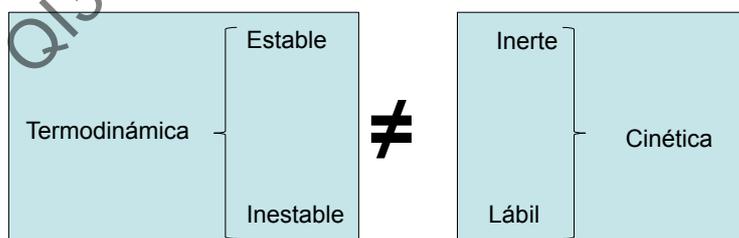
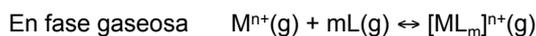


# Estabilidad y Preparación de Compuestos de Coordinación

¿Estabilidad?



# Energía de enlace



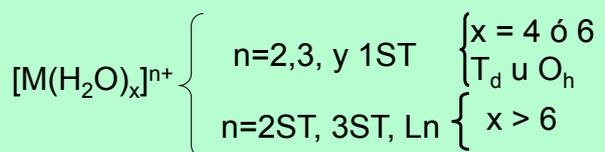
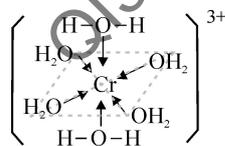
M <sup>2+</sup>	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Energía parcial de enlace σ M-L (kJ/mol)							
H <sub>2</sub> O	163	176	184	184	197	197	213
CN <sup>-</sup>	188	218	222	163	205	-	-
NH <sub>3</sub>	-	-	-	-	197	197	222
Energía de enlace total en [M(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> (kJ/mol)							
	1146	1155	1096	1163	1230	1301	1272

M<sup>2+</sup> L ≈ 200 kJ/mol  
 M<sup>3+</sup>-L ≈ 350 kJ/mol  
 (¿contribución iónica?)

Retrodonación π  
 EECC

# Acuocomplejos

estructura



Primera esfera de coordinación  
 Segunda esfera de coordinación



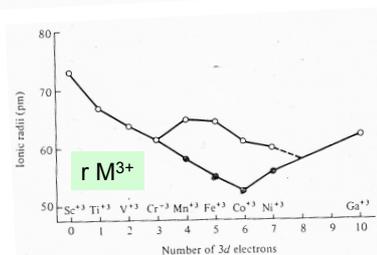
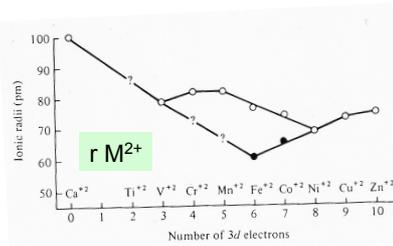
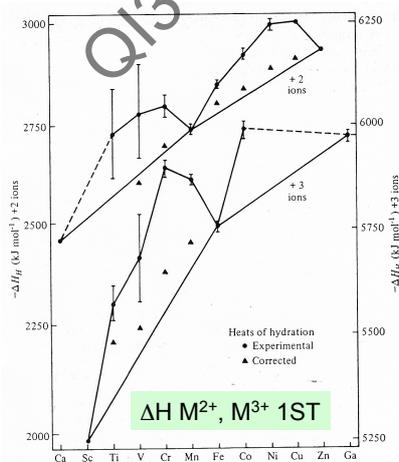
carga/radio

## Factores que afecta a la estabilidad

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \iff \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

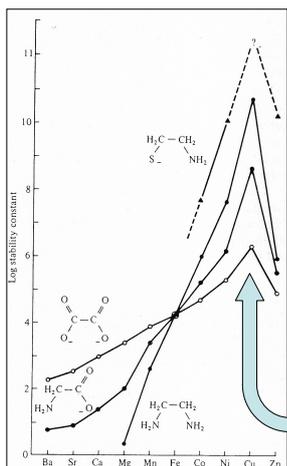
ENTÁLPICOS	ENTRÓPICOS
Energía de enlace M-L	Aumenta la libertad traslacional de M
Energía de neutralización de carga ( $M^{n+}/L^{m-}$ )	Disminuye la libertad traslacional de L
Energía de solvatación de M y L (rotura de enlaces M-H <sub>2</sub> O y L-H <sub>2</sub> O)	
Disminuye la energía de repulsión L-L	

## Energía de hidratación y EECC



# Serie de Irving Williams

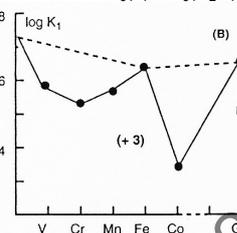
$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$  EECC



Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup>  
 Al<sup>3+</sup> > Sc<sup>3+</sup> > Y<sup>3+</sup> > La<sup>3+</sup>  
 Th<sup>4+</sup> > Y<sup>3+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>  
 La<sup>3+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>

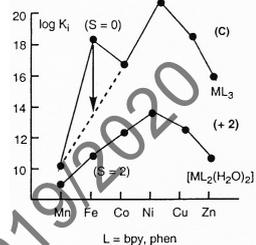
carga  
carga/radio

inversión si  $\Delta_0(L) < \Delta_0(H_2O)$



efecto Jahn-Teller

alteración por alto/bajo spin



# Metales y ligandos a y b: ácidos y bases duros y blandos

Chatt & Ahrland

Tendencia de reactividad	a	b
iones metálicos	Alc <sup>+</sup> , Alc-Terr <sup>2+</sup> Ti <sup>4+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup>
ligandos	Poco voluminosos "alta" carga Poco polarizables	Voluminosos "baja" carga Polarizables
	N >> P > As > Sb O >> S > Se > Te F > Cl > Br > I	N << P > As > Sb O << S < Se ≈ Te F < Cl < Br < I

Pearson

a duros  
b blandos

los ácidos duros "prefieren" unirse a bases duras  
y los ácidos blandos a bases blandas

# Ácidos y bases duros y blandos (HSAB)

ácido

H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)  
 Be<sup>2+</sup>, Be(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> (Ba<sup>2+</sup>)  
 Sc<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Pu<sup>4+</sup>  
 Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, VO<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, MoO<sup>3+</sup>, WO<sup>4+</sup>  
 Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>7+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>

duro

base

NH<sub>3</sub>, RNH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, ROH, RO<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>O  
 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 F<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup>)

Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>  
 Rh<sup>3+</sup>, Ir<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>

intermedio

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub><sup>-</sup>  
 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
 Br<sup>-</sup>

Co(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>  
 Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>  
 BH<sub>3</sub>, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub>, GaBr<sub>3</sub>, GaI<sub>3</sub>, Tl<sup>+</sup>, Tl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

blando

H<sup>-</sup>  
 R<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CN<sup>-</sup>, RNC, CO  
 SCN<sup>-</sup>, R<sub>3</sub>P, (RO)<sub>3</sub>P, R<sub>3</sub>As  
 R<sub>2</sub>S, RSH, RS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
 I<sup>-</sup>

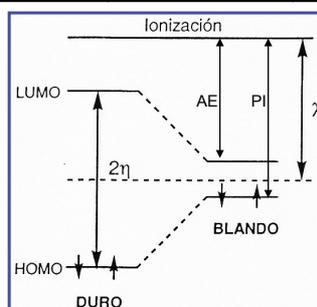
# Ácidos y bases duros y blandos (HSAB) ¿Por qué?

ácido y base	tipo de enlace	electronegatividad	Δ(LUMO-HOMO)
duros	Iónico (U ≈ cte/r)	alta (M <sup>n+</sup> )	grande
blandos	•covalente (polarización fácil de configuraciones llenas o casi) •enlace π	baja	pequeña

"dureza" (Pearson)  
 $\eta = (PI-AE)/2$

electronegatividad (Mulliken)  
 $\chi = (PI+AE)/2$

polarizabilidad (empírico)  
 $\alpha^{1/3} = 1/(PI-AE)$



## Parámetros de Drago-Handcock

Parámetros **empíricos**



La estabilidad de un complejo con ligandos monodentados en medio acuoso depende de la **ionicidad** y de la **covalencia** del enlace (relacionadas con las interacciones “duras” y “blandas”) y los **impedimentos estéricos**.

Metal  
Ligando

## Efectos entrópicos en ligandos aniónicos monodentados

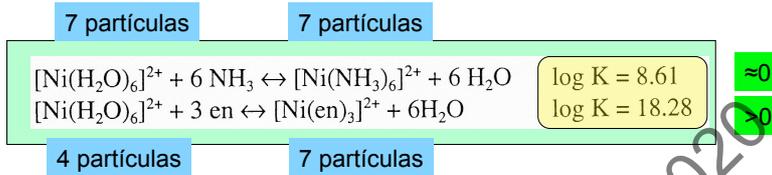


Carga formal	Mayor	Menor
Número de moléculas de disolvente asociadas	Mayor	Menor
Entropía	Menor	Mayor



# Efecto quelato y efectos entrópicos

"aumento de estabilidad de un sistema con ligandos polidentados respecto a un sistema parecido, pero con ligandos monodentados"



energías de enlace prácticamente iguales

$\Delta S$  traslacional

$\Delta G^\circ = -RT \ln K \iff \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$       muy distinto

# Quelatos y la regla del entorno promedio

Regla de Adamson

efecto entrópico

$\log K_1 = 1.152 \log \beta_n + (n-1) \log 55.5$

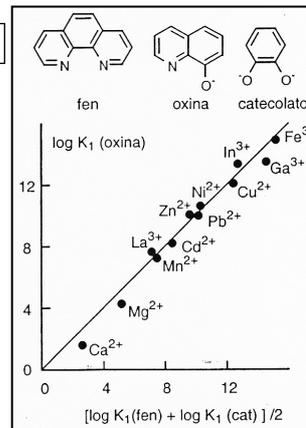
polidentado

efecto inductivo en la amina respecto a  $\text{NH}_3$

monodentado

	(en)	(gli)	(ox)
$\log K_1 (\text{Cu}^{\text{II}})$	10.48	8.15 (8.36)	6.23
$\log K_1 (\text{Ni}^{\text{II}})$	7.35	6.18 (6.26)	5.16
$\log K_1 (\text{Cr}^{\text{II}})$	5.48	4.74	(4.00)
$\log K_1 (\text{Pb}^{\text{II}})$	5.04	4.87 (4.98)	4.91

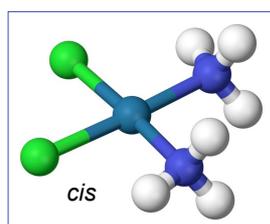
(entre paréntesis, valores calculados)





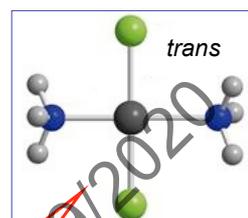
## Factores estéricos: *cis-trans*

Chatt & Wilkins



Sin competencia de  $PR_3$  por los orbitales metálicos

Sin impedimento estérico entre los ligandos  $PR_3$



Ligandos voluminosos

## Preparación de compuestos de coordinación

Sistematización  
Progreso  
¿Azar?

→  
Especies más complejas  
Propiedades predeterminadas  
Polinuclearidad  
Estructura predeterminada

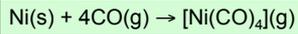
Variables	Aumenta	No varía	Disminuye
NC	adición	sustitución	disociación
EO	oxidación		reducción
otros procedimientos			

### ¿Cómo conseguir la cristalización?

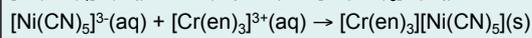
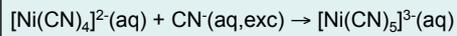
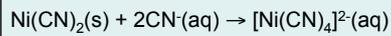
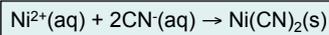
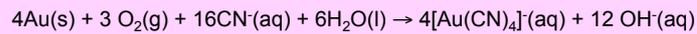
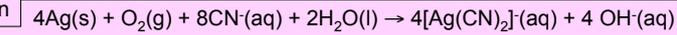
- Concentración de la disolución y enfriamiento
- Siembra de un cristal
- Cambio de polaridad o extracción por adición de otro disolvente
- Formación de la sal insoluble con un contraión adecuado

# Reacciones de adición

Adición simple

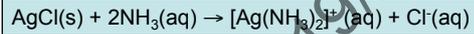


Adición con oxidación

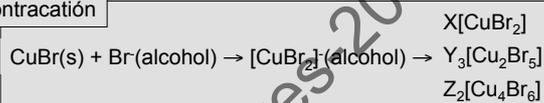


Precipitación y redisolución

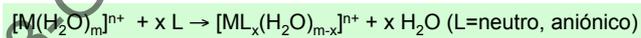
Solubilización de haluros de plata



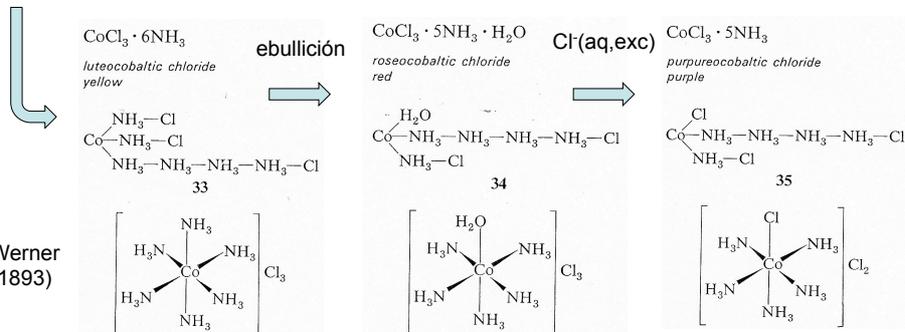
Efecto del contracción



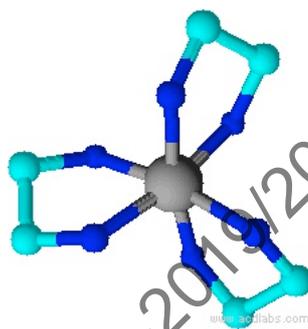
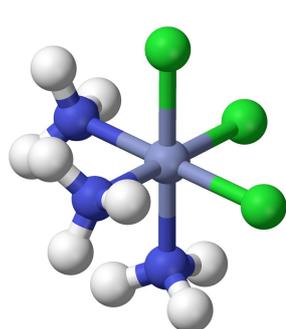
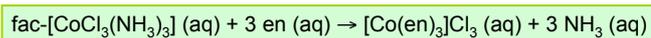
# Reacciones de sustitución



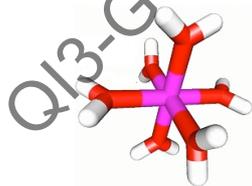
Tassaert (1798)



## Efecto quelato



## Efecto del pH



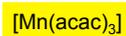
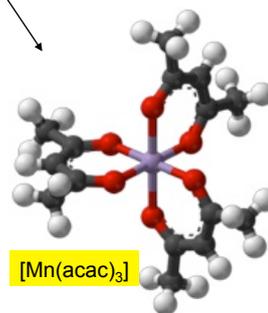
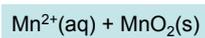
base

ácido



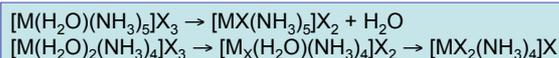
(no se forma el enolato)

dismutación

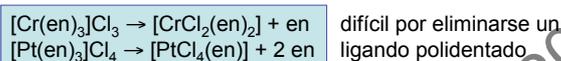
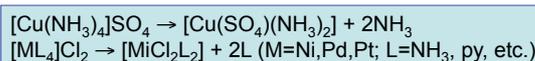


## Métodos térmicos

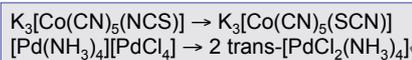
M<sup>3+</sup>=Co,Cr,Rh,Ir,Ru



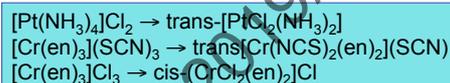
Inserción del contra-  
anión en la esfera de  
coordinación



Sin cambio de masa  
(isomerización)



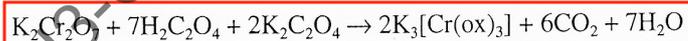
Pérdida/sustitución de ligandos



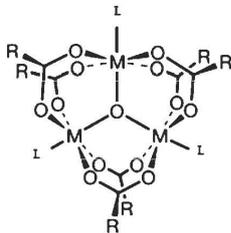
Reacción en estado fundido



## Reducción

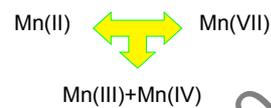
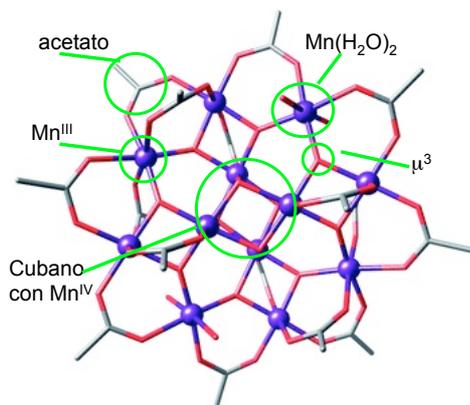
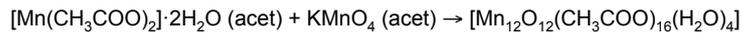


Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> dependiendo de X



En NH<sub>3</sub>(liq)

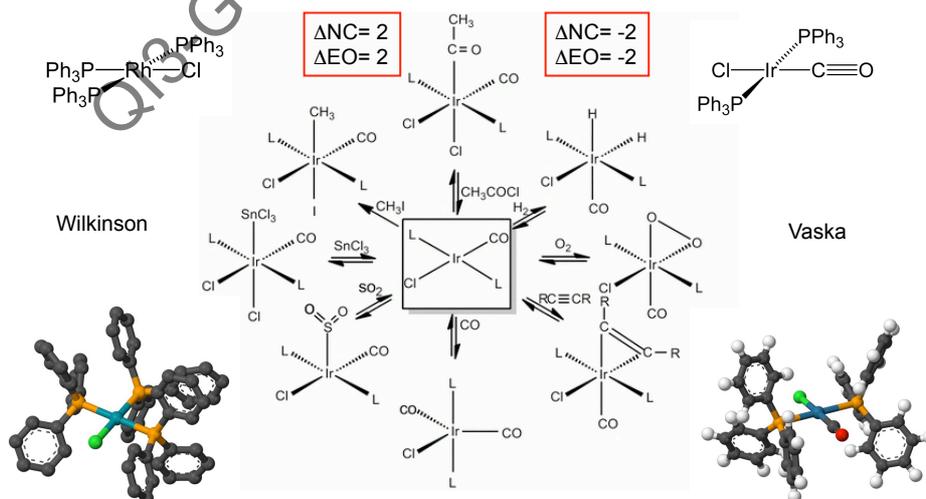
## Condensación red-ox



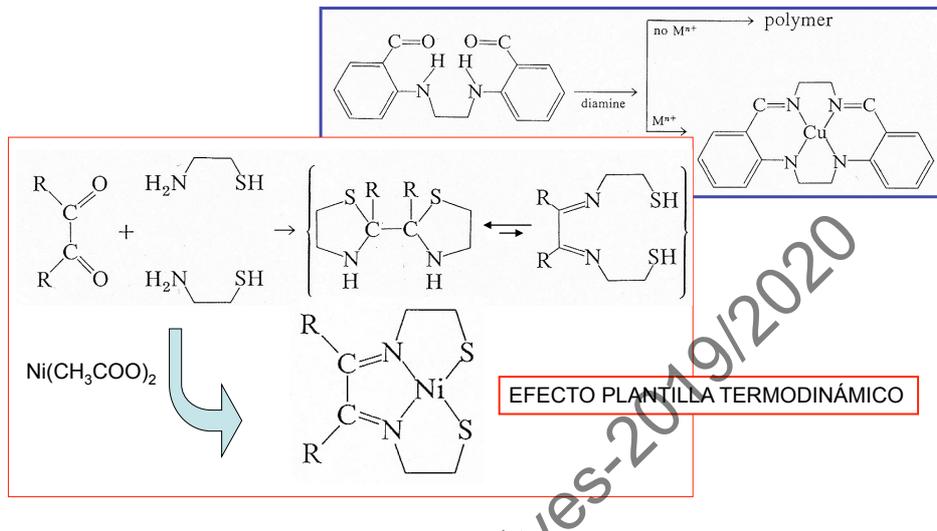
“cubano”  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4]^{8+}$  central  
 8  $\text{Mn}^{\text{III}}$  externos unidos mediante 8  $\mu^3\text{-O}$  y  
 16  $\mu^2\text{-acetato}$   
 2  $\text{Mn}^{\text{III}}$  coordinados por 2 *trans*- $\text{H}_2\text{O}$   
 todos los Mn en coordinación octaédrica

H. Zhao et al., Inorg. Chem., 43 (2004) 1359

## Adición oxidativa Eliminación reductiva



## El efecto plantilla ("template")



Q13-GQ-USAL-V.Rives-2019/2020