



QUIMICA DE COORDINACIÓN

Martha E. Sosa Torres

mest@unam.mx

Clasificación de las reacciones de óxido-reducción.

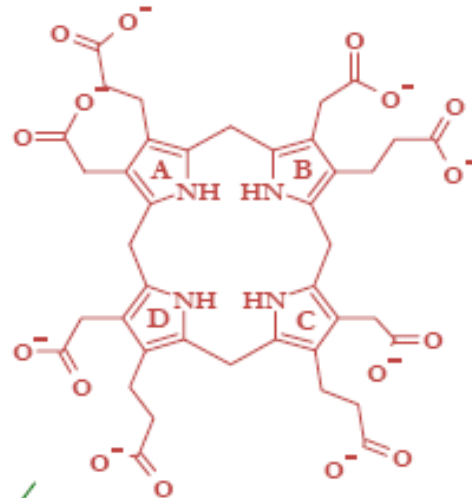
Redox

Transferencia electrónica

Tetrapirrol: ligante versátil en proteínas

O₂ Respiration

Photosynthesis



Hemes (Fe⁺²)

(Bacterio)-Chlorophylls (Mg⁺²)

Sirohemes (Fe⁺², Fe-S cluster)

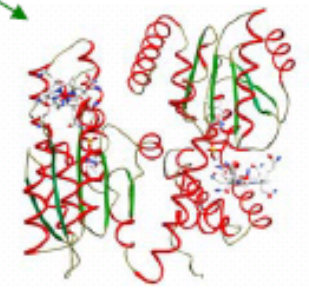
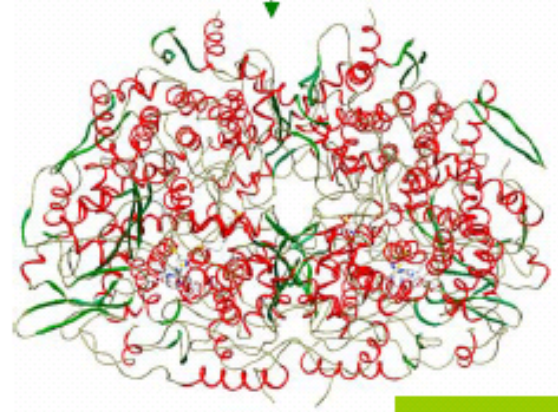
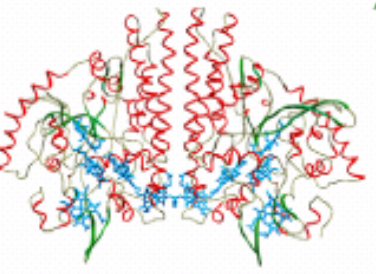
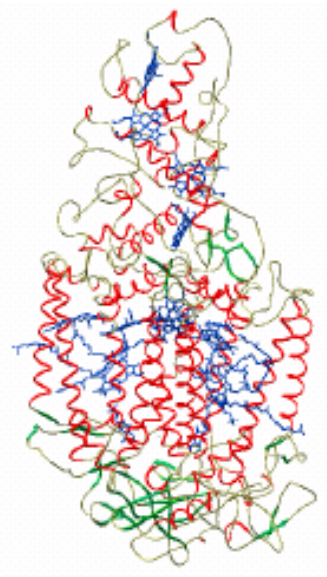
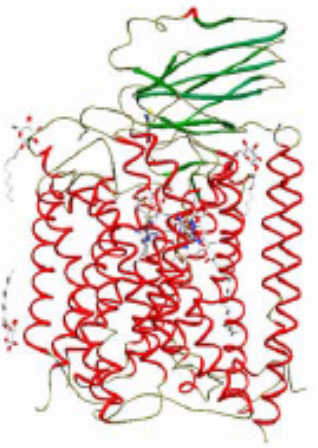
F₄₃₀ (Ni⁺²)

VitB₁₂ (Co⁺²)

N₂ & S₂ Cycles

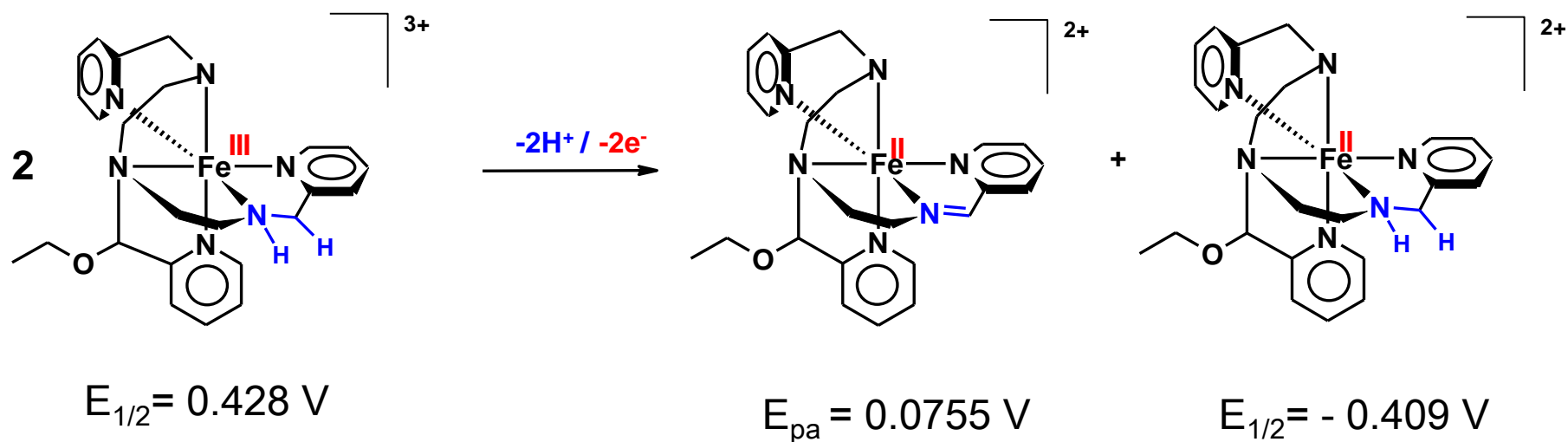
Met biosynthesis

Methanogenesis

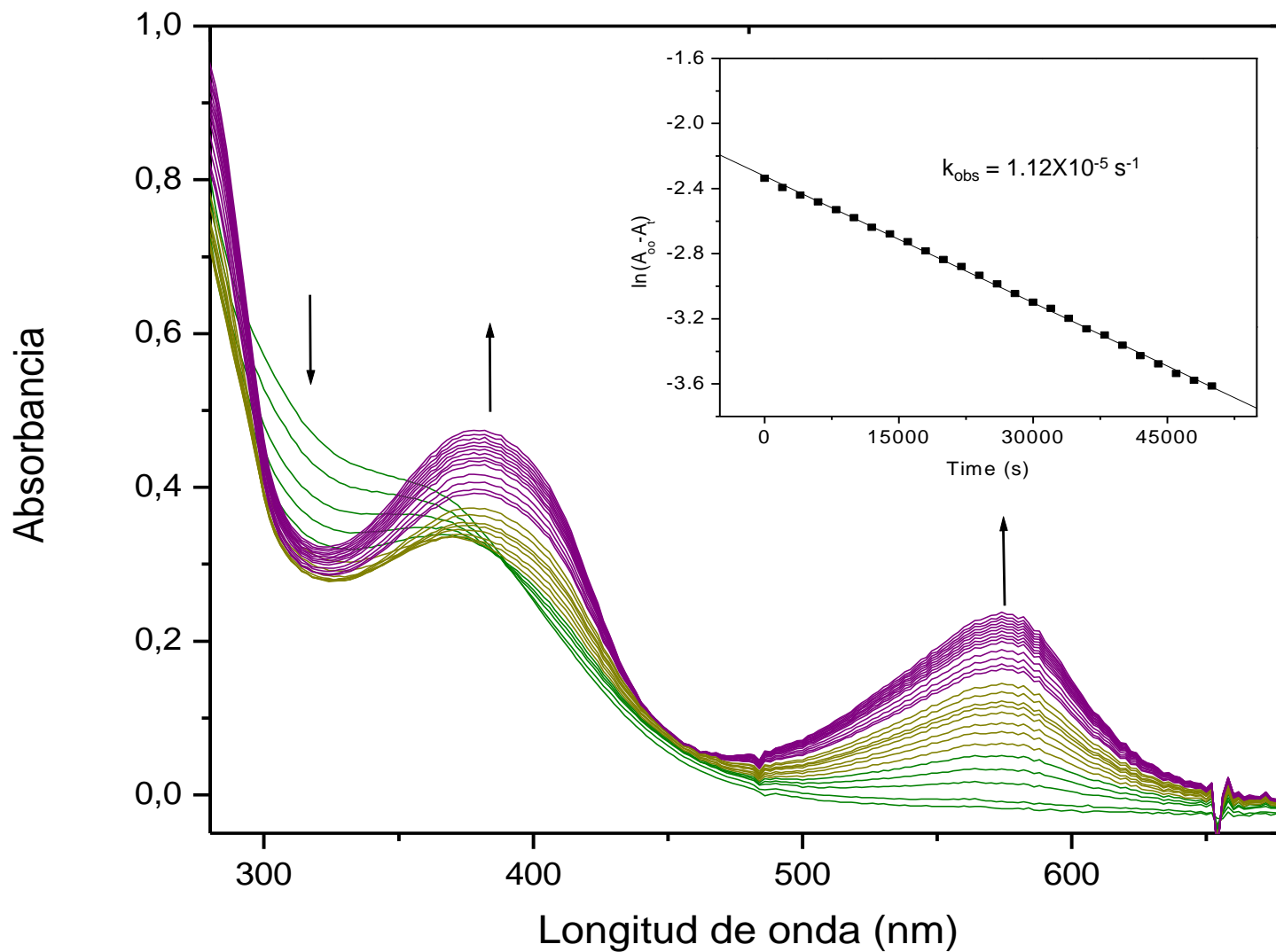


Caracterización electroquímica

- Las especies involucradas en la reacción de deshidrogenación oxidativa se caracterizan electroquímicamente.



Cambios espectrales en el UV-Vis



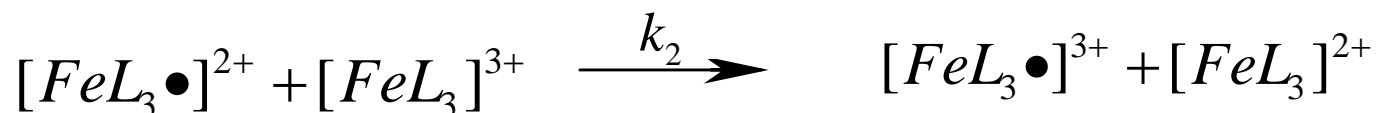
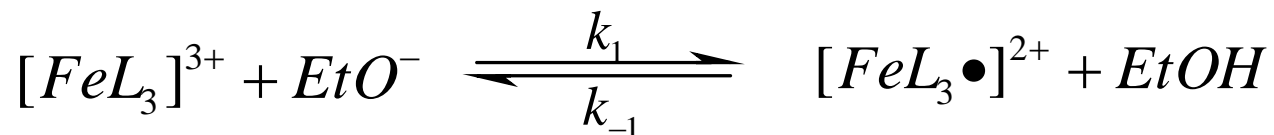
$[(FeL_3)^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, etanol. pH* = 9.21, T = 60° C, $\mu = 0.01 \text{ M}$. Atmósfera de N_2


A partir de los datos cinéticos experimentales se obtiene la ley de velocidad:

$$-\frac{d[(FeL_3)^{3+}]}{dt} = k_{EtO^-} [(FeL_3)^{3+}] [EtO^-]$$

$$k_{EtO^-} = 4.92 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$$

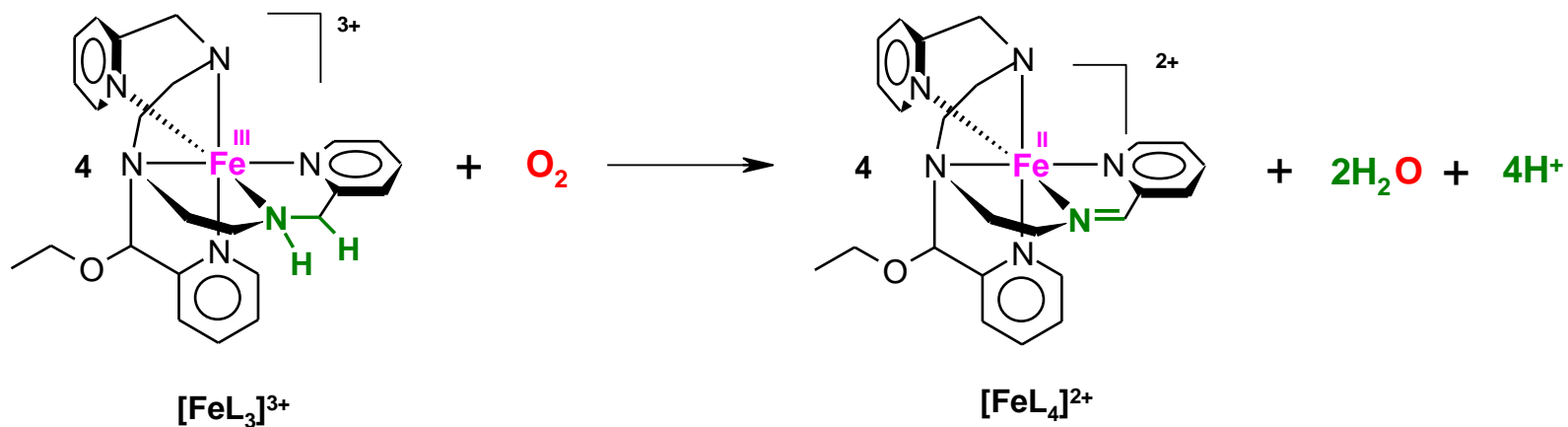
Mecanismo de Reacción Propuesto



$$-\frac{d[(FeL_3)^{3+}]}{dt} = 2k_1[(FeL_3)^{3+}][EtO^-]$$


Esta ley de velocidad coincide con la obtenida experimentalmente

¿Activación de O₂?

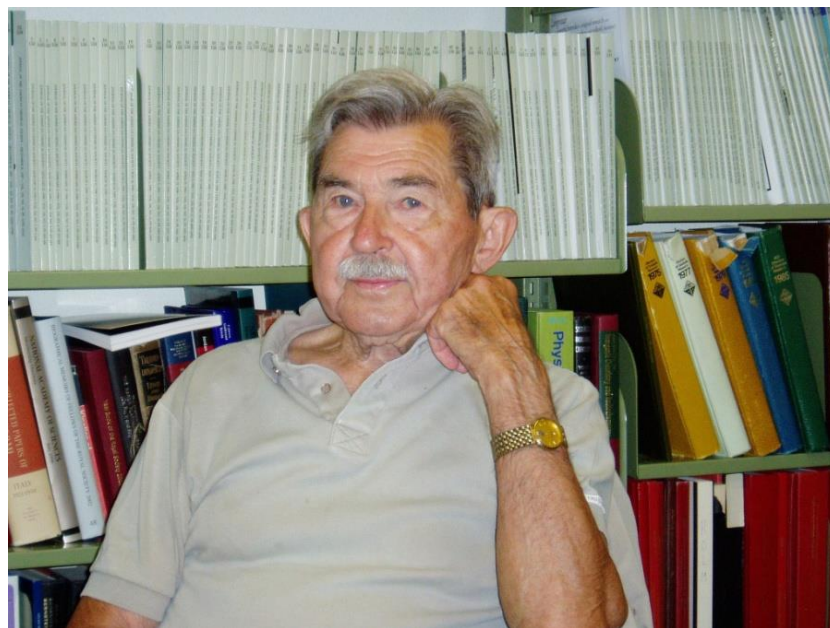


$$-\frac{d[(FeL_3)^{3+}]}{dt} = k_{DO} [FeL_3^{3+}] [EtO^-] [O_2]$$

Clasificación de las reacciones de transferencia electrónica

Mecanismos de esfera interna

Mecanismos de esfera externa

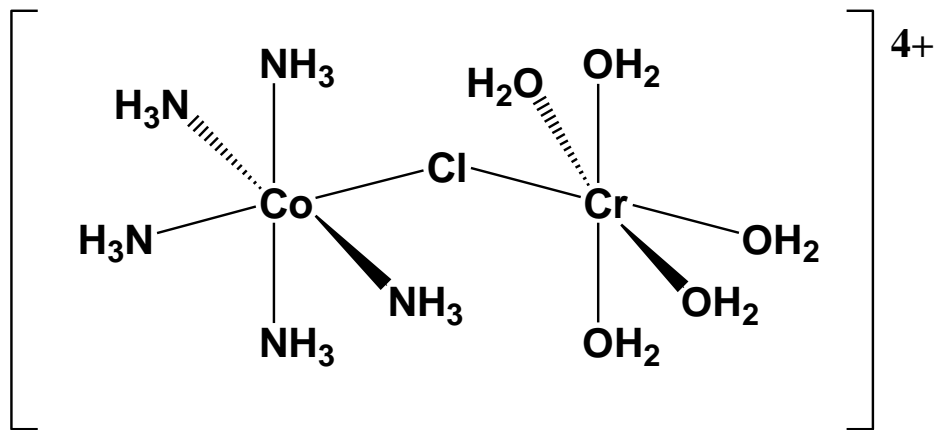
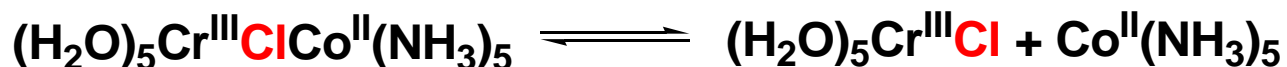
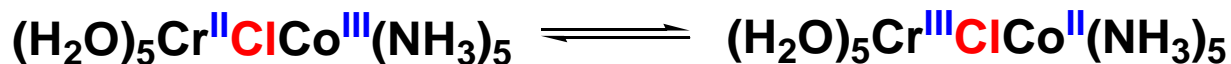
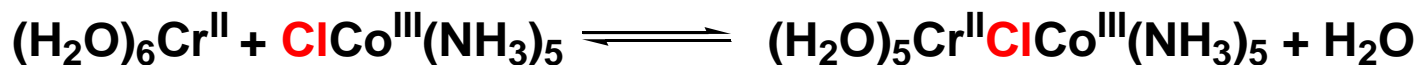


HENRY TAUBE

“Por su trabajo sobre los mecanismos de reacciones de transferencia electrónica, especialmente en complejos metálicos”.

(Premio Nobel 1983)

Mecanismo de esfera interna



Mecanismo de esfera externa



RUDOLPH "RUDY" ARTHUR MARCUS
"Por su contribución a la teoría de las reacciones de transferencia electrónica en los sistemas químicos".
(Premio Nobel 1992)

Teoría de Marcus

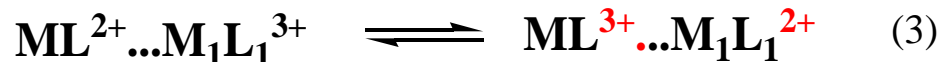
De 1956 a 1965 el profesor Marcus desarrolló su teoría la transferencia de un electrón entre dos moléculas. No hay ruptura de enlaces químicos en este tipo de reacciones, pero los cambios tienen lugar en la estructura molecular de las moléculas que reaccionan y sus vecinos más cercanos. Este cambio molecular permite que los electrones salten entre las moléculas.

Mecanismo de esfera externa

El proceso de esfera externa puede ser descrito como:



que procede en tres pasos:



Un precursor complejo es formado rápidamente en (2). Este sufre una transferencia electrónica intramolecular (3) para formar un complejo sucesor, que se descompone rápidamente a productos (4). En las reacciones de esfera externa los dos reactivos no comparten en ningún momento un átomo o grupo en común.

Relación de Marcus

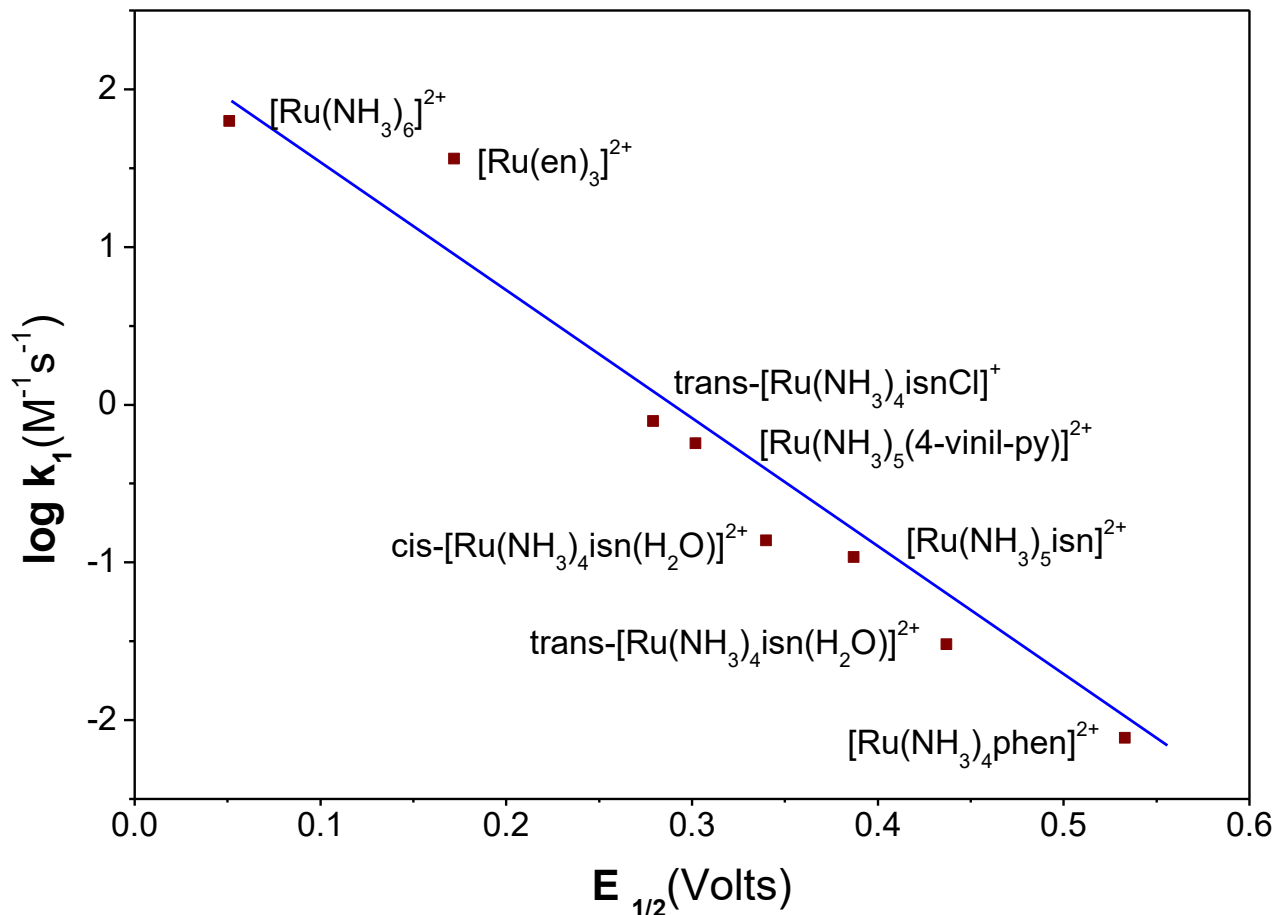
	Complejo	E _{1/2} (volts)	k, M ⁻¹ s ⁻¹
1	[Ru(NH ₃) ₅ isn] ²⁺	0.387	1.08x10 ⁻¹
2	[Ru(NH ₃) ₄ phen] ²⁺	0.533	7.73x10 ⁻³
3	trans-[Ru(NH ₃) ₄ isn(H ₂ O)] ²⁺	0.437	3.03x10 ⁻²
4	cis-[Ru(NH ₃) ₄ isn(H ₂ O)] ²⁺	0.340	1.38x10 ⁻¹
5	trans-[Ru(NH ₃) ₄ isnCl] ⁺	0.279	7.85x10 ⁻¹
6	[Ru(NH ₃) ₅ (4-vinil-py)] ²⁺	0.302	5.7x10 ⁻¹
7	[Ru(NH ₃) ₆] ²⁺	0.051	6.30x10
8	[Ru(en) ₃] ²⁺	0.172	3.62x10

Valores de E_{1/2} y k₁ para las autooxidaciones en complejos rutenio (II) amina.

$$k = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad \log k_i = m \log K_i + b$$

Un comportamiento lineal en la gráfica de Marcus indica un mecanismo de esfera externa

Relación de Marcus



$$k = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad \log k_i = m \log K_i + b$$