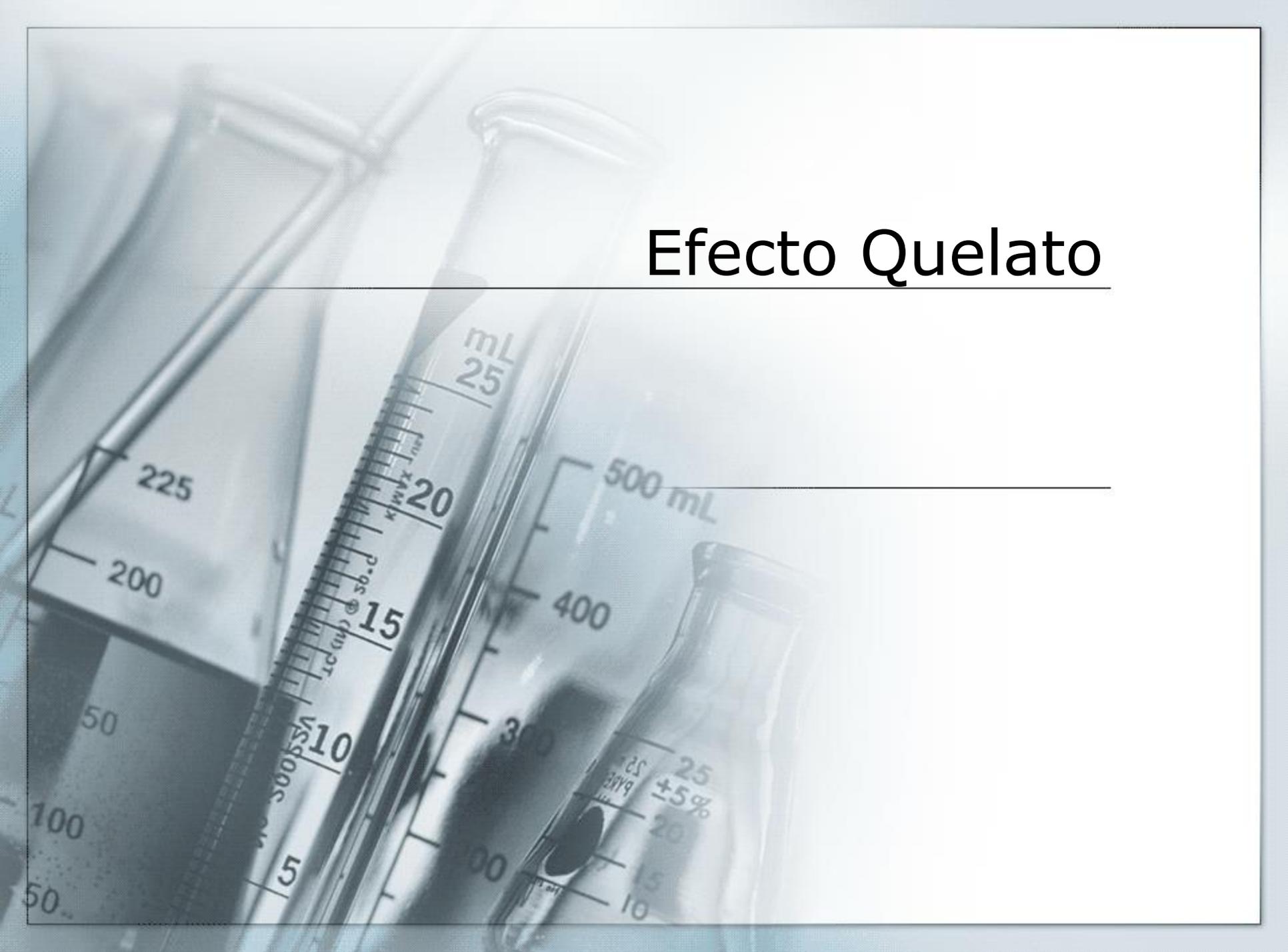
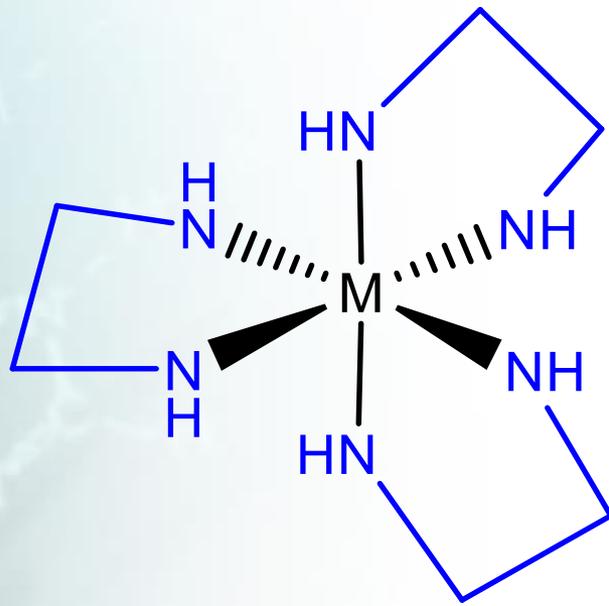
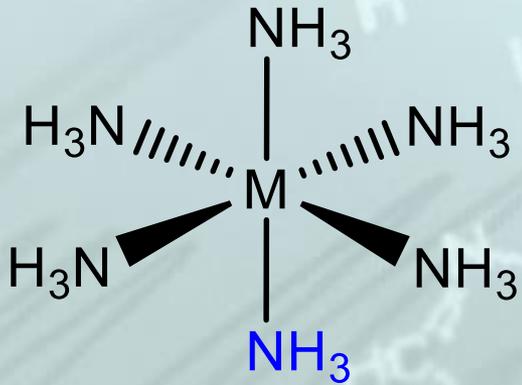


Efecto Quelato



Efecto quelato

Los complejos que tienen anillos quelato son más estables que los correspondientes similares sin anillos



Efecto quelato

Comparación de las estabildades de los sistemas

(Ni / NH₃) y (Ni / NH₂CH₂CH₂NH₂)

Entrada del amoniaco:

<i>Equilibrio</i>	<i>Log K</i>
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	5.00
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2.87
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.74
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	$\beta_6 = 8.61$

Efecto quelato

<i>Equilibrio</i>	<i>Log K</i>
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons$ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	7.51
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons$ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	6.35
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons$ $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	4.32
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons$ $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	$\beta_3 = 18.18$

Efecto Quelato

El origen de este efecto puede explicarse por medio de un análisis detallado de los datos de constantes de estabilidad que tenemos a mano

Antes que nada recordemos que la relación:

Nos dice que el efecto observado puede proceder ya sea del término entálpico o bien del entrópico

$$R T \ln K_{eq} = \Delta G^0 = \Delta H^0 + T \Delta S^0$$

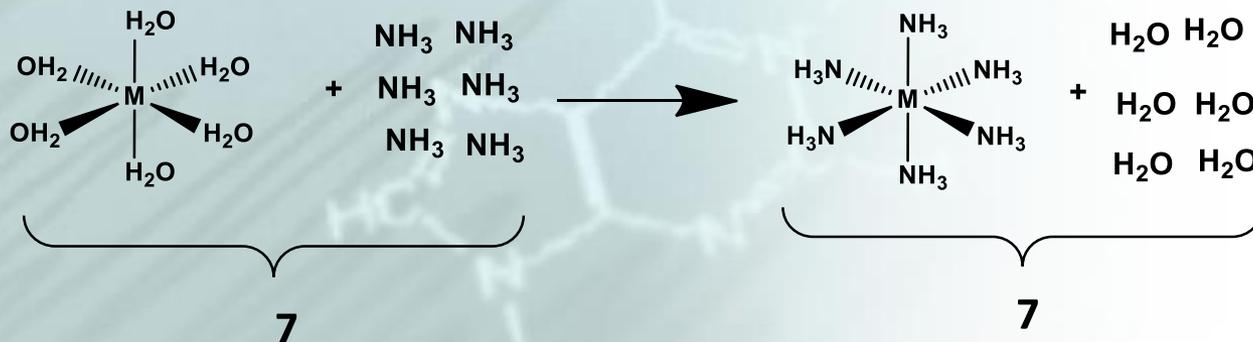
Un análisis de las reacciones nos permite ver que el número de enlaces formados M-N entre el metal y cada ligante es el mismo en todas las reacciones (2, 4 y 6)

Efecto quelato

En la práctica la similitud de las interacciones de N-M para ambos ligantes, monodentado y bidentado, significa que el cambio en la entalpía debe ser muy similar en ambos casos.

Por lo tanto, la diferencia tan tremenda de los valores de ΔG_0 debe estar relacionada con el cambio en la entropía.

Ahora bien, noten que en la reacción del amoníaco, el número de especies de amoníaco en la reacción global antes de formar el complejo es de 7 (una del complejo de agua y 6 de amoníaco), que se convierte en siete nuevas especies (el nuevo complejo y seis de agua eliminadas)

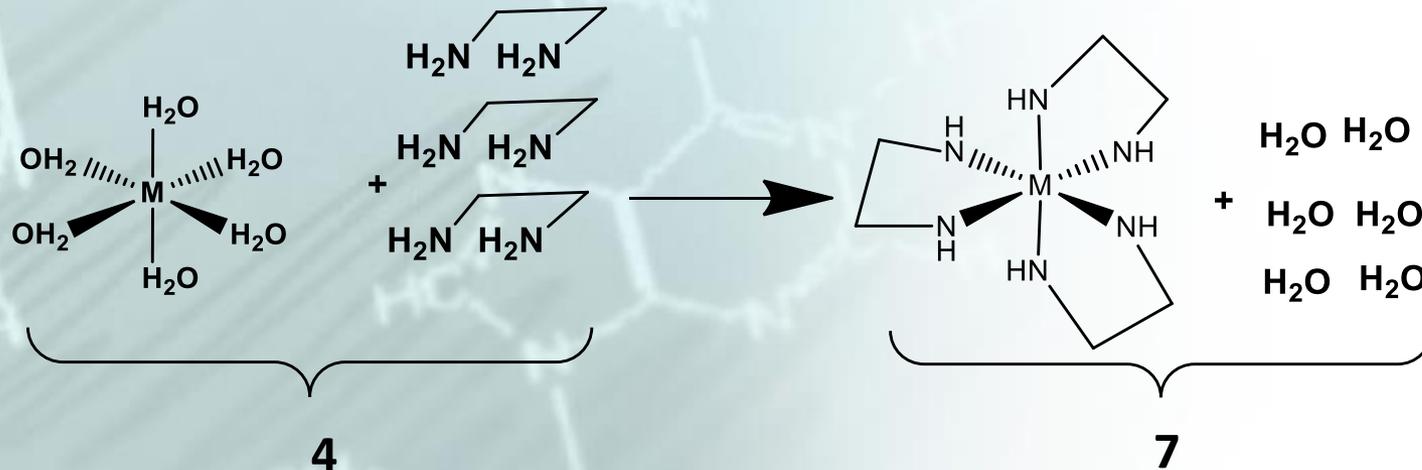


Efecto quelato

Esto, no representa un cambio importante en la entropía del sistema, es decir $T\Delta S_0 \approx 0$

En tanto que en la reacción de etilendiamina hay una diferencia significativa, el número de especies al inicio de la reacción es de 4 (el complejo de agua y 3 de etilendiamina) que se convierten en 7 especies (el complejo de tris-etilendiamina y seis moléculas de agua)

Esto representa claramente un incremento en el desorden del sistema, es decir, un incremento en la entropía, lo que a su vez significa que el término $T\Delta S_0$ tiene una contribución grande y negativa a ΔG_0



Efecto quelato

Este efecto se hace evidente en la reacción donde seis moléculas de amoníaco se sustituyen por tres moléculas de etilendiamina



Que tiene los siguientes datos:

$$\Delta G_0 = -54 \text{ kJ/mol,}$$

$$\Delta H_0 = -29 \text{ kJ/mol,}$$

$$\Delta S_0 = +88 \text{ J/mol K}$$

Donde nos damos cuenta de que aunque la parte del cambio en ΔG_0 es una contribución entálpica, el resto proviene de un gran cambio en la entropía

Efecto quelato

Si analizamos los datos de la literatura de las reacciones equivalentes con Cu(II), por ejemplo:



Esta reacción tiene los siguientes datos:

$$\beta_2 = 10^{7.7},$$

$$\Delta H_0 = -46 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta S_0 = -8 \text{ J/mol K}$$

En tanto que en esta:



los datos son:

$$\beta_1 = 10^{10.6},$$

$$\Delta H_0 = -54 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta S_0 = +23 \text{ J/mol K}$$

Efecto quelato

En ambos casos los valores de ΔH_0 son negativos (se desprende calor de la reacción)

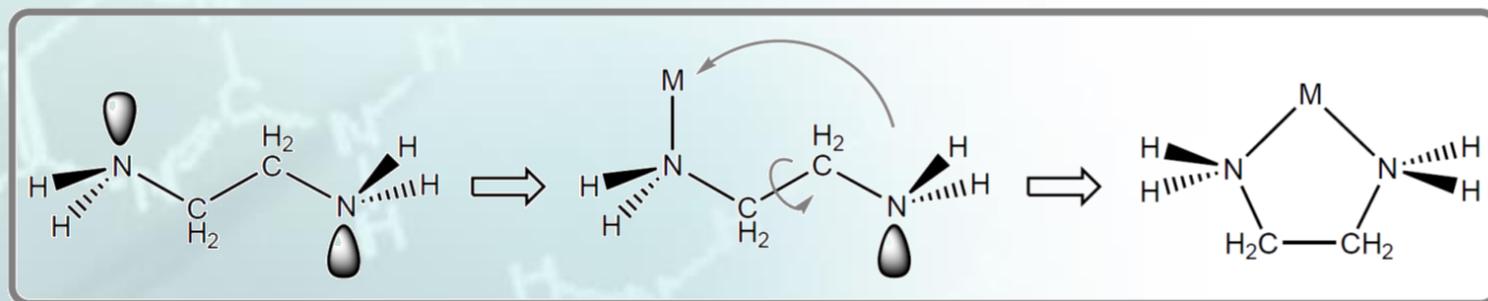
La diferencia porcentual entre estos valores no es grande, y parece que la etilendiamina forma enlaces un poco más fuertes que el amoniaco

Pero las diferencias entre los valores de entalpía son verdaderamente dramáticos, siendo en el caso de la etilendiamina muy positivo

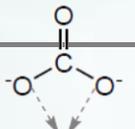
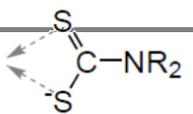
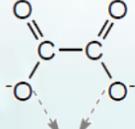
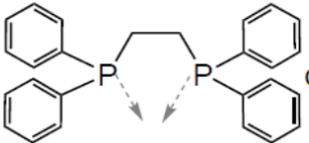
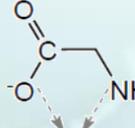
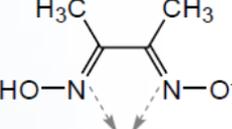
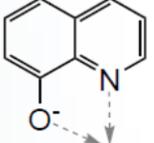
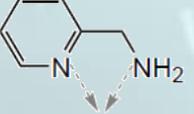
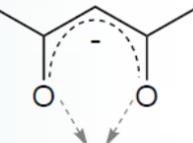
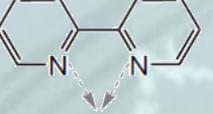
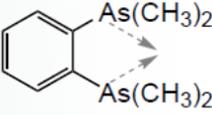
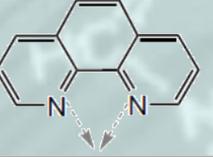
Lo anterior claro indica que $-T\Delta S_0$ es grande y negativo, es decir, que hay un incremento en la entropía y por tanto ello favorecerá la reacción.

Esto se puede ver en los complejos de diversos ligantes bis, tris y tetra quelantes

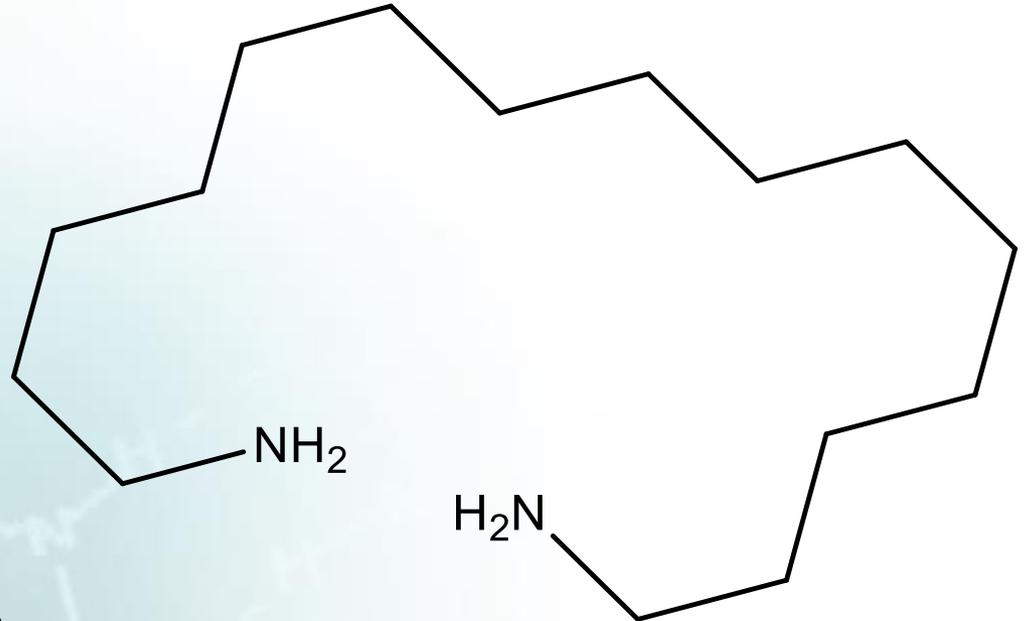
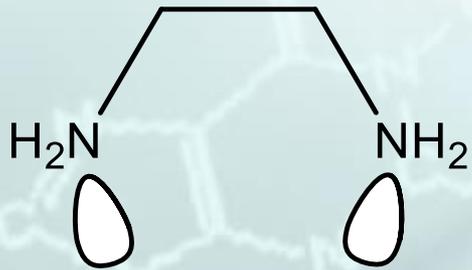
Bidentados; caso de la etilendiamina



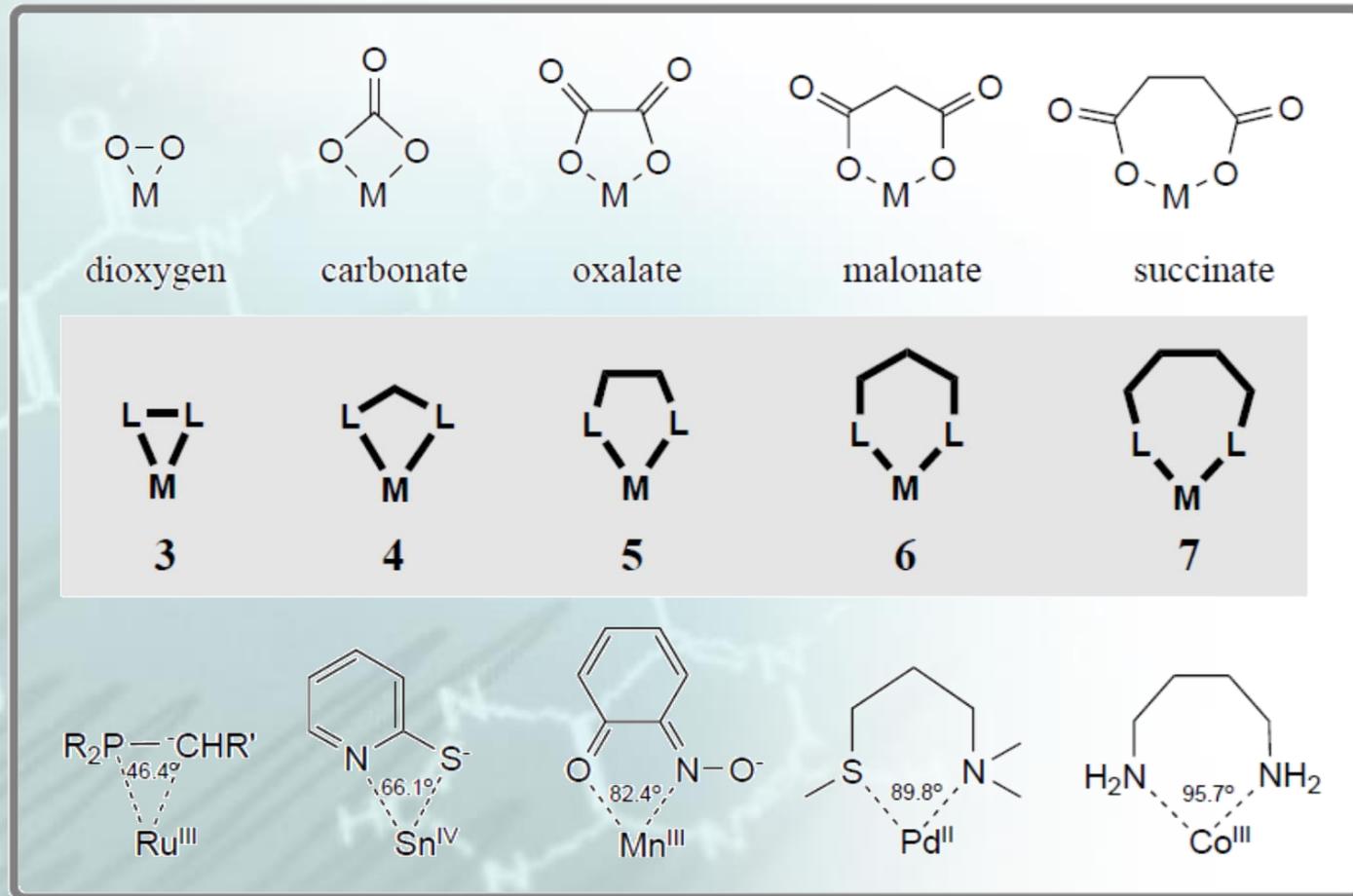
Algunos bidentados comunes

carbonato		CO_3^{2-}	dialkylcarbamo-dithioato (or dithiocarbamato)		dtc ⁻
oxalato		ox ²⁻	1,2-ethanediyl- bis(diphenylphosphane)		dppe
glicinato		gly ⁻	dimethylglyoximato		dmg ⁻
ethane-1,2-diamine		en	8-hydroxyquinolinato		oxinate
2-aminomethylpyridine		ampy	2,4-dioxopentane-3-ido (or acetylacetonato)		acac
2,2'-bipyridine		bpy	1,2-phenylene- bis(dimethylarsine)		diars
1,10-phenanthroline		phen			

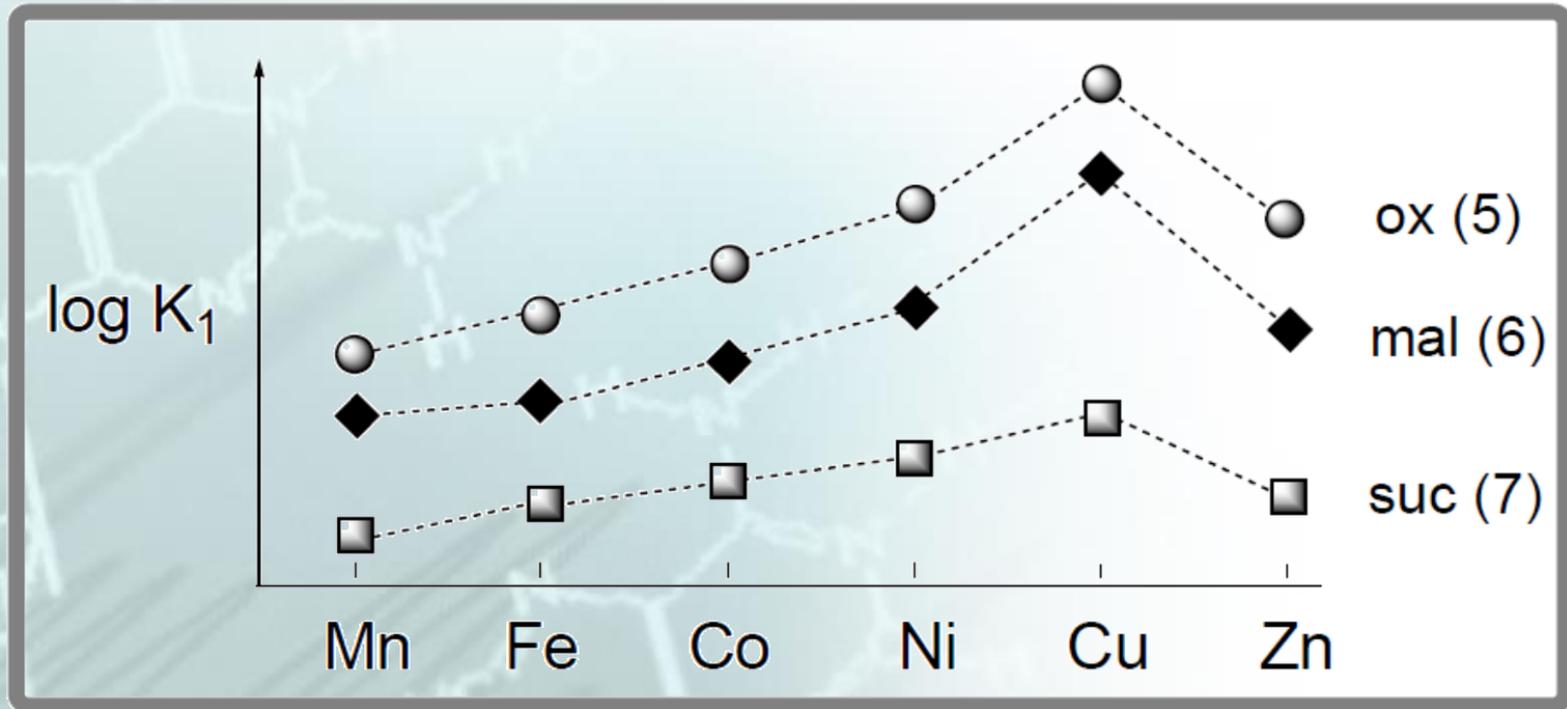
Efecto Quelato



Si se cambia la longitud de la cadena



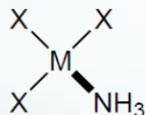
La estabilidad en función de la longitud de la cadena



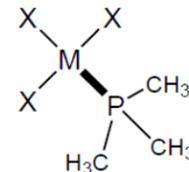
¿y tu cuantos dientes tienes?

monodentate

NH3

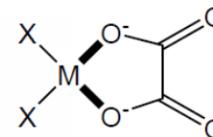
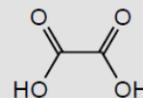
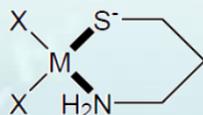


P(CH3)3



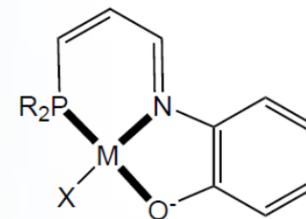
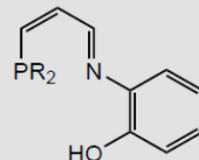
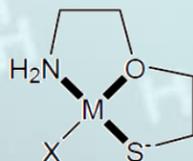
didentate

NH2 SH



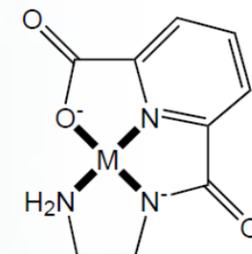
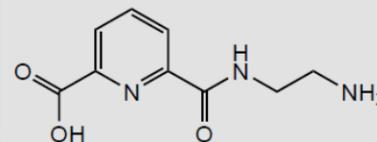
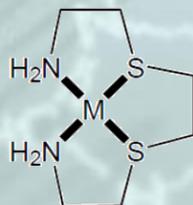
tridentate

HS CH2 CH2 O CH2 CH2 NH2

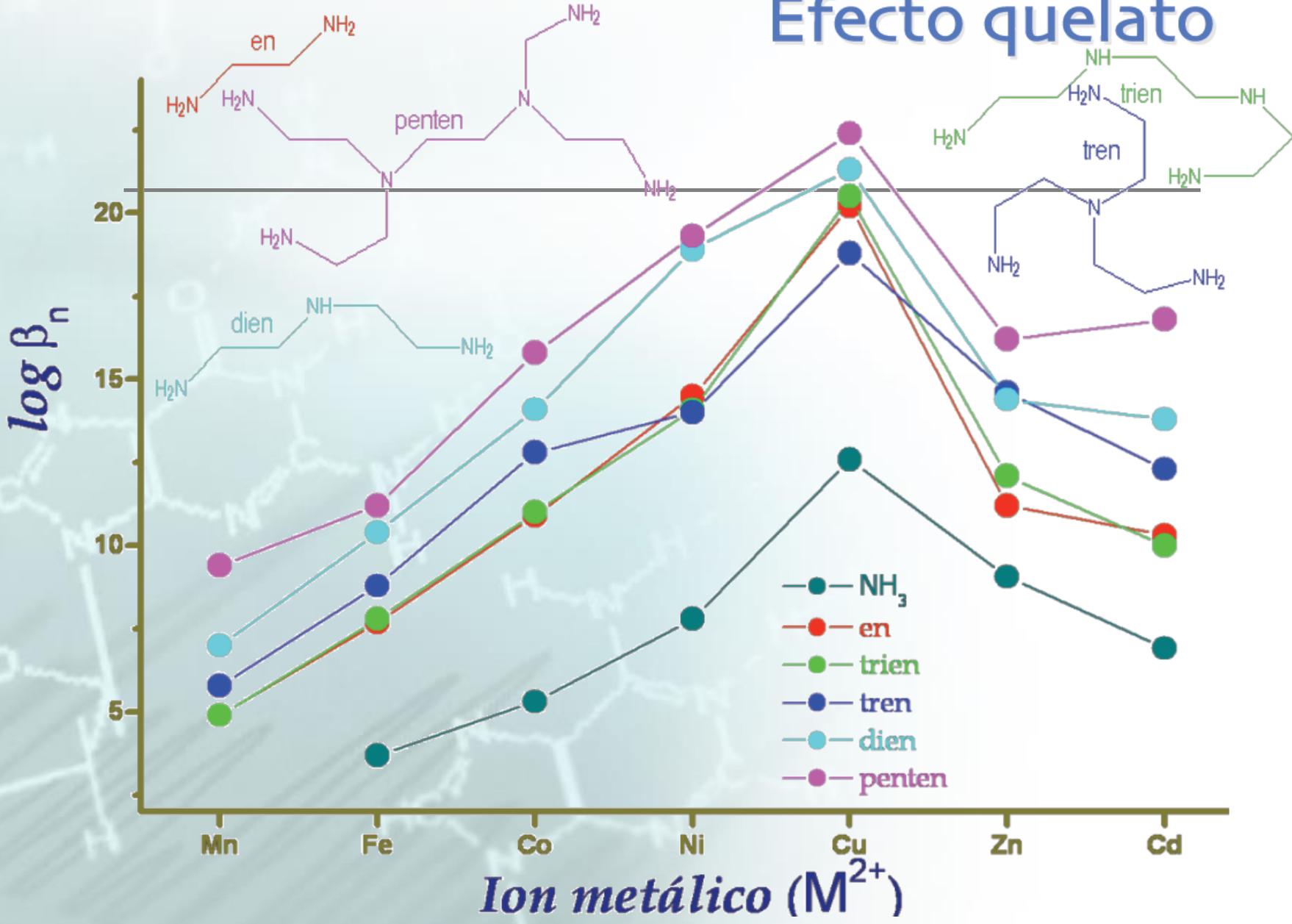


tetradentate

H2N CH2 CH2 S CH2 CH2 S CH2 CH2 NH2

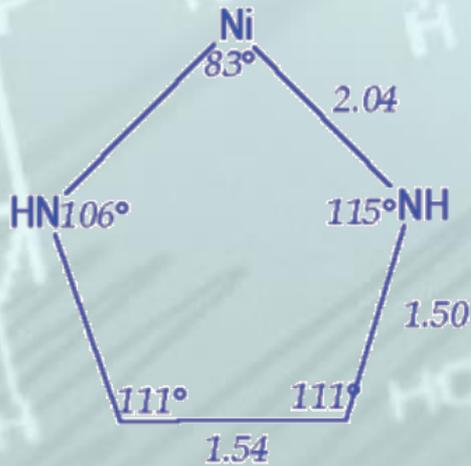


Efecto quelato



Efecto Quelato

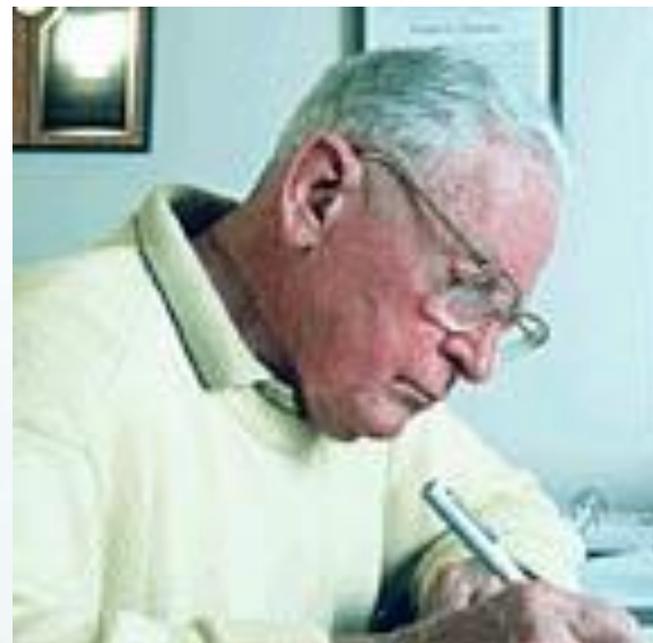
Otro factor que influye en la estabilidad de los compuestos de coordinación es el del tamaño del anillo, en general, el número de miembros preferido es de 5, aunque los anillos de 6 que tienen deslocalización π también forman complejos estables. La razón de esto puede verse en las figuras siguientes:



Otro modelo de estabilidad

Ralph G. Pearson

Principio de ácidos duros y blandos



Principio de dureza y blandura



HSAB

Ion metálico	$\log K_1$			
	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	6.0	1.4	0.5	—
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	1.0	6.7	8.9	12.9

HSAB

Ligandos (bases de Lewis)

Duros; clase (a)	F^- , Cl^- , H_2O , ROH , R_2O , $[OH]^-$, $[RO]^-$, $[RCO_2]^-$, $[CO_3]^{2-}$, $[NO_3]^-$, $[PO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, $[ox]^{2-}$, NH_3 , RNH_2
Blandos; clase (b)	I^- , H^- , R^- , $[CN]^-$ (unido a C), CO (unido a C), RNC , RSH , R_2S , $[RS]^-$, $[SCN]^-$ (unido a S), R_3P , R_3As , R_3Sb , alquenos, arenos
Intermedios	Br^- , $[N_3]^-$, py , $[SCN]^-$ (unido a N), $ArNH_2$, $[NO_2]^-$, $[SO_3]^{2-}$

Centros metálicos (ácidos de Lewis)

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , Y^{3+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , $[VO]^{2+}$, $[VO_2]^{2+}$
Centros metálicos con estado de oxidación baja
Ag^+ , Au^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}
Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Os^{2+} , Ru^{3+}

Ácidos

Ácidos duros

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ (Rb^+ , Cs^+)
 Be^{2+} , $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{2+} (Ba^{2+})
 Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+}
 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , MoO_3^{3+} , WO_4^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+}
 BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{3+} , In^{3+}
 CO_2 , RCO^+ , NC^+ , Si^{4+} , Sn^{4+} , CH_3Sn^{3+} , $(CH_3)_2SN^{2+}$
 N^{3+} , RPO_2^+ , $ROPO_2^+$, As^{3+}
 SO_3 , RSO_2^+ , $ROSO_2^+$
 Cl^{3+} , Cl^{7+} , I^{5+} , I^{7+}
HX (moléculas con enlaces de hidrógeno)

Ácidos con comportamiento intermedio

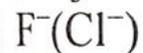
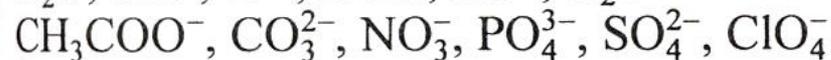
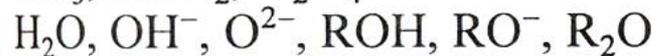
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}
 Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+}
 $B(CH_3)_3$, GaH_3
 R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{2+} , Pb^{2+}
 NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+}
 SO_2

Ácidos blandos

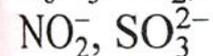
$Co(CN)_5^{3-}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+}
 Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+
 BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$
 CH_2 , carbenos
Aceptores π , trinitrobenceno, cloroanilina, quinonas, tetracianoetileno, etcétera
 HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{4+} , RTe^+
 Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , ICN , etcétera
 O , Cl , Br , I , N , $RO\cdot$, $RO_2\cdot$
 M^0 (átomos metálicos) y metales voluminosos.

Bases

Bases duras



Bases de comportamiento intermedio



Bases blandas