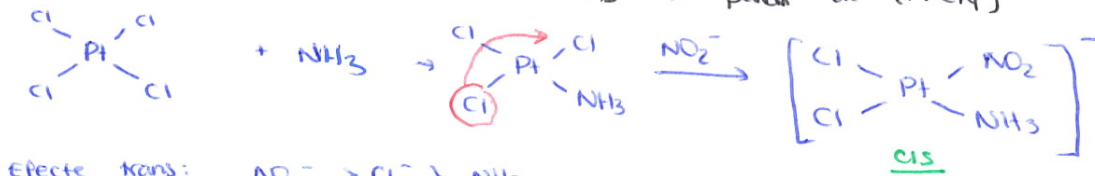
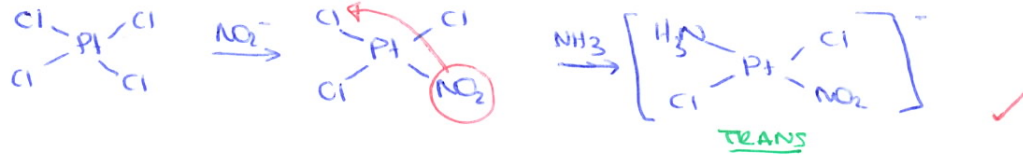


- PROBLEMES T6 -

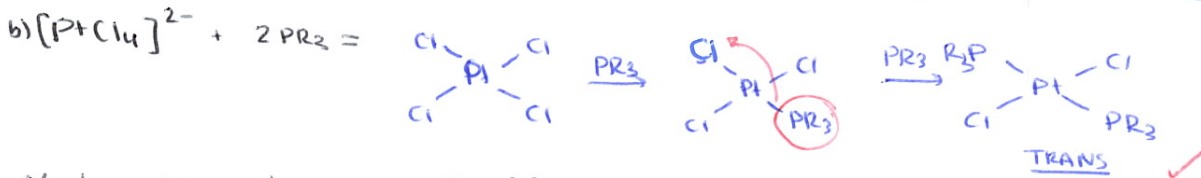
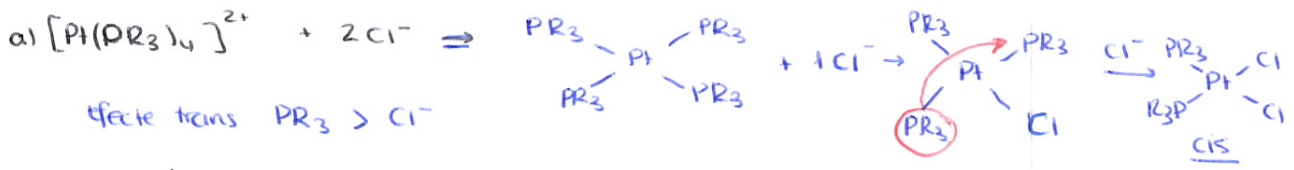
6.1. Síntesi cis- i trans - $[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^-$ a partir de $[PtCl_4]^{2-}$



Efecte trans: $NO_2^- > Cl^- > NH_3$



6.2. Productes de les reaccions:



6.3 V de subst. d'un L en C PR₃:

a) Substituir H⁻ trans per un Cl⁻. Efecte trans H⁻ > Cl⁻



Efecte ~~trans~~ en trans.

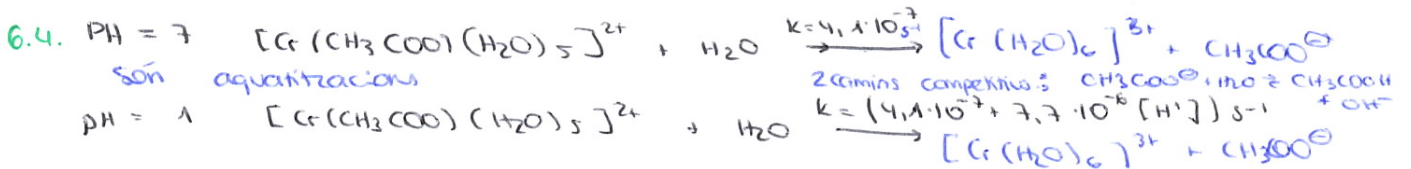
Cl⁻ en trans! Serà + ràpid perquè la V de sortida (efecte trans) que exerceix H⁻ és > que Cl⁻.

b) Afegir substituents voluminosos a un L en Cis.

Mecanisme D_{2h} → Associatiu. 1^o cal que Y (voluminos) s'aproximi!
Si és molt voluminos serà + lent. v↓. ✓

c) Augmentar la q[⊕] del complex:

Si Metall és + polaritzant q/r atraurà més el parell no enllaçant del (:L) (base de Lewis) i afavorirà la primera etapa. ✓



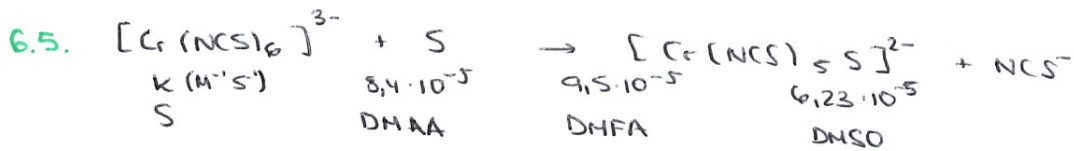
A pH = 1 → $-\log [H^+] = 1$; $[H^+] = 10^{-1} M$ $k = 4,1 \cdot 10^{-7} + 7,7 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-1}$

A pH = 7 → $k = 4,1 \cdot 10^{-7} + 7,7 \cdot \frac{10^{-6} \cdot 10^{-7}}{10^{-13}}$ Menyspreble

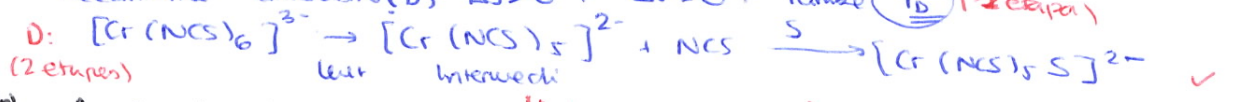
A pH = 5 → $k = 4,1 \cdot 10^{-7} + 7,7 \cdot 10^{-11}$ Menyspreble + 2 ordres de mag.

A pH = 3 → $k = 4,1 \cdot 10^{-7} + 7,7 \cdot 10^{-9} = 4,177 \cdot 10^{-7} \approx 4,2 \cdot 10^{-7}$

k(pH, H⁺) perquè AcO⁻ depèn del pH! (pKa) ja que si es protona el AcO⁻ abans, no reacciona + lent

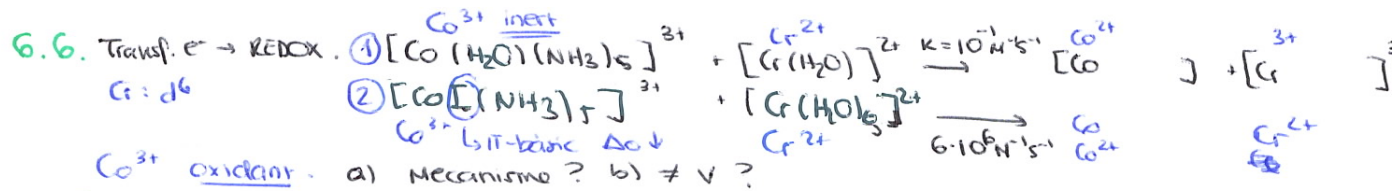


a) Mecanisme? S és secundari.
 Com podem veure a la taula els valors són molt semblants, del mateix ordre de magnitud. Per tant, es pot dir que la k de velocitat no depèn del dissolvent, (del lligand entrant.) Podríem afegir que dependria de NCS^- , el lligand sortint. (X). Mecanisme dissociatiu (D) $\Delta S^\ddagger > 0$; $\Delta V^\ddagger > 0$. També I_D (2 etapes)



b) A, D, I_A , I_D , DCB? \hookrightarrow NO sabem si es forma.
 A, DCB, I_A NO! A i I_A hauria de dependre molt de Y (S).
 DCB base conjugada \rightarrow cal disproporcionar 1° . NO hi ha protoni!
 \hookrightarrow L: N-H, S-H, OH

c) D: I_D : $\Delta S^\ddagger > 0$, $\Delta V^\ddagger > 0$

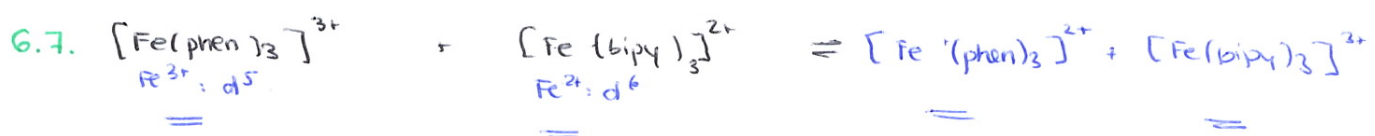


Co^{3+} oxidant. a) Mecanisme? b) $\neq V$?
 Mecanisme esfera externa. perquè no hi ha L pent. $(t_{2g})^6$ està ple! Cal reorganitzar! Molt difícil $k \downarrow \downarrow$

① $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$

② $g \rightarrow e_g$

Mecanisme esfera interna? Sí perquè 1^- és a L pent \rightarrow complex dinuclear!!



No cal reorganitzar! Els 2 metàs \rightarrow t_{2g}^6 .
 $t_{2g}^6 \rightarrow t_{2g}^5 +$ ràpides. A més els lligands conjugats, aromàtics faciliten la transf. e^- a través de π .

