

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

1.-Estabilidad de compuestos termodinámicos

-La estabilidad en compuestos suele definirse por la constante de equilibrio:



$$K = \frac{[ML^{(m-n)+}]}{[M^{m+}][L^{n-}]}$$

-Por ejemplo:



$$K = 1.66 \times 10^4$$

donde $K =$ constante de estabilidad estequiométrica

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

1.-Estabilidad de compuestos termodinámicos

La constante K se relaciona con ΔG° , del modo:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \longrightarrow \Delta G^\circ = \underbrace{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}$$

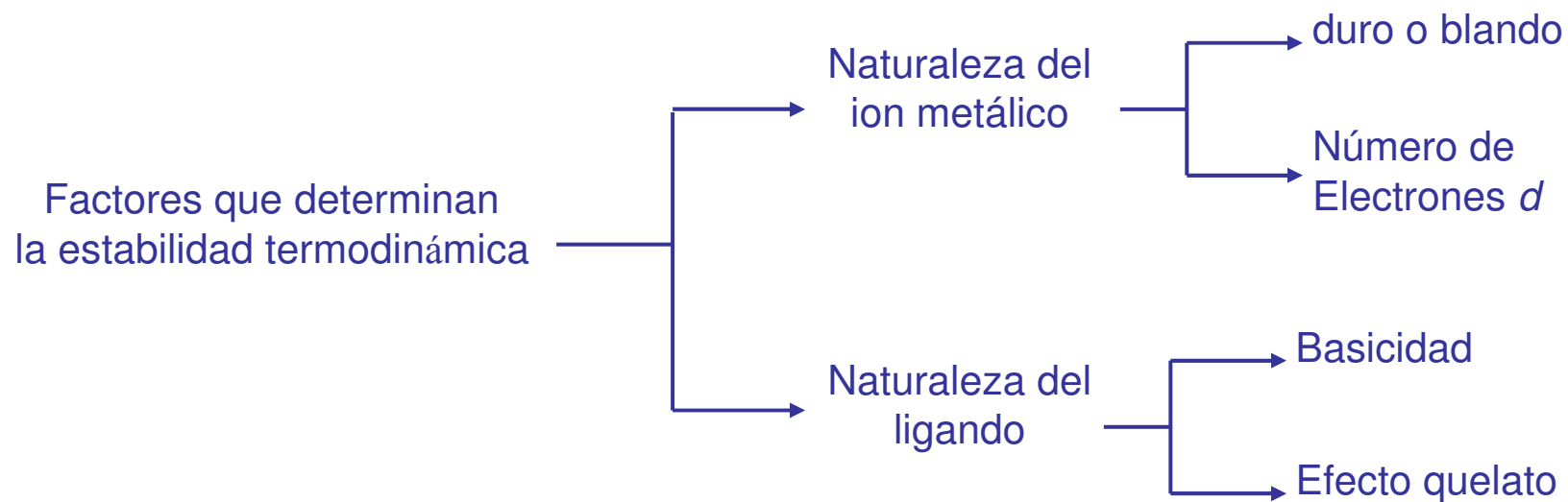
Hay factores entálpicos y entrópicos

Clasificación de factores según R.T. Meyers:

Efectos entálpicos	Efectos entrópicos
<ul style="list-style-type: none">✓ Variación de fuerza de enlace debida a ion y ligandos✓ Efectos del campo de los ligandos✓ Repulsión estérica entre ion y ligandos✓ Entalpía de disolución de ligandos✓ Cambios de entalpía de ligando libre y coordinado	<ul style="list-style-type: none">✓ Efecto quelato✓ Entropías de disolución de iones y ligandos✓ Cambios de solvatación del complejo

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

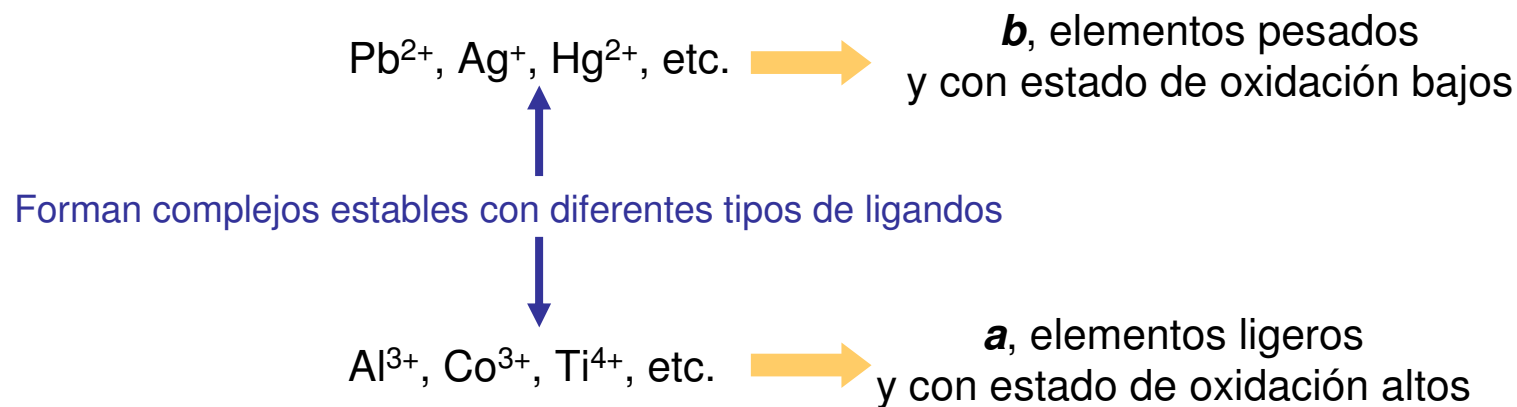
1.-Estabilidad de compuestos termodinámicos



Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

2.-Dependencia del ion metálico

-Chatt y Ahrland observaron que:



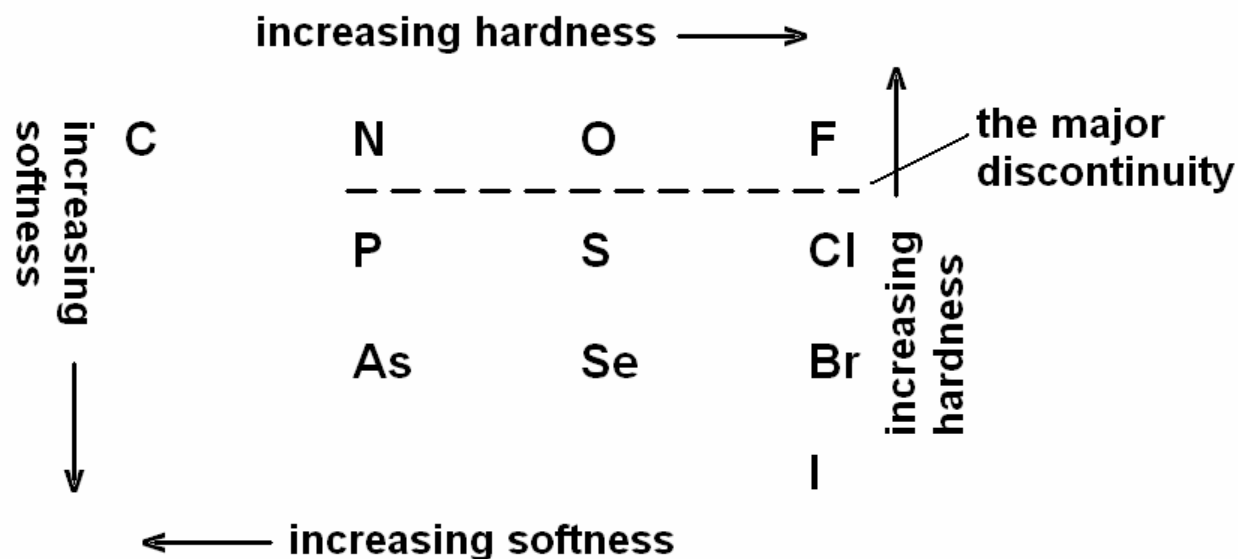
Tendencia a formar complejos con metales clase a	Tendencia a formar complejos con metales clase b
$N \gg P > As > Sb$ $O \gg S > Se > Te$ $F > C > Br > I$	$N \ll P < As < Sb$ $O \ll S < Se < Te$ $F < Cl < Br < I$

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

2.-Dependencia del ion metálico

-En 1963, Pearson sugirió las denominaciones **duro** y **blando**, para sustituir las etiquetas **a** y **b**.

↳ *Ácidos duros tienden a combinarse con bases duras y ácidos blandos tienden a combinarse con bases blandas.*



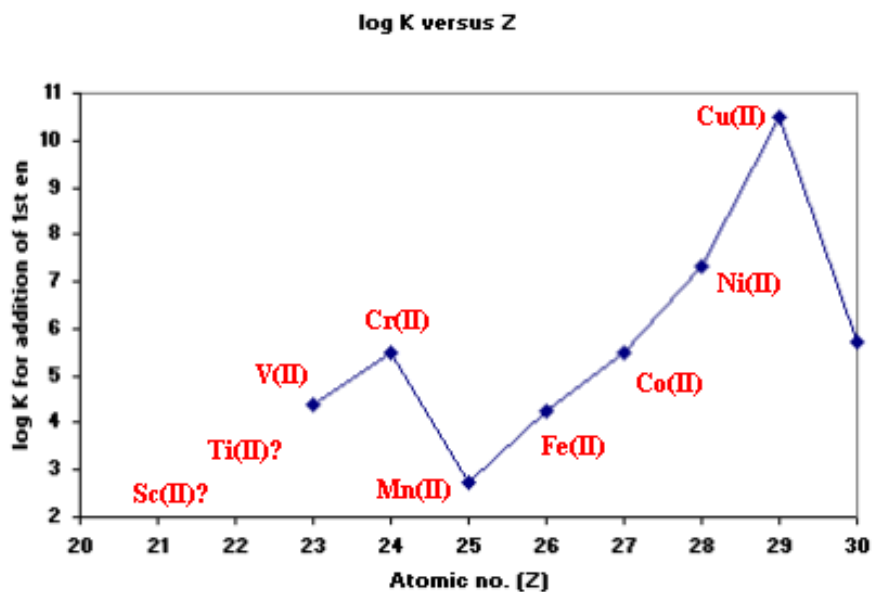
Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

2.-Dependencia del ion metálico

- La mayor parte de los metales de la 1ª serie de transición tienen un carácter intermedio.
- Para estos metales (e.o. II), se ha determinado una serie experimental de variaciones de estabilidad



Serie de Irving-Williams



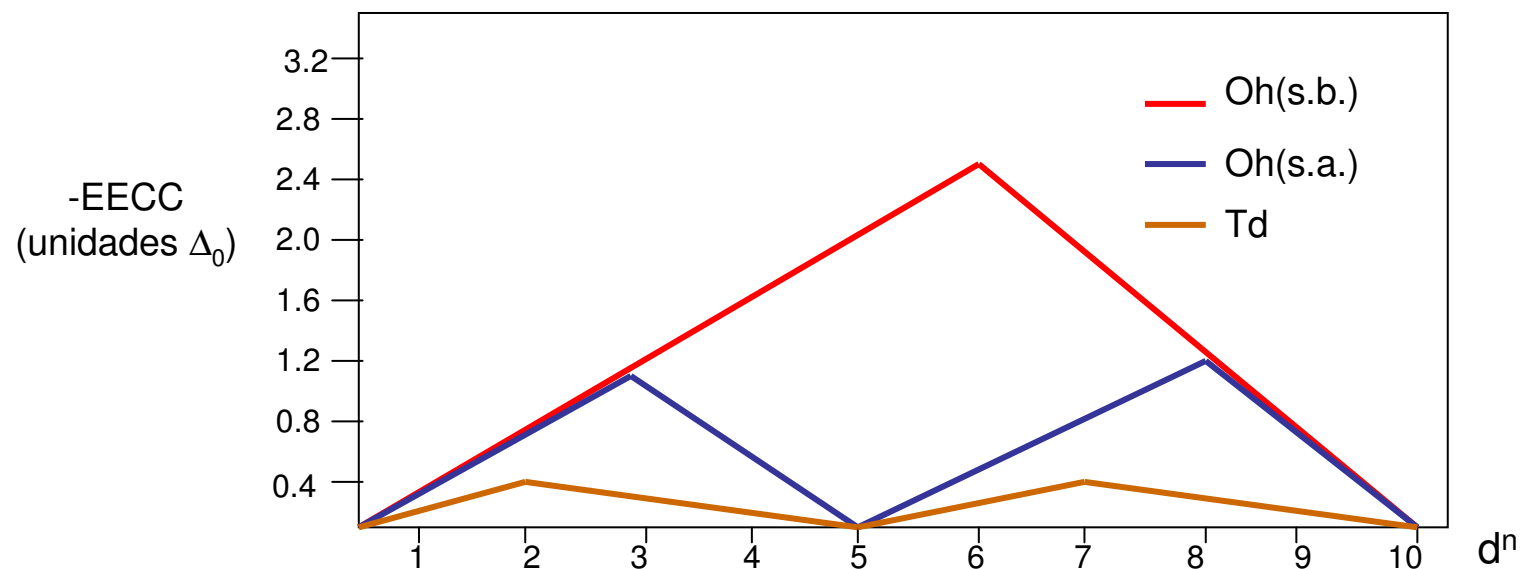
Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

2.-Dependencia del ion metálico

- La mayor parte de los metales de la 1ª serie de transición tienen un carácter intermedio.
- Para estos metales (e.o. II), se ha determinado una serie experimental de variaciones de estabilidad



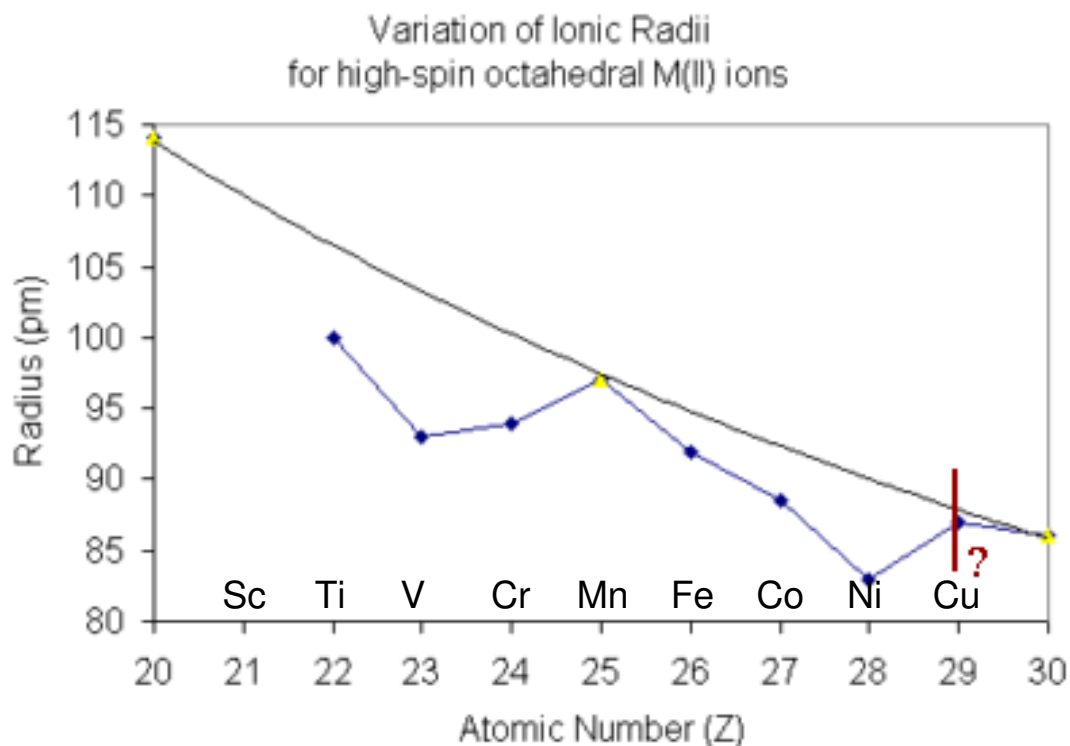
Serie de Irving-Williams



Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

2.-Dependencia del ion metálico

- La serie de Irving-Williams se puede explicar atendiendo a los mismos factores que afectan a la reactividad de complejos.
- La relación carga/radio determina el carácter polarizante del ion.



Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

2.-Dependencia del ion metálico

-La serie de Irving-Williams es un buen reflejo de los efectos de tipo electrostático al enlace.

¿Por qué hay una disminución brusca de estabilidad al pasar del Cu^{2+} al Zn^{2+} ?

EECC

En reacciones en agua, para estabilizar el complejo, el ligando debe ser de campo más fuerte que el H_2O

Los compuestos de s.b. serán más estables

Anomalía: La EECC es máxima para el Ni^{2+} ,
pero los compuestos más estables son de Cu^{2+} → Efecto J-T

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

3.-Dependencia del ligando

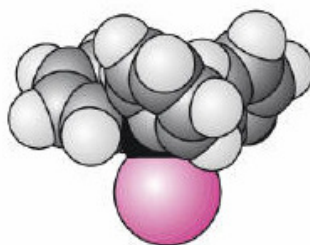
a) Efectos estéricos:

-La presencia de ligandos voluminosos tiende a debilitar el enlace M-L

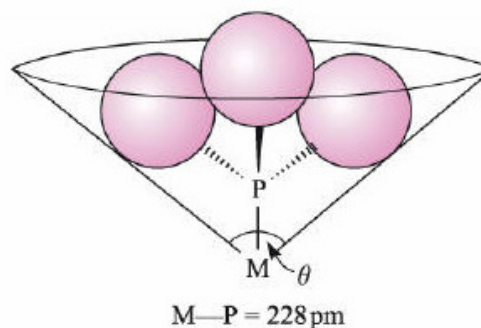
P. ej.: Complejos con aminas, orden de estabilidad:



-Toman (1977), define el ángulo cónico de las fosfinas.



(a)

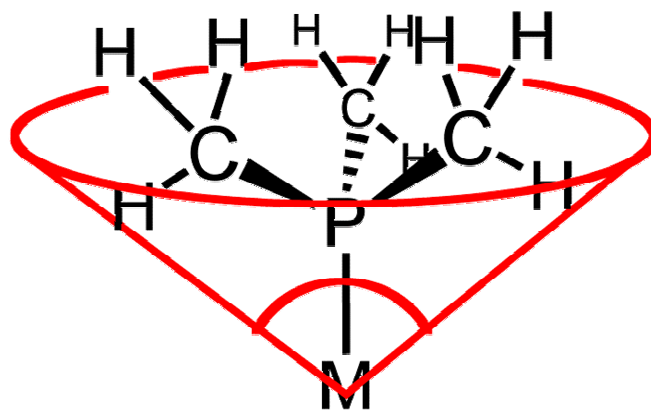


(b)

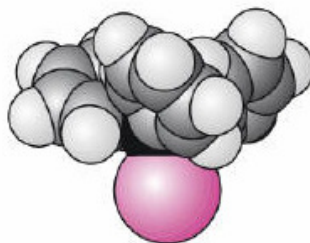
Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

3.-Dependencia del ligando

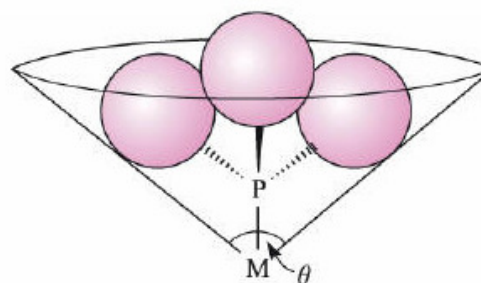
ligand	angle (deg)
PH ₃	87
PF ₃	104
P(OCH ₃) ₃	107
dmpe	107
depe	115
P(CH ₃) ₃	118
dppm	121
dppe	125
dppp	127
P(CH ₂ CH ₃) ₃	132
dcpe	142
P(C ₆ H ₅) ₃	145
P(cyclo-C ₆ H ₁₁) ₃	170
P(t-Bu) ₃	182
P(C ₆ F ₅) ₃	184
P(2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂) ₃	212



$$\Theta = 118^\circ$$



(a)



$$M-P = 228 \text{ pm}$$

(b)

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

3.-Dependencia del ligando

b) Efectos entrópicos: disminución de carga total

-Las reacciones entre cationes e iones negativos tienen entropía positiva.



(los reactivos más cargados están más solvatados)

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

4.-Efecto quelato

El **efecto quelato** se refiere al aumento de estabilidad de un sistema que contiene ligandos quelato, en comparación con la estabilidad de un sistema parecido pero sin ligandos quelato.

P. ejemplo:



El *efecto quelato* es un efecto de estabilización entrópica.



Schwarzenbach (1952): *la única diferencia en el equilibrio de sustitución de dos ligandos monodentados por un ligando bidentado es que en la derecha de la ecuación hay más partículas que en la izquierda'*

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

4.-Efecto quelato

El **efecto quelato** hace que ciertos ligandos polidentados tengan una elevada estabilidad



EDTA = secuestrante de Ca^{2+}

Schwarzenbach (1952): *la única diferencia en el equilibrio de sustitución de dos ligandos monodentados por un ligando bidentado es que en la derecha de la ecuación hay más partículas que en la izquierda'*

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

4.-Efecto quelato

-Efecto quelato y tamaño del anillo:

En general, los anillos de cinco miembros son más estables



efectos estéricos por ángulo de mordedura (bite angle)

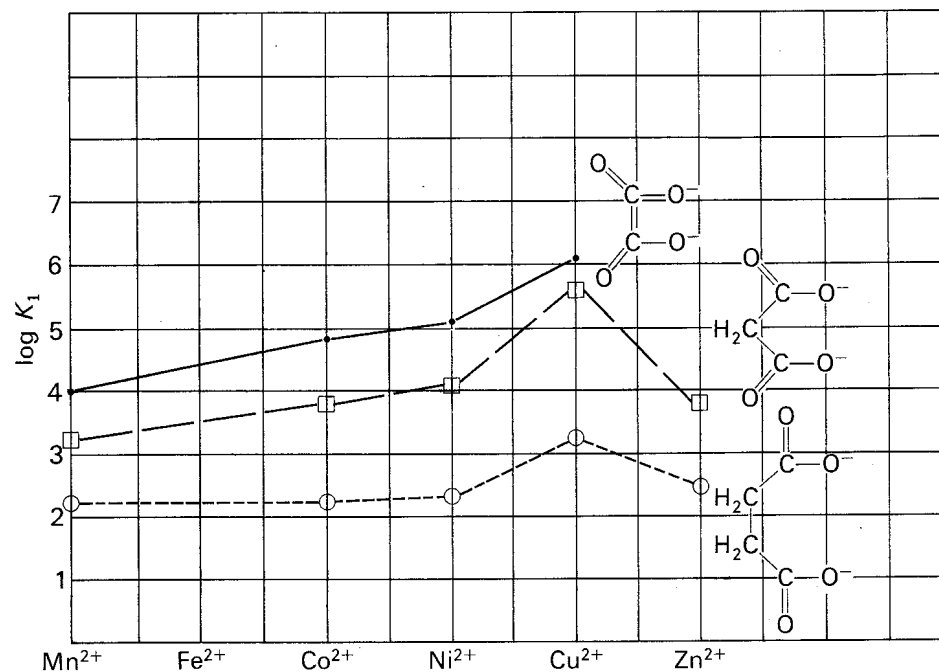


Figura 13-16

Dependencia de la estabilidad del complejo (log K₁) del tamaño del anillo quelato.

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

4.-Efecto quelato

-Efecto quelato y número de anillos:

El número de anillos formados aumenta la estabilidad del compuesto

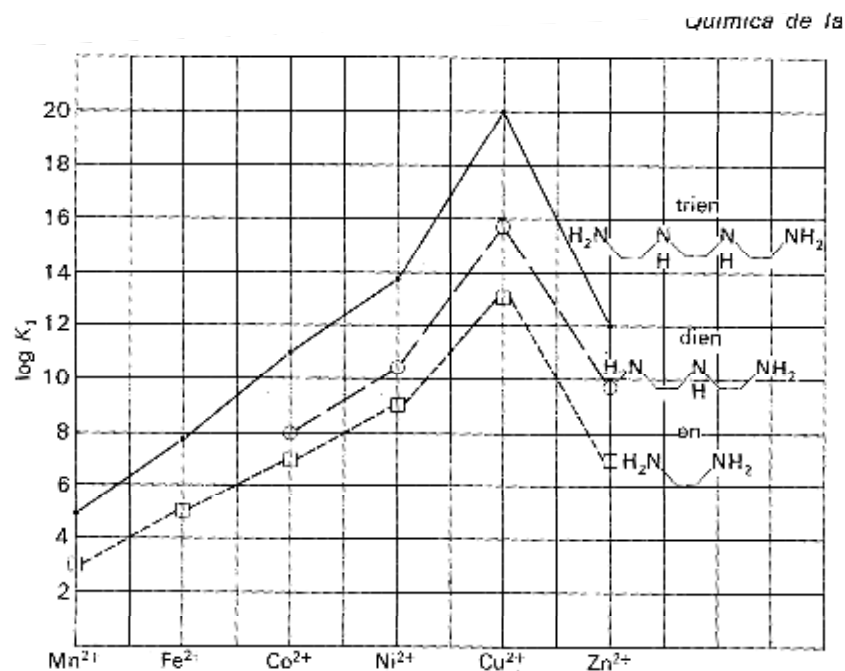
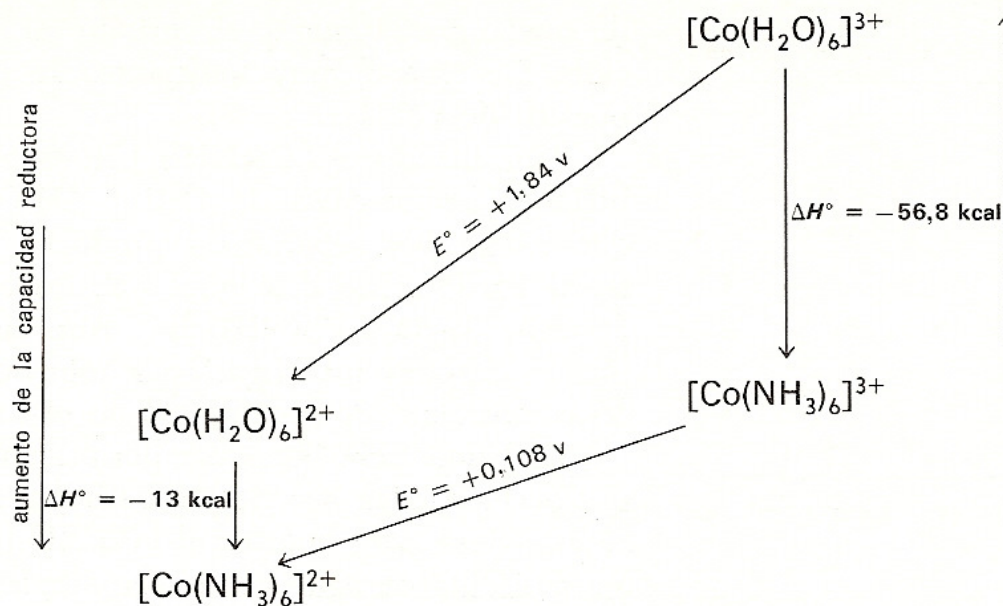


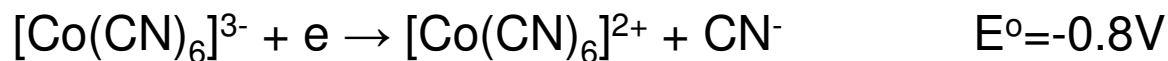
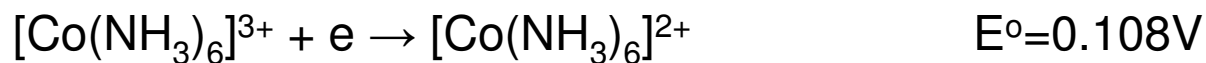
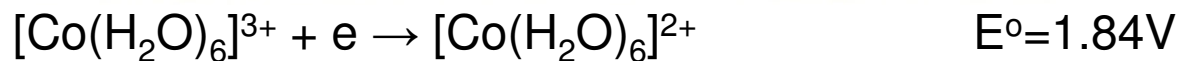
Figura 13-17
Influencia del número de anillos quelatos formados sobre la estabilidad de los complejos. La trietilantetramina (= trien) puede formar tres anillos quelatos, la dietil-triamina (= dien) puede formar dos anillos y la etilendiamina (= en) un anillo.

Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

Estabilidad de comuestos de Co. Variación de potencial de reducción con cambio de ligando



Química Inorgánica. Purcell & Kotz. Ed. Reverté (1979) Barcelona



Tema 9: Estabilidad de compuestos de coordinación. Aspectos termodinámicos

Lattice Energy of Transition Metal Fluorides [kcal / mol]

