesto presenta *solubilidad incongruente*

Reacciones de sustitución

- ◆ Un sistema puede presentar *solubilidad incongruente* a ciertas temperaturas y *congruente* a otras
- ◆ Las sales de Cu(II) en disolución acuosa al tratarse con un exceso de hidróxido de amonio en agua,
$$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$
- ◆ Se describen con una ecuación que muestra la sustitución completa del agua coordinada al aceptor por el amoníaco en un solo paso
- ◆ Aunque en realidad esto no es lo que se observa
- ◆ Pues esta reacción en realidad ocurre en varias etapas

Complejos lábiles

- ◆ Este es el caso de la reacción entre nitrato de plomo y tiourea acuosa



- ◆ Donde la naturaleza del ion Pb(II) en disolución acuosa no se conoce perfectamente

- ◆ Siendo probablemente una mezcla de especies poliméricas de composición intermedia entre



Complejos lábiles

- ◆ Al producir un complejo neutro en disolución acuosa, generalmente precipitará y podrá recristalizarse usando disolventes orgánicos.



- ◆ Evidentemente el protón eliminado del acetilacetato protonará al disolvente y se generará una competencia entre el protón y el metal por el ligante y dicho disolvente.
- ◆ Se conoce mucho más acerca del comportamiento de las reacciones de los compuestos de coordinación *inertes* que de los *lábiles*.
- ◆ Esto se debe a que hay muchos más datos cinéticos disponibles
- ◆ Y ello ha permitido determinar los mecanismos de reacción.

Complejos inertes

- ◆ La oxidación de las sales de Co(II) en disoluciones acuosas de hidróxido de amonio y carbonato de amonio produce el catión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^{2+}$
- ◆ Al calentar este ion con una disolución de ácido fluorhídrico acuoso durante una hora a 90°C , produce



- ◆ Para el caso de esta reacción, se sabe positivamente empleando los métodos apropiados, que el catión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ es un intermediario.

Complejos inertes

- ◆ El cobaltonitrito de potasio reacciona en disolución acuosa con etilendiamina (30 minutos o así) al calentar la disolución a 70°C



- ◆ En esta reacción se tiene evidencia de que $[\text{Co}(\text{en})(\text{NO}_2)_4]^-$ es un intermediario
- ◆ Al eliminar el disolvente de la mezcla de reacción, se podrá obtener un precipitado que contiene ambos iones
- ◆ Y que pueden separarse por medio de cristalización fraccionada

Complejos inertes

- ❖ Al preparar algunos compuestos, la presencia de agua debe evitarse, en particular cuando existe la posibilidad de formación de hidróxidos insolubles
- ❖ Por ejemplo, la acción del hidróxido de amonio en las sales hidratadas de Cr(III) produce la precipitación de varios hidróxidos de Cr y no a la formación de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- ❖ Este compuesto se prepara fácilmente empleando amoníaco líquido y cloruro de cromo anhidro

Complejos inertes

- ◆ Cuando el ligante es insoluble en agua, es necesario emplear disolventes no acuosos
- ◆ Así la preparación de compuestos de coordinación con ligantes de la familia de las fosfinas (PR_3) exige el empleo de disolventes alcohólicos (metanol y etanol anhidros y algunos alcoholes superiores)
- ◆ Los éteres alifáticos y los acetales (tetrahidrofurano y dimetoxietano) se emplean como disolventes en las reacciones de los haluros metálicos anhidros, ya que estos resultan ser razonablemente solubles en tales disolventes

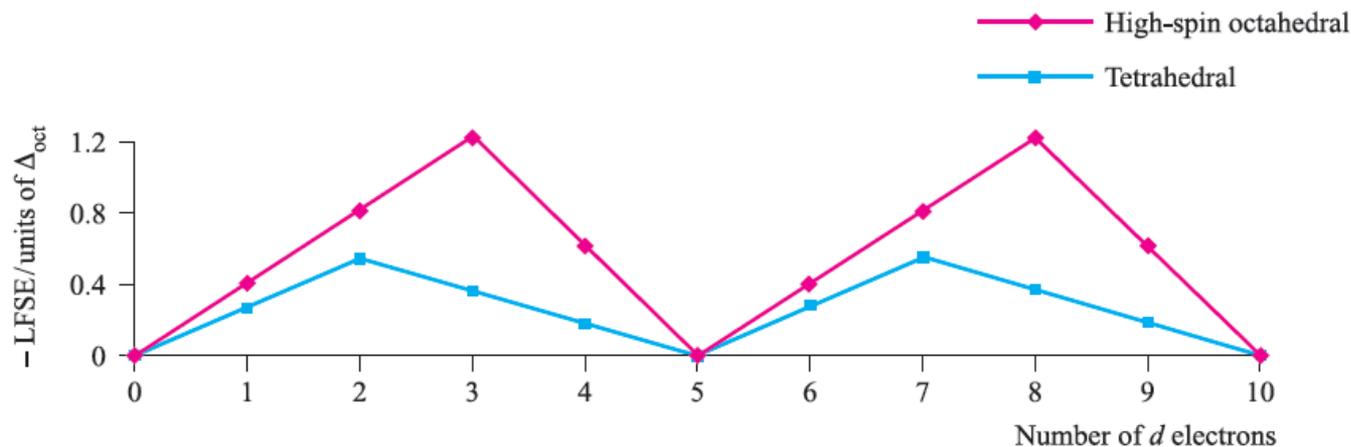


Fig. 21.32 Ligand field stabilization energies as a function of Δ_{oct} for high-spin octahedral systems and for tetrahedral systems; Jahn–Teller effects for d^4 and d^9 configurations have been ignored.

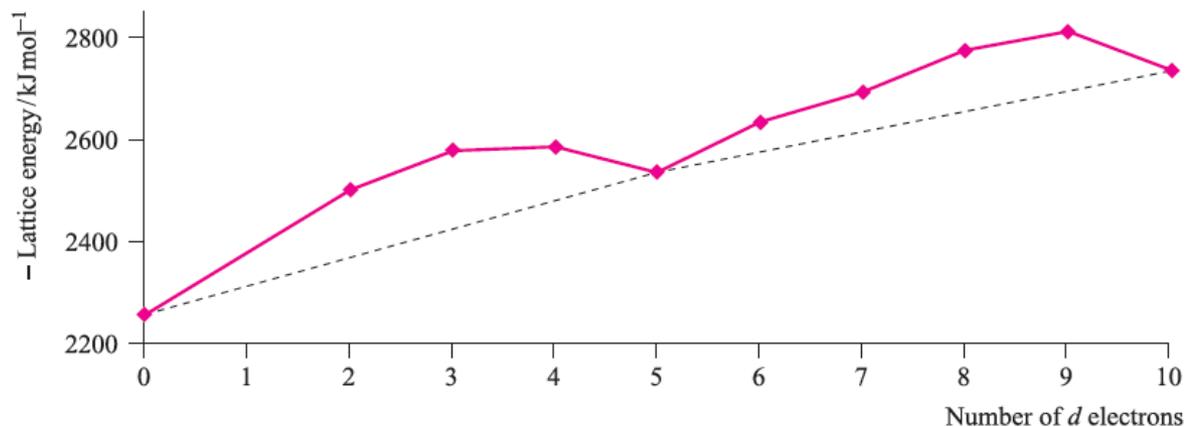


Fig. 21.33 Lattice energies (derived from Born–Haber cycle data) for MCl_2 where M is a first row d -block metal; the point for d^0 corresponds to CaCl_2 . Data are not available for scandium where the stable oxidation state is +3.

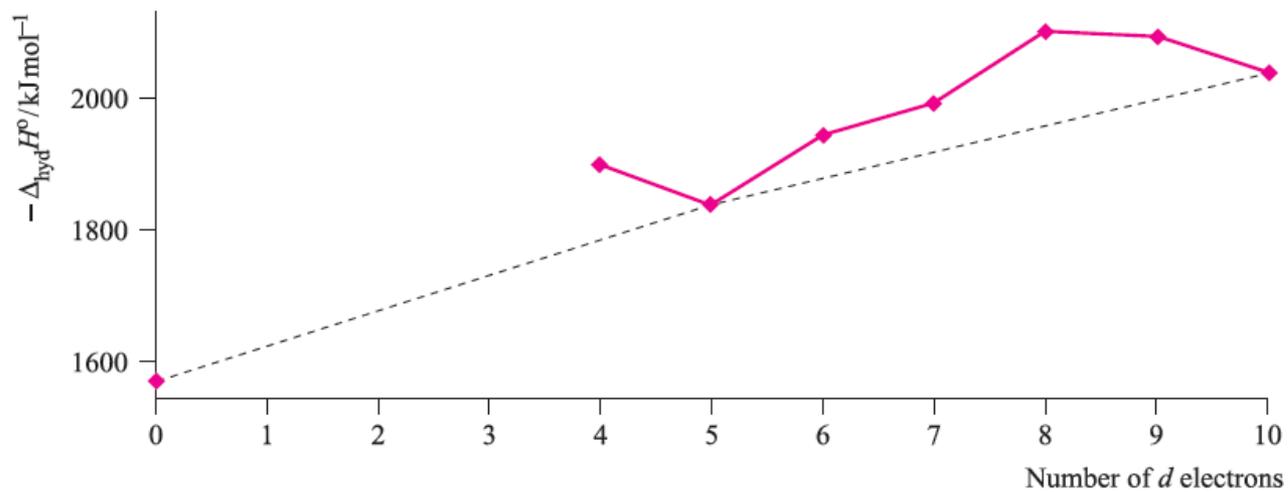


Fig. 21.34 Absolute enthalpies of hydration of the M^{2+} ions of the first row metals; the point for d^0 corresponds to Ca^{2+} . Data are not available for Sc^{2+} , Ti^{2+} and V^{2+} .

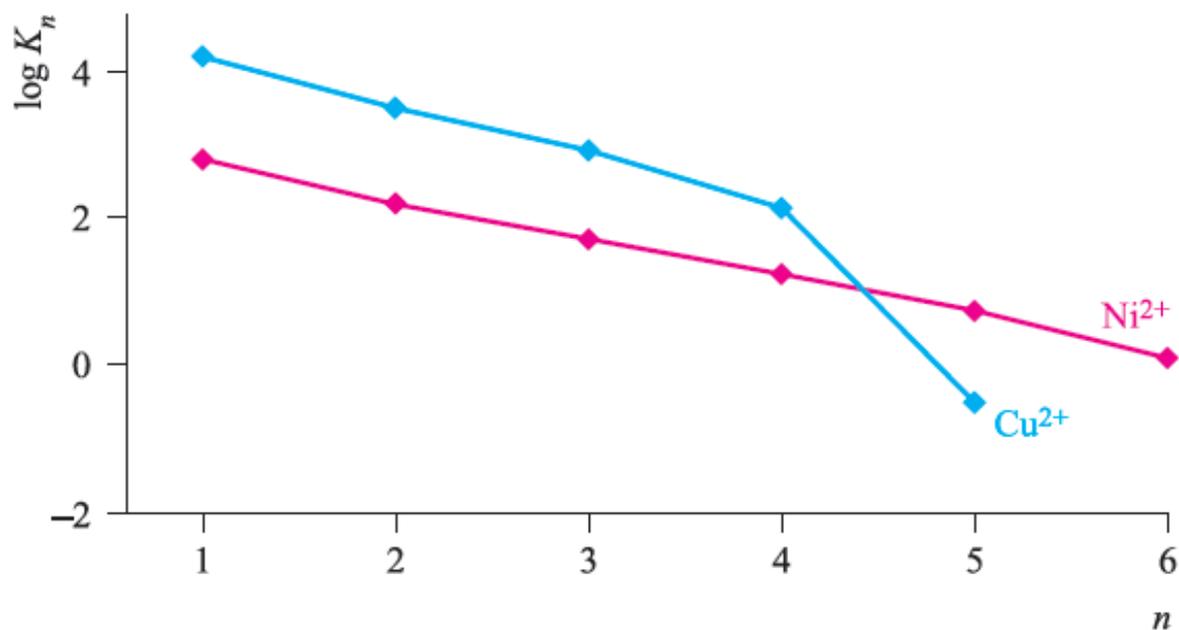
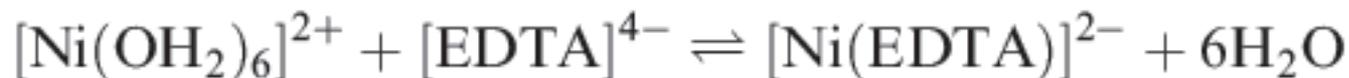


Fig. 21.35 Stepwise stability constants ($\log K_n$) for the displacement of H_2O by NH_3 from $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (d^8) and $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (d^9).

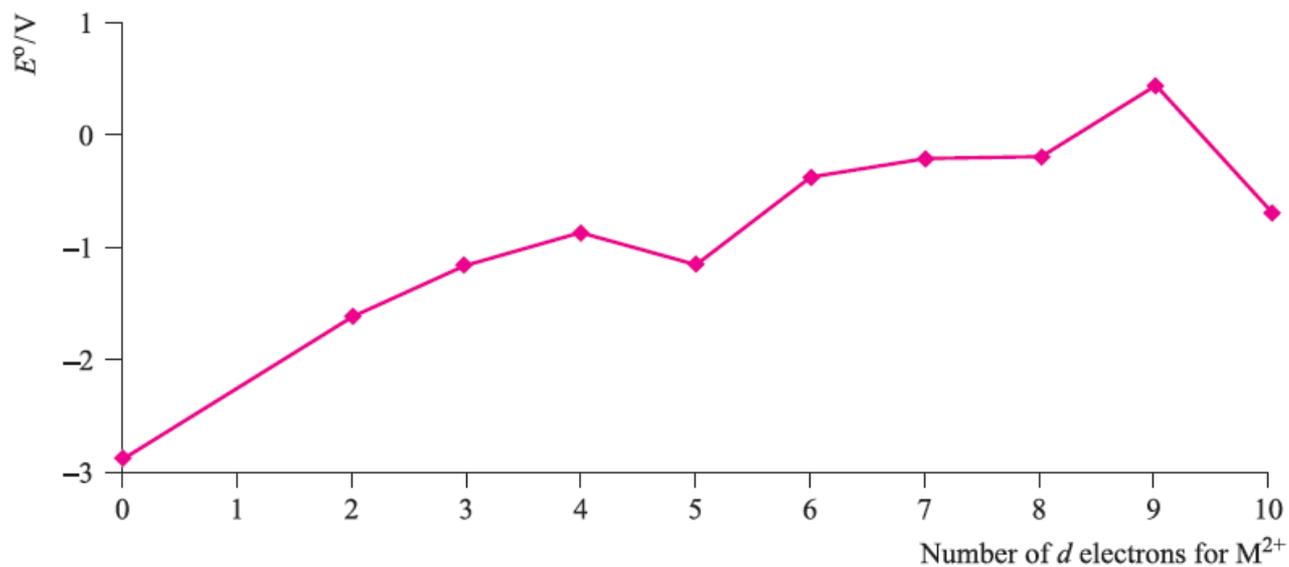


Fig. 21.36 The variation in values of $E^\circ(M^{2+}/M)$ as a function of d^n configuration for the first row metals; the point for d^0 corresponds to $M = Ca$.