



MECANISMOS DE REAÇÕES INORGÂNICAS

Profa. Sílvia Dias

BIBLIOGRAFIA

- 1) Shriver, D. F., Atkins, P. W.; “Química Inorgânica”, Bookman, São Paulo, 2008.
- 2) Cotton, F. A., Wilkinson, G., Gaus, P. L.; “Advanced Inorganic Chemistry”, Wiley, New York, 1988.
- 3) Basolo, F., Pearson, R. G.; “Mechanisms of Inorganic Reactions”, John Wiley & Sons, New York, 1967.
- 4) Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.; “Inorganic Chemistry”, 4th edition, Harper Collins College Publishers, 1993.

Apesar de estudos extensos, a **química inorgânica** ainda não alcançou a compreensão obtida dos **mecanismos** de reações orgânicas (sistematização de mais de **100 elementos**).

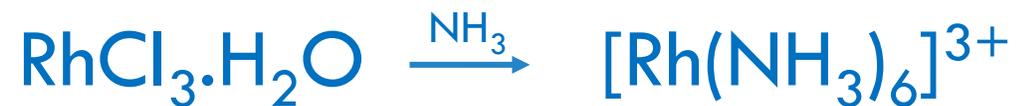
Muitas vezes o mecanismo não é conhecido de forma definitiva e várias possibilidades podem ser consistentes.

A **tentativa** de se **prever** os mecanismos de reações de elementos do **mesmo grupo** (e.g., $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ e $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6$) **nem sempre são felizes**.

A preparação do complexo de Co envolve a combinação da reação de deslocamento do ligante e um processo redox.



Os sais simples de Rh, diferentemente dos seus vizinhos de Co, são estáveis em água. Assim, o cátion hexaaminródio (III) pode ser preparado a partir dos reagentes que já estão prontos no estado de oxidação (III):



A reação é frequentemente conduzida em tubo selado à altas temperaturas e pressão para forçar a remoção do último ligante Cl.

De maneira ideal, os químicos esperam compreender bem vários mecanismos de reações de modo a prever novos mecanismos.

REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO DE COMPLEXOS OCTAÉDRICOS

A habilidade de um complexo de participar em reações que resultam na substituição de um ou mais ligantes na sua esfera de coordenação (p.e., por outros ligantes em solução) é chamada de sua **labilidade**.

Aqueles **complexos** para os quais tais reações de **substituição são rápidas** são chamados **lábeis**, enquanto que aqueles para os quais tais reações procedem **lentamente (ou não acontecem)**, são chamados **inertes**.

.

Estes termos são **termos cinéticos**, pois eles refletem **velocidades de reações**. Eles não devem ser confundidos com os **termos termodinâmicos estável e instável**, os quais referem a **tendência de espécies a existirem** (governadas pelas **constantes de equilíbrio K ou β**) sob condições de equilíbrio.

O complexo $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ é ao mesmo tempo termodinamicamente estável e cineticamente lábil; os termos não são contraditórios.

Uma definição prática dos termos lábil e inerte pode ser dada.

Complexos **inertes** são aqueles cujas as reações de **substituição** têm **meia-vida maiores que um minuto**. Tais reações são lentas o suficiente para serem estudadas por técnicas clássicas onde os reagentes são misturados e mudanças na absorvância, pH, evolução de gases, e etc, são acompanhadas diretamente pelo observador. Dados podem ser coletados convenientemente para tais reações. Complexos **lábeis** são aqueles que têm **meia-vida para uma reação menores que um minuto**. Técnicas especiais são necessárias para coletar os dados durante tais reações, já que elas parecem terminar dentro do tempo de mistura.

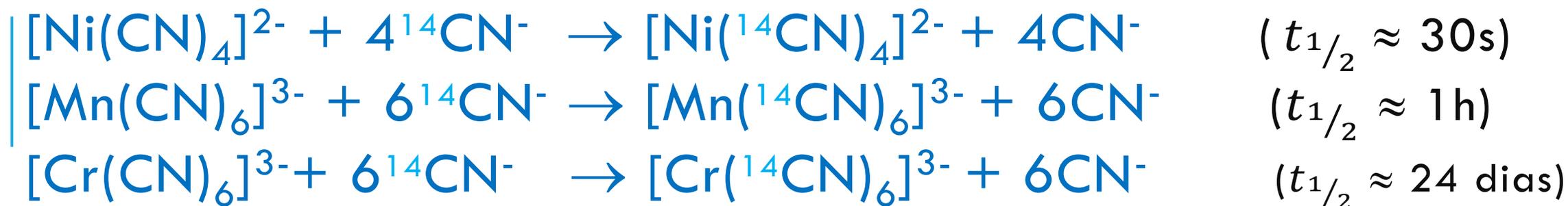
Na primeira série de transição, virtualmente todos os complexos octaédricos (exceto aqueles de Cr^{3+} e Co^{3+} , e algumas vezes Fe^{2+}) são normalmente lábeis. Isto é, complexos ordinários alcançam o equilíbrio com ligantes adicionais (incluindo água) tão rapidamente que as reações parecem instantâneas por técnicas ordinárias de medidas cinéticas.

Complexos de Cr^{3+} e Co^{3+} ordinariamente sofrem reações de substituição com meias-vidas de horas, dias, ou mesmo semanas à 25°C .

Considere os cianocomplexos: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

Todos estes complexos são extremamente estáveis do ponto de vista termodinâmico; no entanto, do ponto de vista cinético, eles são bem distintos.

Se a velocidade de troca do íon cianeto marcado for medida, encontraremos que apesar da estabilidade termodinâmica, um deles troca os ligantes cianetos muito rapidamente (é lábil), o segundo é moderadamente lábil e somente o $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ pode ser considerado inerte.



$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ é um bom exemplo de um complexo termodinamicamente estável que é cineticamente lábil.

Um exemplo oposto de complexo termodinamicamente instável mas cineticamente inerte é:



A tremenda força diretriz termodinâmica de 6 moléculas básicas de NH_3 combinando com 6 prótons resulta em uma constante de equilíbrio de 10^{25} . Contudo, acidificação de uma solução de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ resulta em nenhuma mudança imediata e varios dias são necessários à temperatura ambiente) para a degradação do complexo (apesar da termodinâmica favorável). A inércia do complexo resulta da ausencia de um caminho de baixa energia para a reação.

A diferença entre estabilidade e inércia pode ser expressa de forma sucinta: Complexos **termodinamicamente estáveis** possuem **grande e positivas energias de reação (ΔG)**; **complexos inertes** possuem **grande e positivas energias de ativação (ΔG^\ddagger)**.

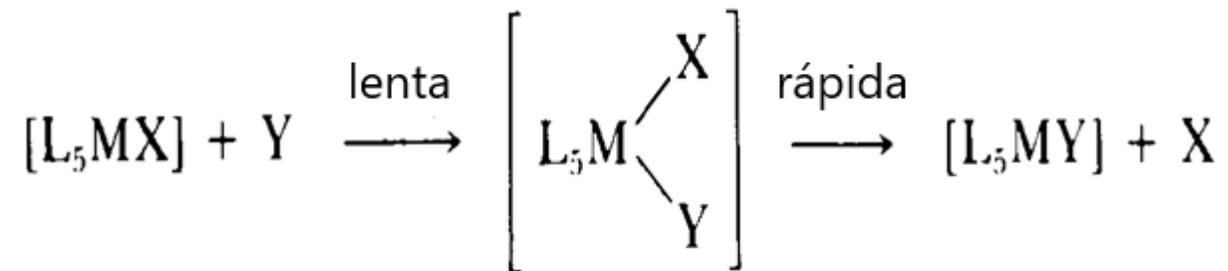
Dois possibilidades **mecanísticas extremas** podem ser consideradas para qualquer processo de substituição de ligantes ou para qualquer etapa única em uma série de reações de substituição.

Primeiro, existe o **mecanismo dissociativo (D)** no qual o **ligante** a ser substituído **se dissocia** do **centro metálico**, e o **vazio** na esfera de coordenação então é **ocupado** pelo **novo ligante**.



onde L representa um **ligante não lábil**, X é o ligante de **saída**, e Y é o ligante de **entrada**. A importante característica de tal mecanismo é que a **primeira etapa (dissociação do ligante de saída)** é a etapa **determinante**. Uma vez formado pela clivagem da ligação do ligante de saída, X, o **intermediário penta-coordenado** irá reagir com o novo ligante, Y, quase que imediatamente. Este mecanismo para a substituição de ligantes é comparável ao mecanismo SN1 em sistemas orgânicos, porque a formação do intermediário com número de coordenação reduzido é **unimolecular**, como também a velocidade determinante.

A outra possibilidade extrema para substituição de ligantes é o mecanismo **adição-eliminação**, ou mecanismo **associativo (A)**. Neste caso, o novo ligante, Y, ataca o complexo original diretamente para formar um **intermediário hepta-coordenado** na etapa determinante de velocidade.

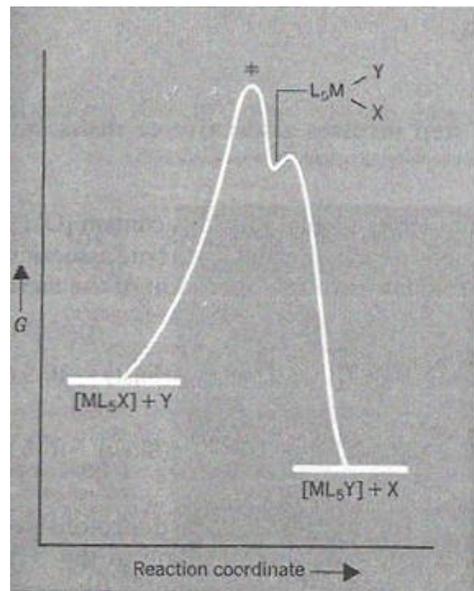


Após associação determinante da velocidade entre o grupo de entrada, Y, e o metal complexo, o grupo de **saída, X**, é perdido em uma **etapa rápida**. A etapa determinante da velocidade é **bimolecular**.

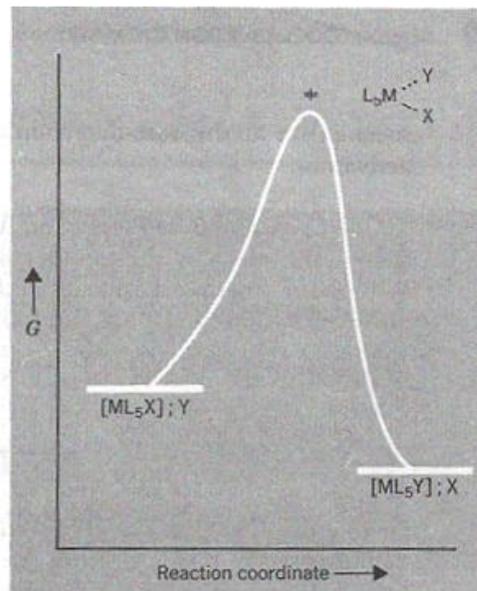
Infelizmente, estes dois mecanismos extremos são apenas isto – extremos – e os mecanismos observados são raramente tão simples.

Ao invés de um intermediário penta- ou hepta-coordenado, um estado de transição pode ser alcançado no qual algum grau de quebra de ligação acompanha algum grau de formação de ligação.

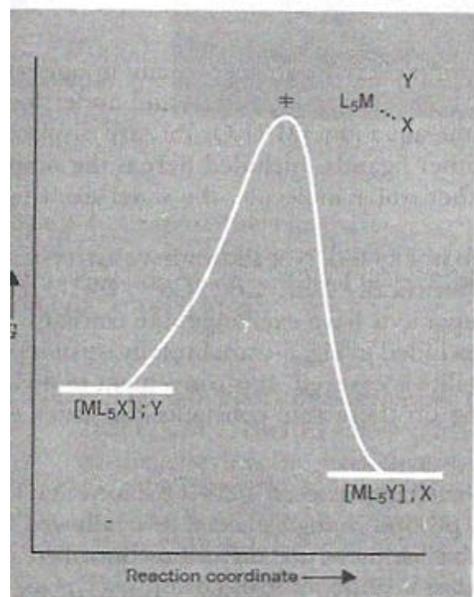
A troca dos ligantes X e Y irá ser realizada através da quebra da ligação do grupo de saída (troca dissociativa, I_d) ou pela formação da ligação do grupo de entrada (troca associativa, I_a). Mas em cada caso, os ligantes estão ligados ao metal em alguma extensão.



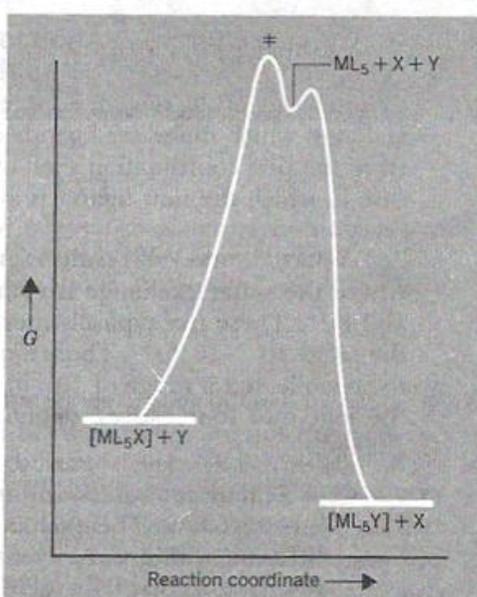
(a)



(b)



(c)



(d)

Os **quatro mecanismos gerais** para a substituição de ligantes nos complexos $[ML_5X]$. L são ligantes não lábeis, X é o **ligante de saída** e Y é o **ligante de entrada**.

- O **mecanismo associativo ou A**: um intermediário de número de coordenação expandido é formado inicialmente através de uma etapa determinante da velocidade de entrada do ligante Y.
- O **mecanismo de troca associativa (I_a)**, na qual o estado de transição é alcançado principalmente através da formação da ligação M...Y ao ligante de entrada. As notações $[ML_5X]; Y$ e $[ML_5Y]; X$ para os reagentes e produtos respectivamente, representam complexos de esfera externa (ou pares iônicos).
- O **mecanismo de troca dissociativa (I_d)**, na qual o estado de transição é alcançado principalmente através da quebra da ligação M...X ao ligante de saída. Novamente, os reagentes e produtos são complexos de esfera externa (ou pares iônicos).
- O **mecanismo dissociativo ou D**: um intermediário de número de coordenação reduzido é formado inicialmente através de uma etapa determinante na velocidade de clivagem da ligação do grupo de saída.

A lei de velocidade que é determinada para uma reação a partir de dados cinéticos não pode ser usada para identificar o mecanismo para aquela reação, porque etapas adicionais na substituição global podem ocorrer, obscurecendo as leis de velocidade de primeira e segunda ordem que são esperadas para processos unimoleculares e bimoleculares, respectivamente.

Os três casos mais importantes que ilustram este tipo de complicação são:

- (1) Intervenção do solvente,
- (2) Formação de par iônico,
- (3) Formação de base conjugada.

INTERVENÇÃO DO SOLVENTE:

Muitas reações de complexos são estudadas em **solventes** que são eles mesmos ligantes. A **água**, por exemplo, é um ligante respeitável, e está presente em solução aquosa com **alta e efetiva concentração** ($\sim 55.5 \text{ M}$). A substituição de X por Y pode ocorrer através da sequência de reações:



Uma lei simples de primeira ordem iria ser observada, e ainda ambas as reações acima poderiam proceder por um mecanismo A (ou I_a) ou D (ou I_d). A intervenção do solvente obscurece a molaridade da etapa determinante de velocidade; a reação iria necessariamente ser de primeira ordem por causa da alta (e constante) concentração do ligante de entrada, a água.

FORMAÇÃO DE PAR IÔNICO:

Quando o reagente (complexo) e o ligante de entrada são **ambos iônicos**, especialmente quando ambos têm **altas cargas**, **pares iônicos** (ou **complexos de esfera externa**, como às vezes são chamados) irão ser formados



No produto da reação acima, o ligante de entrada Y têm sido **estabilizado na esfera externa** de coordenação do complexo $[L_5MX]^{n+}$, primariamente por **forças eletrostáticas**.

Nos casos onde as cargas nos íons não estão envolvidas, um grupo de entrada, Y, pode estar ligado na periferia do complexo metálico através de, p.e., ligação de hidrogênio. Constantes de equilíbrio de pares iônicos ou de esfera externa K_{os} estão geralmente na faixa 0.05 – 40, dependendo das cargas nos íons e dos raios efetivos. Quando pares iônicos (ou complexos de esfera externa neutros) são intermediários no caminho de reação de substituição de ligantes, as leis de velocidades irão ser de 2ª ordem, independente se o mecanismo na etapa determinante de velocidade envolve ativação associativa ou dissociativa.

FORMAÇÃO DE BASE CONJUGADA:

Quando leis de velocidade contêm $[\text{OH}]^-$, existe a questão se o OH^- de fato ataca o metal de uma forma associativa real, ou se este aparece na lei de velocidade:



Neste mecanismo de base conjugada (CB), o hidróxido primeiro desprotona um ligante (usualmente NH_3) formando a base conjugada, assim conduzindo ao ligante NH_2^- . Esta é então a base conjugada do complexo metálico original que reage com o ligante de entrada.

TROCA DE ÁGUA EM ÍONS AQUO:

Já que muitas reações (nas quais complexos são formados) ocorrem em solução aquosa, uma das reações mais fundamentais a ser estudada e compreendida é aquela na qual ligantes água no íon aquo, $[M(H_2O)_n]^m$, são deslocados da primeira esfera de coordenação por outros ligantes. Incluído aqui está o caso simples no qual o novo ligante é outra molécula de água \Rightarrow reação de troca de água.

É conveniente então, dividir os íons em quatro classes, dependendo das constantes de velocidade para a troca de água:

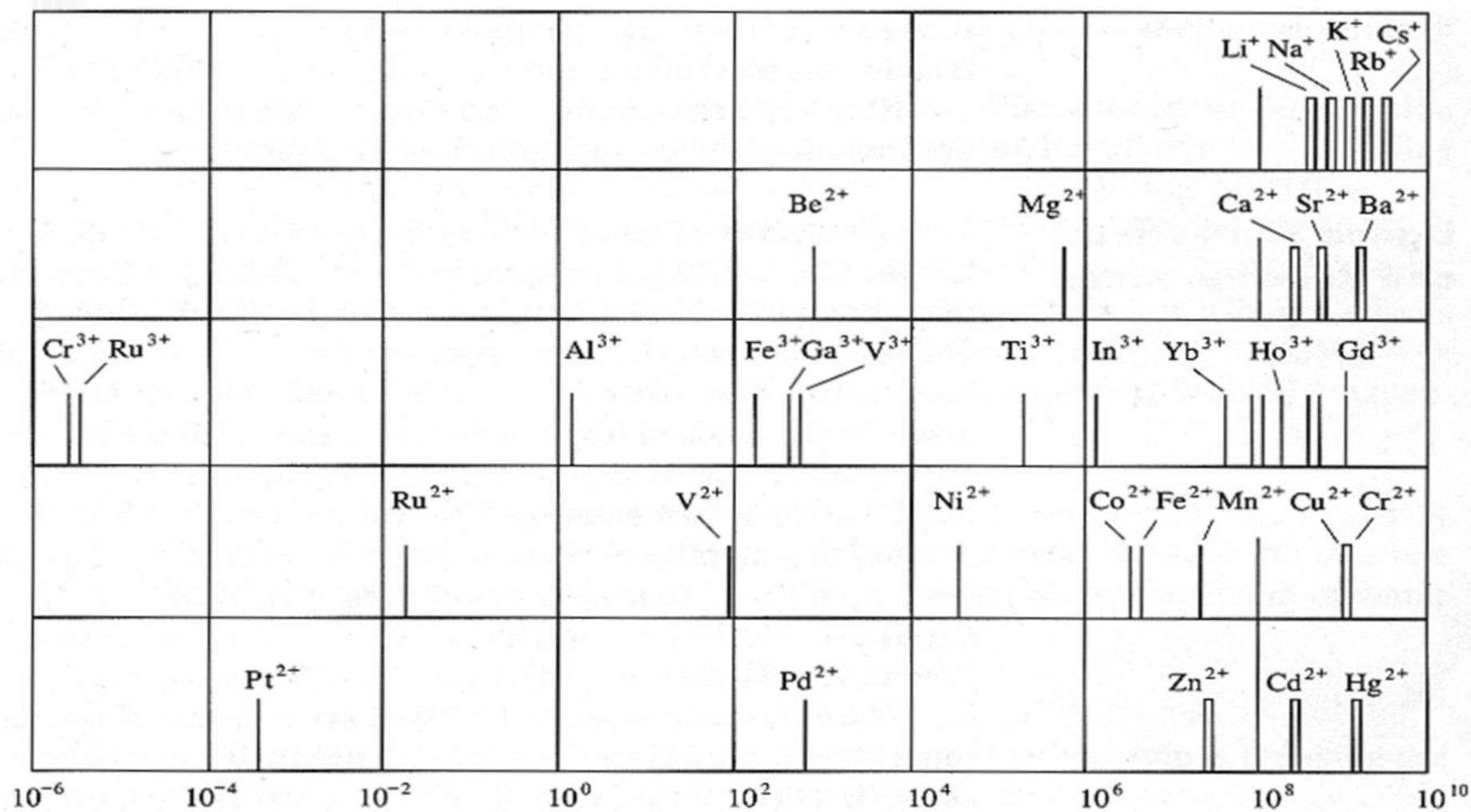


Fig. 13.5 Water exchange rate constants for solvated cations as measured by NMR (solid bars) or derived from complex formation reactions (open bars). [From Docommun, Y.; Merbach, A. E. In *Inorganic High Pressure Chemistry*; van Eldik, R., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1986; p 70. Used with permission.]

Classe I: As constantes de velocidade para a troca de água excedem 10^8 s^{-1} para íons que caem nesta classe. O processo de troca é tão rápido aqui o quanto é permitido para a difusão dentro do solvente, isto é, estas são reações controladas por difusão. Íons que caem dentro desta classe incluem aqueles do grupo IA (1), grupo IIA(2) (exceto Be e Mg), grupo IIB (12) (exceto Zn^{2+}), Cr^{2+} e Cu^{2+} (1ª série de transição).

Classe II: Íons que caem nesta classe têm as constantes de velocidade de troca de água na faixa de 10^4 - 10^8 s^{-1} . Aqui estão incluídos muitos dos íons (2+) da 1ª série de transição (exceto V^{2+} , o qual é mais lento e Cr^{2+} e Cu^{2+} , os quais estão na classe I), e os íons (3+) dos lantanídeos.

Classe III: As constantes de velocidade de reação cobrem a faixa $1-10^4 \text{ s}^{-1}$ para íons nesta classe: Be^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , V^{2+} e alguns outros.

Classe IV: Estes são os íons mencionados anteriormente que são inertes, tendo constantes de velocidade para a troca de água na faixa de $10^{-3}-10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Existe um número de importantes tendências que devem ser notadas nos dados da Figura. Primeiro considere os íons das séries nos grupos IA (1), IIA(2), IIB (12), ou IIIB (13), onde orbitais d preenchidos não são representados.

Em cada uma destas séries, a constante de velocidade de troca diminui quando o tamanho do íon decresce, isto é, velocidades de troca são menores para íons menores. Nós esperamos que os ligantes de saída irão estar mais fortemente ligados por íons de menor tamanho porque os íons de menor tamanho (daqueles com uma dada carga) são aqueles com as densidades de carga mais altas. Os dados da Figura indicam então, que um processo dissociativo (D ou I_d) opera na troca de água; a dissociação do grupo de saída é mais lenta (menores constantes de velocidades) onde o grupo de saída está mais fortemente ligado (à um íon menor).

Tais correlações simples de velocidade e tamanho não funcionam para íons das séries de transição, onde o número de elétrons d pode influenciar a reatividade. Compare por exemplo, Cr^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , os quais têm raios similares, mas diferentes reatividades. É útil notar que íons metálicos de transição que são tipicamente inertes incluem aqueles com configurações d^6 (Co^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+}) e aqueles com configurações d^3 (Cr^{3+}). Os íons com características lábeis incluem os sistemas d^4 (Cr^{2+}) e d^9 (Cu^{2+}).

REAÇÕES DE ANAÇÃO:

Uma importante reação dos íons aquo é a adição de um ânion:



Tais reações são interessantes para a síntese de novos complexos partindo de íons aquo simples. Reações de anação também podem incluir reações nas quais água coordenada nos complexos substituídos $[ML_5(H_2O)]^{n+}$ é substituída por um ânion de entrada.

Em ambos os casos, duas observações gerais são feitas a respeito das velocidades nas quais o ligante água é substituído por ânions:

(1) Para um dado íon aquo e uma série de monoânions de entrada, X^- (ou uma série de diânions separados), as constantes de velocidade apresentam pouca ou nenhuma dependência (menos que um fator de 10) na identidade do ligante de entrada.

(2) Constantes de velocidade para anação para um dado íon aquo são praticamente as mesmas (talvez ~ 10 vezes mais lenta) que as constantes de velocidade para troca de água para aquele íon aquo.

A explicação mais razoável para estas observações é que o processo global envolve as seguintes três etapas:

1) Na primeira etapa um complexo de esfera externa (aqui um par iônico) é formado (constante de equilíbrio K_{os}):



2) Uma molécula de água coordenada é então perdida com uma constante de velocidade k_o , uma constante de velocidade que deve ser próxima a aquela para troca da água no íon aquo parente.



3) Na terceira etapa, a qual é rápida, e pode não ser distinta da segunda etapa, o ligante de entrada X escorrega para o vazio de coordenação deixado pelo ligante água.



A lei de velocidade mais apropriada para a sequência global para as reações citadas acima é dada por:

$$\text{Velocidade} = k_{\text{obs}}[M(H_2O)_6^{n+}][X^-]$$

Experimentalmente espera-se observar **cinéticas de segunda ordem** onde tal mecanismo opera, e a constante de velocidade de segunda ordem k_{obs} deve ser **igual ao produto** $K_{os}k_0$. Valores para K_{os} podem ser **estimados e divididos no** k_{obs} determinado experimentalmente, **produzindo** k_0 . Quando isso é feito, para qualquer número de reações de anação, os **valores para** k_0 se **aproximam daqueles para uma troca de água simples em** $[M(H_2O)_6^{n+}]$.

REAÇÕES DE AQUAÇÃO:

Complexos que estão presentes em soluções aquosas são susceptíveis a reações de aquação ou hidrólise nos quais um ligante é substituído por água. Mesmo onde outros ligantes de entrada, Y, fazem parte de uma reação global, parece que existem algumas reações nas quais o ligante de saída, X, não é primeiramente substituído por água. Assim a intervenção do solvente é uma característica chave nas substituições de X por Y e a aquação do ligante X em $[ML_5X]$ é uma reação de importância fundamental.

Nossa discussão irá enfatizar a **aquação do ligante X** em amino complexos de Co(III), como na equação abaixo onde A representa um ligante tipo amina tal como NH₃:



A **lei de velocidade** observada para tal reação de aquação é uma lei de velocidade de **dois termos**:

$$\text{Velocidade} = k_a[\text{CoA}_5\text{X}^{n+}] + k_b[\text{CoA}_5\text{X}^{n+}][\text{OH}^-]$$

O primeiro termo, envolvendo a constante de velocidade de **hidrólise ácida** k_a , predomina a **baixos pH**, onde $[\text{OH}^-]$ é baixa. O segundo termo, envolvendo a constante de velocidade da **hidrólise da base** k_b , predomina a **altos pH**.

A lei de velocidade de dois termos é uma indicação que dois caminhos para a aquação são possíveis, uma hidrólise ácida e um caminho de hidrólise básica. Em um valor intermediário de pH, ambos os caminhos estarão disponíveis. Em geral, k_b é 10^4 vezes k_a , e é frequentemente verdade que complexos que são inertes sob condições ácidas se tornam lábeis na presença de bases. As amins do Co (III), por exemplo, são tão lábeis em relação a substituição em base aquosa que elas geralmente se decompõem naquele meio através de rápida, e sucessivas substituições conduzindo aos hidróxidos e aos óxidos metálicos hidros.

HIDRÓLISE ÁCIDA:

A equação geral para hidrólise ácida é a reação:



O ligante que sofre substituição é substituído na primeira esfera de coordenação pelo ligante de entrada, água. Desde que o ligante de entrada está presente em concentração alta e constante, a lei de velocidade não contém $[\text{H}_2\text{O}]$, e não nos fala nada sobre a ordem da reação com respeito a água.

A lei de velocidade é simples como:

$$\text{Velocidade} = k_a[\text{CoA}_5\text{X}^{n+}]$$

E a constante de velocidade observada é sempre uma constante de velocidade de primeira ordem simples, k_d . Por estas razões, a lei de velocidade não fornece os meios para decidir se as reações procedem por mecanismos D ou A. Centenas de reações específicas têm sido estudadas, e, embora numerosas exceções existam, muitas reações de hidrólise ácida de complexos octaédricos parecem proceder através de processos dissociativos (D ou I_d). Uma das evidências que suporta esta conclusão vem do estudo dos

- (1) efeitos do grupo de saída,
- (2) efeitos estéricos e
- (3) efeitos de carga.

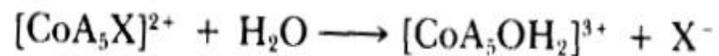
(1) EFEITO DO GRUPO DE SAÍDA

O efeito do grupo de saída na constante de velocidade de hidrólise ácida k_a pode ser visto nos dados da Tabela a seguir (6.1). Langford (e mais tarde Haim) apontaram que a dependência é linear (Figura 6.7, relação de energia livre linear).

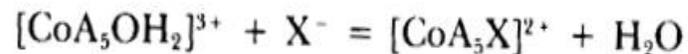
A constante de velocidade k_a , para a equação



Table 6-1 Rate Constants k_a for the Reactions



and Equilibrium Constants K_a for the Reactions



X	k_a (s^{-1})	K_a (M^{-1})
NCS^-	5.0×10^{-10}	470
F^-	8.6×10^{-8}	20
H_2PO_4^-	2.6×10^{-7}	7.4
Cl^-	1.7×10^{-6}	1.25
Br^-	6.3×10^{-6}	0.37
I^-	8.3×10^{-6}	0.16
NO_3^-	2.7×10^{-5}	0.077

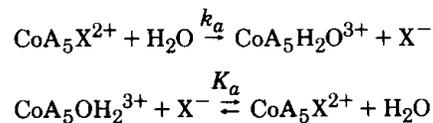
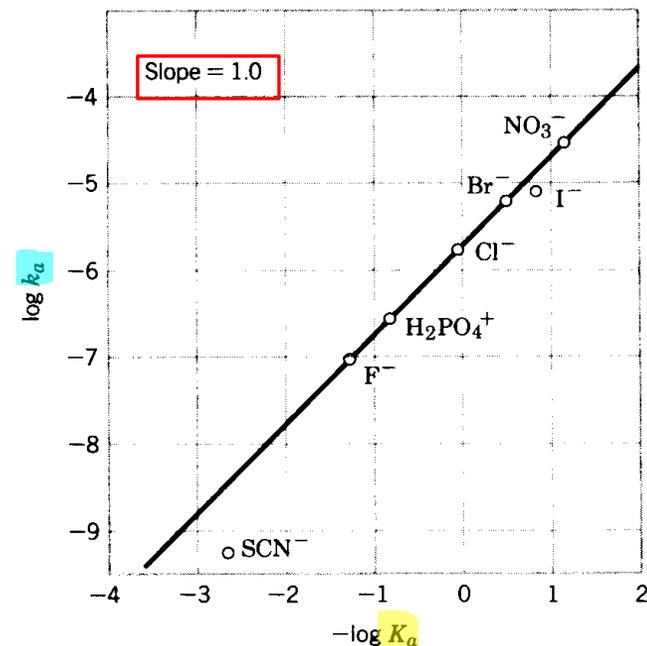


Figure 6-7 A plot of $\log k_a$ (the acid hydrolysis rate constant for reaction 6-5.15) versus $-\log K_a$ (the equilibrium constant for reaction 6-5.18). The slope of the plot is 1.0, indicating that factors controlling the strength of the Co—X bond (as measured by K_a) also influence the lability of the Co—X bond (as measured by k_a).

É vista ser linearmente dependente da constante de equilíbrio K_a , para a reação abaixo:



onde a constante de equilíbrio K_a é a maior, o ânion X^- (aqui NCS^- ou F^-) está mais fortemente ligado ao Co nos complexos $\text{CoA}_5\text{X}^{2+}$. Como pode ser visto nos dados da Tabela 6-1, estes são também os sistemas que são menos lábeis (possuem o menor k_a). Os complexos mais lábeis (grandes k_a) possuem os ânions X^- menos fortemente ligados (pequeno K_a).

Você conclui que a força da ligação do grupo de saída é importante para controlar a velocidade da reação. Além disso, que a **inclinação** na Fig 6-1 **é exatamente 1.0**, como apontado por Langford, e indica que a natureza de X^- no estado de transição é a mesma que sua natureza nos produtos da reação: **um ânion solvatado**. Em outras palavras, deve-se **clivar completamente a ligação do grupo de saída** a fim de alcançar o estado de transição para a reação. Um **mecanismo dissociativo é sugerido**, e I_d é a proposta mais razoável desde que **nenhum intermediário penta-coordenado foi detectado**.

Relações lineares de energia livre para outras reações têm sido observadas. Um gráfico similar aquele da Fig 6-7 pode ser construído dos dados para a reação:



A inclinação para tal gráfico é 0.9, e as constantes de velocidade k_a seguem a tendência $\text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

A inclinação menor indica necessidades menos completas para a quebra da ligação do grupo de saída antes do estado de transição ser alcançado.

(2) EFEITOS ESTÉRICOS

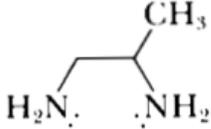
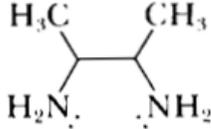
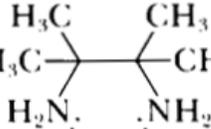
A natureza dissociativa dos mecanismos de hidrólise ácida para complexos octaédricos é também indicada por estudos de efeitos estéricos. Os dados obtidos por Pearson para a reação abaixo são típicos:



Os ligantes A-A na reação acima são **diaminas bidentadas** que tiveram as **cadeias de carbono substituídas** para criar **volume na esfera de coordenação** do complexo de Co reagente. Os dados na Tab. 6-2 são típicos daqueles para reações que exibem **aceleração estérica**:

Os complexos que possuem os maiores ligantes A-A reagem mais rapidamente. A associação dissociativa é indicada. Nenhum intermediário penta-coordenado pode ser detectado, então um mecanismo do tipo I_d é sugerido.

Table 6-2 Acid Hydrolysis Rate Constants for Aquation of the First Chloride Ligand in the Complexes $trans-[Co(A-A)_2Cl_2]^+$, Where A—A Represents a Bidentate Diamine Ligand with Increasing Substitution in the Carbon Chain^a

A—A	k_a (s^{-1})
	3.2×10^{-5}
	6.2×10^{-5}
	4.2×10^{-3}
	3.3×10^{-2}

^aFrom the work of R. G. Pearson, C. R. Boston, and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3089.

(3) EFEITOS DE CARGA

Efeitos de carga também indicam ativação dissociativa para reações de complexos octaédricos de cobalto.

Compare por exemplo,



onde a carga no complexo de Co reagente é mais alta, e a velocidade de separação do ânion Cl^- é menor.

Existem exceções, mas a maioria dos complexos octaédricos parece sofrer substituições através de mecanismos que envolvem dissociação do grupo de saída como a etapa predominante.

Contudo, o mecanismo extremo D deve somente ser designado para aqueles sistemas raros onde um intermediário penta-coordenado pode ser detectado.