

# ***Estabilidad 2***

---

*Química de Coordinación*

---

# Reacciones de oxidoreducción

Aunque los compuestos inertes pueden prepararse por medio de reacciones de sustitución su lentitud es tan apabullante que normalmente no se puede confiar en ellos. Es preferible emplear métodos alternativos El método escogido por antonomasia es el de usar un compuesto del metal en un estado de oxidación diferente y oxidarlo o reducirlo (según convenga) en presencia del ligante que desea coordinarse.

# Reacciones de oxidoreducción

Esta técnica se emplea ampliamente en la preparación de los compuestos de coordinación de los metales M(III)

- (en particular Co)

Por ejemplo, los compuestos de Co(II) son precursores de los compuestos de Co(III) empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  o aire como agentes oxidantes

Muchos compuestos de Cr(III) se preparan de las sales de Cr(IV) ( cromatos y dicromatos) usando una gran variedad de compuestos como reductores (incluyendo al propio ligante)

# Reacciones de oxidoreducción

---

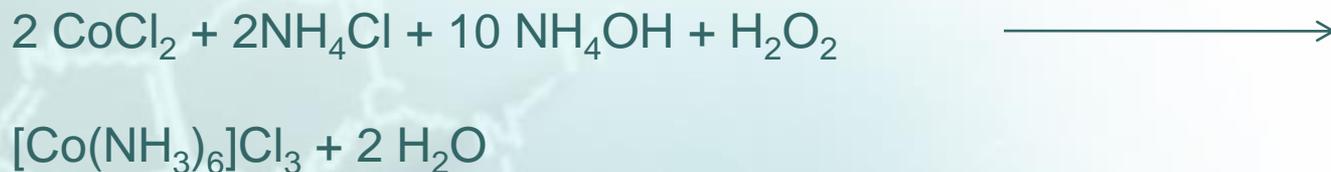
Otros compuestos de Cr(III) se preparan oxidando sales de Cr(II). El éxito de este método de preparación descansa en dos factores.

- ✓ Primero, aunque el producto es un compuesto inerte el material de partida es relativamente lábil. Las concentraciones empleadas son aquellas que maximizan la concentración del compuesto deseado pero que difieren en la carga, al añadir o extraer electrones (reducir u oxidar) produce el producto.
- ✓ Segundo, existirán varios compuestos lábiles en equilibrio cada uno de los cuales puede oxidarse (o reducirse) para dar un producto inerte en general, se obtendrá el producto de aquel compuesto lábil que se oxida (o reduce) más fácilmente.

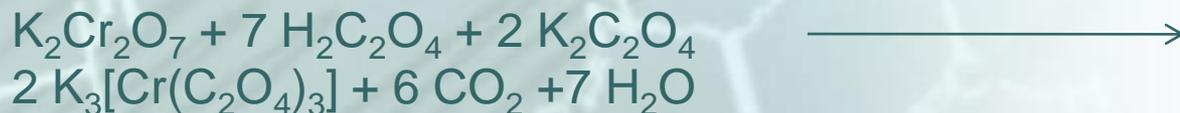
# Reacciones de oxidoreducción

---

Así, la preparación del cloruro de hexaamincobalto(III) en agua, se hace oxidando con  $\text{H}_2\text{O}_2$  cloruro de  $\text{Co(II)}$  con hidróxido de amonio en presencia de cloruro de amonio. Y un poco de polvo de carbón cataliza la reacción



Una disolución acuosa de ácido oxálico y oxalato de potasio reduce el dicromato de potasio para formar el anión trisoxalatocromato(III)



# Reacciones de oxidoreducción

---

Los complejos de Mn en estados de oxidación III pueden hacerse reduciendo permanganato o bien oxidando el hexaacuomanganeso(II)

Algunas veces ambos se combinan



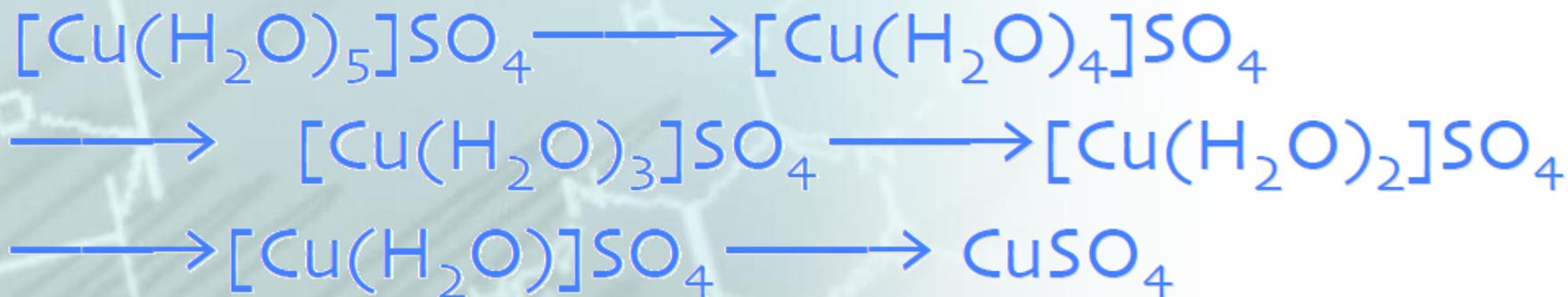
Evidentemente una técnica muy apropiada para la preparación de compuestos de coordinación es la oxidación o reducción electrolítica

# Reacciones de disociación

---

Estas reacciones normalmente se llevan a cabo por medio de calentamiento controlado. Así, podemos degradar unos compuestos extrayendo el componente más volátil

Así cuando calentamos sulfato de Cu(II) este pierde agua en etapas hasta que se produce el sulfato anhidro cuando se llega a ca. 220°C



# Reacciones de disociación

---

Muchos otros metales se comportan de manera similar, de manera que el calentamiento controlado en vacío, es una buena técnica preparativa.

Otra reacción térmica muy común es la expulsión de un ligante neutro con una reducción en el número de coordinación del metal

Esto va aparejado a que otro ligante coordinado pueda pasar de ser monodentado a bidentado

Otra posibilidad es que uno de los contraiones pase a formar parte de la esfera de coordinación

# Reacciones de disociación

---

Al calentar a temperaturas relativamente altas, puede llevar a la disociación de especies complejas



La eliminación de haluro de hidrógeno es una reacción que ocurre en casi cualquier compuesto de coordinación que tenga ligantes que estén unidos a hidrógeno y además algún haluro

La preparación de ***cis***[Cr(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ***se hace*** calentando a 210° C el [Cr(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>

# Reacciones de los ligantes coordinados

---

Hemos dicho que las reacciones de los compuestos inertes proceden muy lentamente a temperatura ambiente, sin embargo, existen excepciones

Por ejemplo, la adición de ácido al catión

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$  rápidamente desprende  $\text{CO}_2$  y forma el compuesto  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$

Este tipo de reacciones se presenta en los compuestos que tienen enlaces M-O, como en el caso de los ligantes:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ , *etc.*

# Reacciones de los ligantes coordinados

---

La explicación para el comportamiento de estas reacciones, es que en ninguno de los casos se rompe el enlace M-O.

Esto se ha demostrado empleando oxígeno etiquetado isotópicamente en la reacción.

Es evidente que además de este tipo de reacción, existe un número infinito de posibilidades de modificar la reactividad de una especie química por medio de su interacción con un aceptor electrónico.

Esta modificación dependerá de la capacidad aceptora del átomo al que se ha coordinado el ligante.

# Efecto trans

---

El arreglo de los ligantes alrededor del átomo central después de la sustitución de un ligante puede o no ser similar la del material de partida aun para los compuestos inertes.

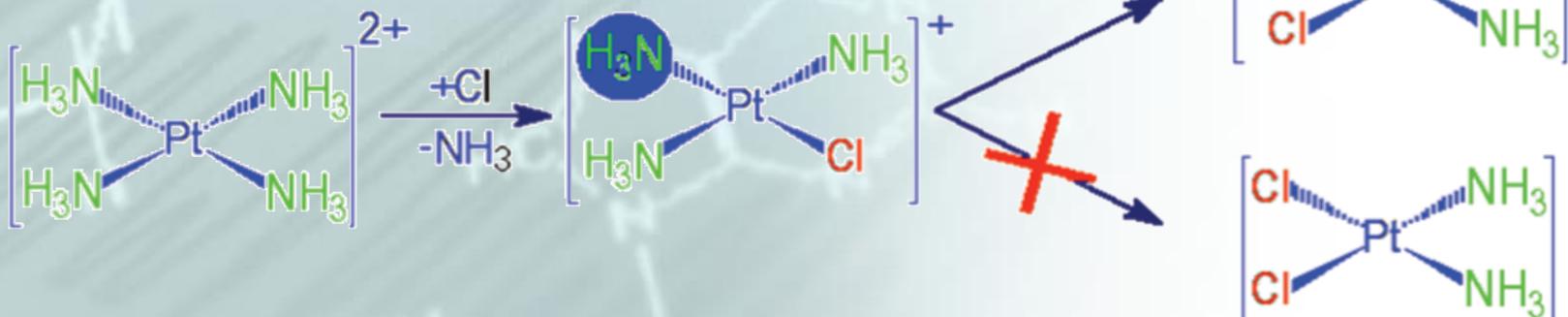
Interesantemente, la química del platino(II) es excepcional, pues el producto de una reacción de sustitución puede predecirse con confianza.

Esto se debe a que la facilidad con que un ligante sale de la esfera de coordinación está determinada de manera muy importante por el grupo que se encuentra trans a él y no por su propia naturaleza.

Aunque para explicar este efecto es necesario profundizar en la teoría, su operación es muy confiable y conviene conocerla.

# Efecto trans

- ◆ Se ha observado, que la estereoquímica de los compuestos de Pt(II) puede alterarse cambiando el orden del reactivo añadido
- ◆ Un ejemplo de esto, es el de la síntesis del los compuestos *cis* y *trans*  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- ◆ Si iniciamos la reacción usando tetraaminplatino(II) y añadiendo cloruro, al finalizar la reacción, se obtiene como único producto el isómero *trans* de este complejo:



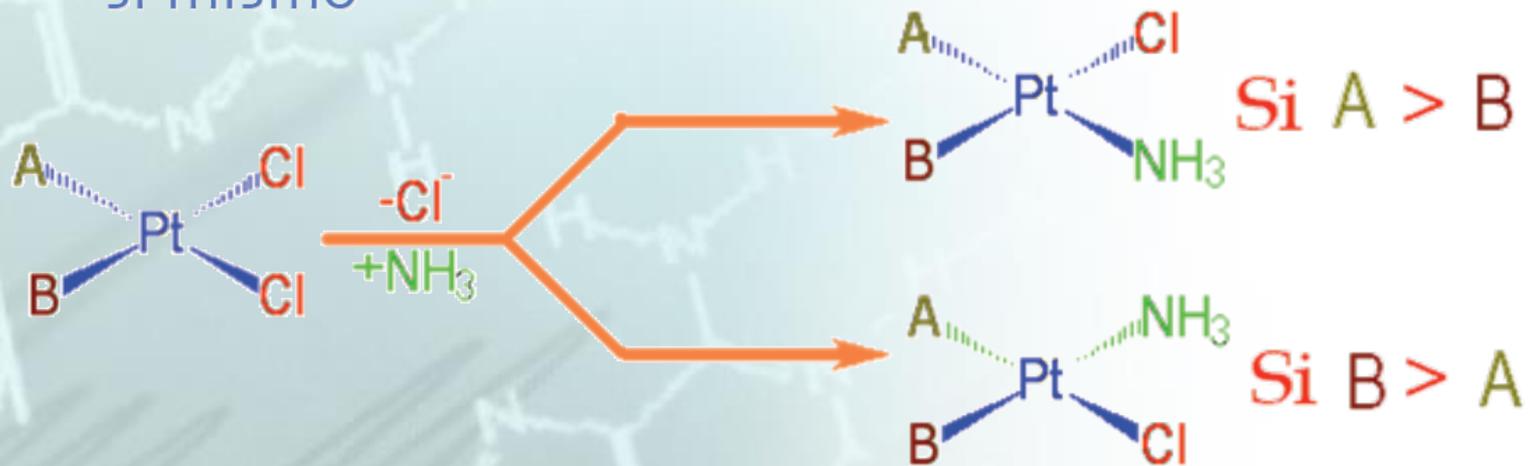
# Efecto trans

- ◆ En cambio si iniciamos la reacción usando tetracloroplatinato(II) y añadiendo amoniacaco, al finalizar la reacción, se obtiene como único producto el isómero *cis* de este complejo



# Efecto trans

- ◆ La razón de este comportamiento reside en el hecho de que cada ligante presenta un *efecto* diferente sobre el ligante en la posición *trans* a sí mismo

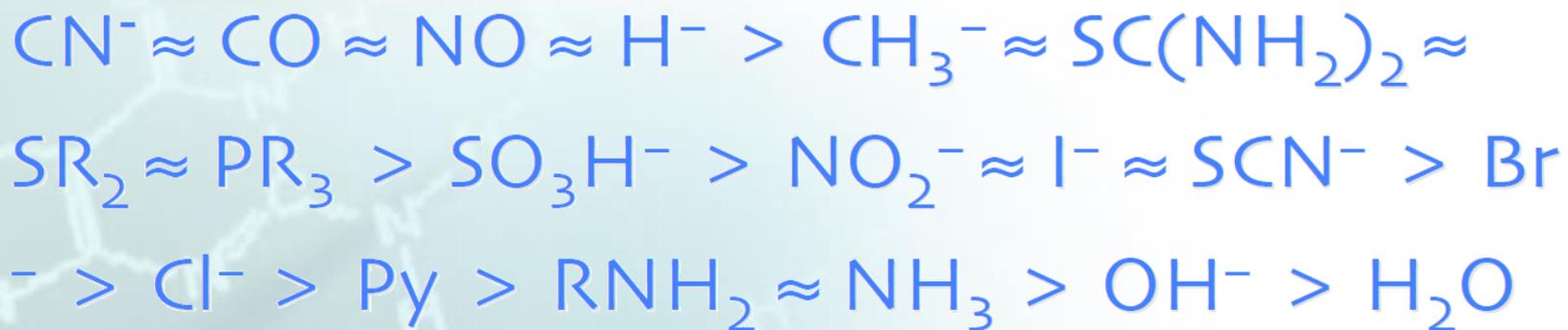


- ◆ De esta manera, podemos ordenar a los ligantes dependiendo de la magnitud relativa con la que ejercen este efecto

# Efecto trans

---

◆ La serie *trans* directora:



◆ Una vez ordenados, es fácil hacer las manipulaciones necesarias para sintetizar los compuestos de Pt con la estereoquímica deseada