

- T6 : MECANISMES DE REACCIÓ -

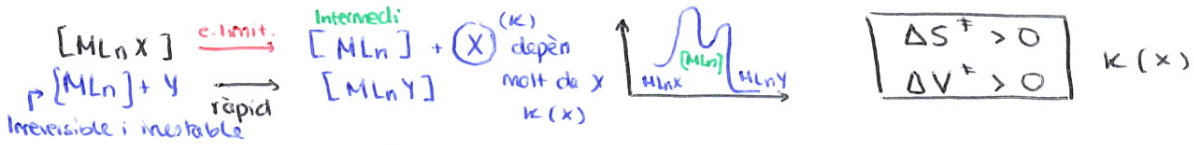
21/11/17

1 ETAPA Mecanisme CONCERTAT, SINCRONIC → ET? Intermediis? (Sense intermedi) **2 ETAPES** Mecanisme no concertat, ASINCRONIC (Amb intermedi)

Paràmetres d'activació: ΔE^a (cinètic) $\Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger, \Delta V^\ddagger \rightarrow \Delta G^\ddagger$ (termodinàmic)

MECANISMES DE SUBSTITUCIÓ:

1. DISSOCIATIU o TIPUS D: 2 etapes. La primera (limitant) → dissociació



2. ASSOCIATIU o TIPUS A: 2 etapes. La primera (limitant) → associació



3. D'INTERCANVI: 1 etapa → SINCRONIC (No té intermedi)



↳ I_d : $\Delta S^\ddagger; \Delta V^\ddagger > 0 \rightarrow D$. $K(X) \rightarrow$ significativa

↳ I_a : $\Delta S^\ddagger; \Delta V^\ddagger < 0 \rightarrow A$. $K(Y) \rightarrow$ significativa

TIPUS DE S_L EN $[ML_n]$:

a) AQUATITZACIÓ (solvolisi on $Y = H_2O$)



Efecte de X: x^{n-} NCS^- $H_2PO_4^-$ Cl^- NO_3^- SO_4^{2-}
 $T=25^\circ C$ $K(G^\ddagger)$ 10^{-10} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-6}

$\Delta U > 0$
 $\Delta S > 0$ } I_D

b) ANIONITZACIONS: $Y^- = \text{anió}$



Efecte de Y^- : Y^{n-} NCS^- $H_2PO_4^-$ Cl^- NO_3^- SO_4^{2-}
 $T=25^\circ C$ $K(M^{\ddagger}S^-)$ $1,3 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-6}$ $2,5 \cdot 10^{-6}$ $2,3 \cdot 10^{-6}$ $1,5 \cdot 10^{-5}$

I_d / I_a / I_d

a) $Mo^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}$ (voluminosos)

a+d) $Al^{3+}, Cr^{3+}, In^{3+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Fe^{5+}$

d) $Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ru^{2+}, Mo^{5+}$ (peques)

D_{BC} c) HIDRÒLISI BÀSICA: base conjugada (3 etapes). L: N-H, S-H, O-H + medi bàsic



* N-H fàcilment desprotonable!



Mecanisme?

Permeten classificar els metalls **lábils**: reaccions d'equilibració ràpides $k \uparrow$
inerts: " " " lentes $k \downarrow$

INERTS

$Co^{3+}, Cr^{3+}, Pt^{2+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}$
 d^3, d^6 Spin baix
 (camp fort)

lents

$Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+},$
 $Fe^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Ti^{4+}$
 V^{2+}, Pd^{2+}, Ni^{2+}

LÁBILS

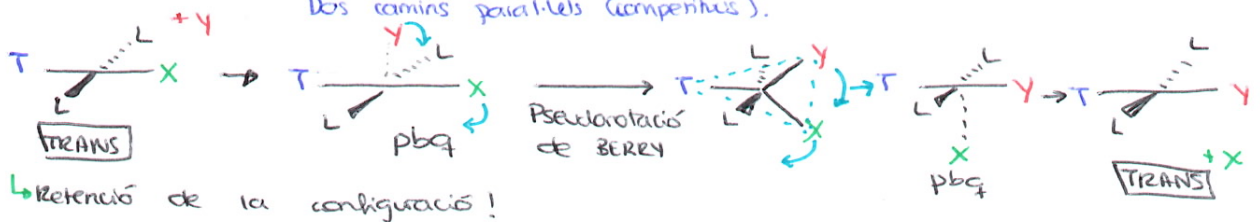
M^{2+} : $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$
 $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, In^{3+}, Yb^{3+}, Ho^{3+}$
 $Gd^{3+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}$
 $Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$ (M^{2+} bloc d)

• D_{4h} Mecanisme **IA**

1. Aproximació 2. Berry 3. Eliminació (trans?)



Dos camins paral·lels (competitius).



Efecte TRANS: és el que exerceix un L coordinat (T) sobre la Y de subst. d'un L trans.

↳ efecte **cinètic**

T	H^-	CH_3^-	$C_6H_5^-$	Cl^-
k_4	4,2	$7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}

↳ Estabilitza l'estat de transició.

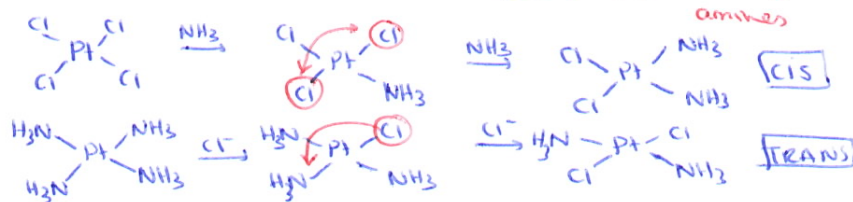
Efecte trans: $[CN \approx CO \approx C_2H_4 \approx NO] \approx H^- > [PR_3] \approx R_2S > CH_3^- > C_6H_5^- \approx NO_2^- \approx I^- \approx SCN^- \approx Br^-$

TOU-TOU ✓

π -àcids (+ràpids) → la sortida d'X.

bases toves (covalents)

$[Cl^-] > [I^-] > [Br^-] > [OH^-] > [F^-]$ \ominus -acrodies



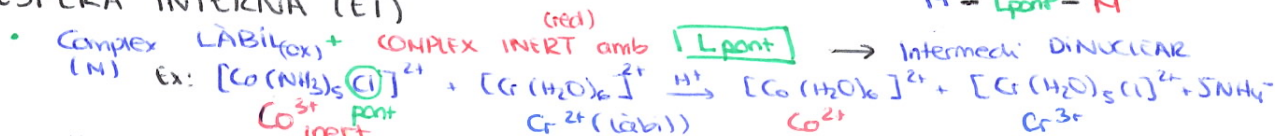
$[MX_4]^{2-}$ X: Cl^-, Br^-, I^- ; M: pent.

$[MX_2L_2]$ X: Cl^-, Br^- ; M: Fe, Co, Ni ; L: fosfins/amines.

M: d^8
 $NC=4$
 (phtl)
 + halurs + fosfins/amines
 N

MECANISMES DE TRANSFERÈNCIA E^o: REDOX.

1. ESFERA INTERNA (EI)

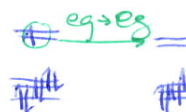


Làbil: oxidació, Inert: Reducció.

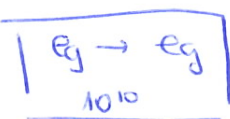
Hi ha tres etapes:

1. Clàbil: dissociació L. El L_{pont} ocupa la vacant → **DÍMER**
2. Transferència e⁻ dins del dímer (a través del pont). **REDOX** $M-L-M'$ (labil)
3. Tancament de l'entax. L alliberat ocupa la vacant.

* Si M i M' són inerts → s'atura el DÍMER.



Oorbitals implicats transició e⁻



Efecte de L_{pont} :

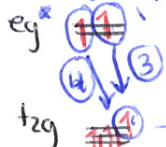
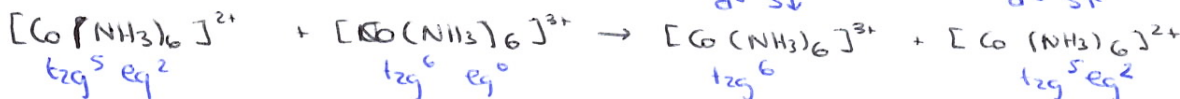


Però no transferir-se L_{pont} (e⁻) → aparentment! es fica però si és molt labil → +H₂O.

2. ESFERA EXTERNA: No hi ha restriccions ni canvis esfere de coordinació.

Mecanisme de 5 etapes:

1. Formació complex d'aproximació
 $[Fe(CN)_6]^{4-} + [Fe(phen)_3]^{3+} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} [Fe(phen)_3]^{3+}$
d⁶ s[↓] *d⁵ s[↑]* *precursor*
 Con + negatiu q x q! més ràpid.
2. Reorganització estructural del precursor (etapa determinant)
 Adaptació geomètrica, reorganització estructural e⁻.
 ↳ e_g és antienl.
3. Transferència e⁻. No intervien L. $e_g - \text{no} \rightarrow e_g^*$ està bloquejat per L.
 $[Fe(CN)_6]^{4-} [Fe(phen)_3]^{3+} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} [Fe(phen)_3]^{2+}$
 $t_{2g} \rightarrow t_{2g} \checkmark \checkmark$
4. Reorganització estructural
 ↳ e_g^* .
5. Dissociació estructural.



Enters + feble s'alkarça!

- 1 Activació
- 2 Transf. e⁻
- 3 Relaxació (canvi geomètric).

$t_{2g}^6 \rightarrow t_{2g}^5 + \text{ràpides!}$

Lligands conjugats / aromàtics faciliten transf. e⁻ a través (π). En i plans.

