



# ***QUIMICA DE COORDINACIÓN***

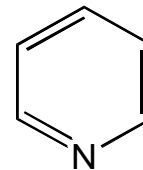
***Martha E. Sosa Torres***

**[mest@unam.mx](mailto:mest@unam.mx)**

# **Estabilidad termodinámica de los compuestos de coordinación**

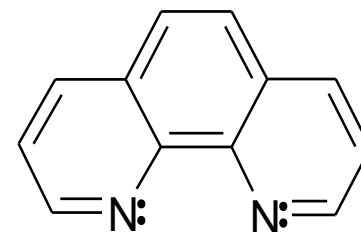
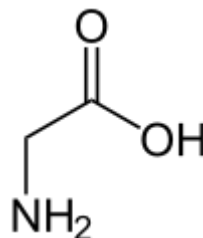
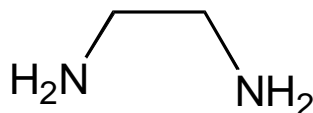
# Ligantes

**Monodentados:**  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $RO^-$ , **Py**

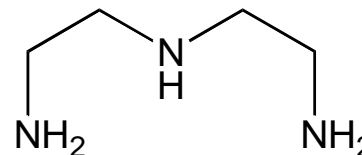


## Multidentados

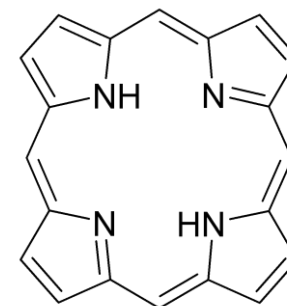
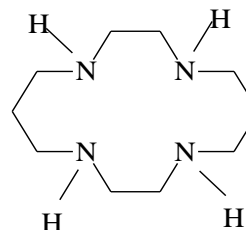
**Bidentados:** etilendiamina, glicina, fenantrolina



**Tridentados:** Dietilentriamina (Dien)



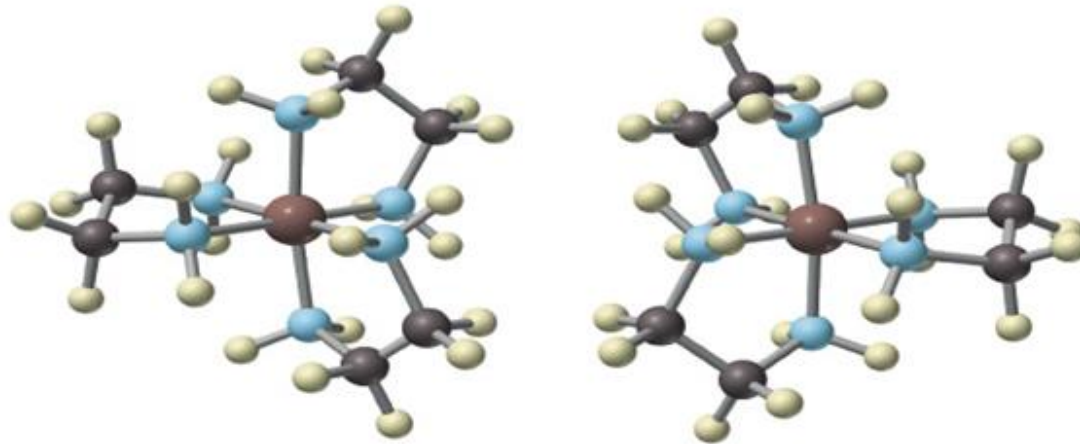
**Tetradentados  
y cíclicos:** Ciclam, porfirina



Cuando los compuestos de coordinación tienen enlaces con **ligantes bidentados** y en general **ligantes multidentados**, éstos forman anillos quelato, aumentando la estabilidad de esos compuestos de coordinación.

Esa estabilidad adicional recibe el nombre de

**“efecto quelato”**

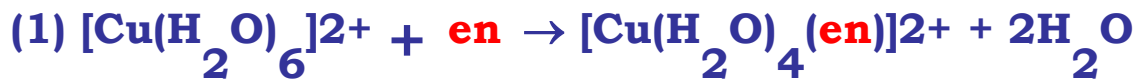


***tris-quelato***

# ***El efecto Quelato***

un efecto entrópico

## **Ligantes unidentados vs multidentados**



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \exp\left(+\frac{\Delta S^0}{R}\right)$$

$$\log K = \log \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{en}]} = 10.6$$

$$\Delta H^0 = -54 \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = +23 \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$



$$\log K = \log \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{NH}_3]^2} = 7.7$$

$$\Delta H^0 = -46 \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = -8.4 \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

*¿Qué mide la estabilidad termodinámica?*

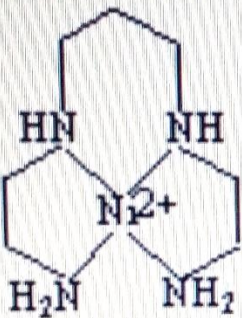
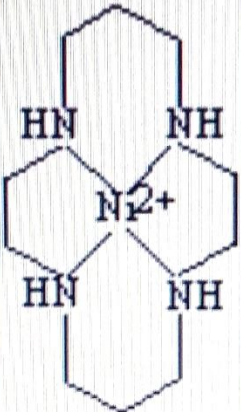
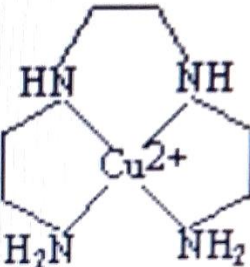
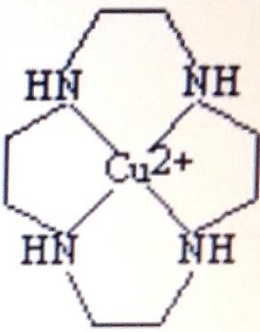
*Entre otras cantidades, la constante de estabilidad  $K$*



$$\mathbf{K} = [\text{MeL}]^{2+} / [\text{Me}^{2+}][\text{L}]$$

# Efecto Macrociclo

El efecto macrociclo dice que un complejo formado por un ligante macrociclo es más estable que su análogo de cadena abierta:

Complex				
log K	15.3	22.2	20.1	24.8
$\Delta H$ (kJmol <sup>-1</sup> )	-71	-130	-91	-77
T $\Delta S$ (kJmol <sup>-1</sup> )	17	2.5	24	64
$\Delta G$ (kJmol <sup>-1</sup> )	-88	<u>-132.5</u>	-115	<u>-139</u>



La termodinámica muestra que el efecto depende tanto de efectos de entalpía como de entropía.

“Macrocyclic and Template Effects”

[http://www.everyscience.com/Chemistry/Inorganic/Reactions\\_of\\_Metal\\_Complexes/d.1116.php](http://www.everyscience.com/Chemistry/Inorganic/Reactions_of_Metal_Complexes/d.1116.php)

# Efecto Macrociclo

Los compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos poseen una estabilidad mayor que simplemente los formados por los quelatos, el efecto macrocíclico es un caso particular del efecto quelato.

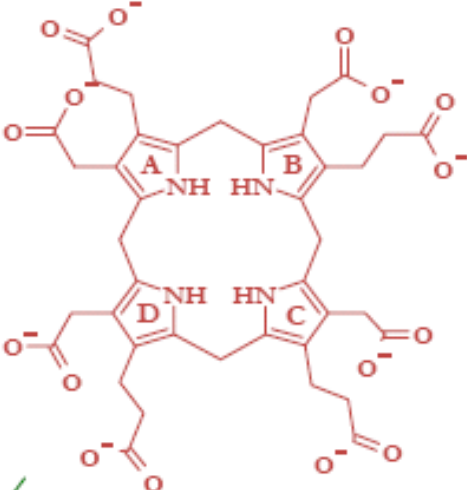
Es muy probable que debido a esa estabilidad la naturaleza los haya desarrollado para procesos en sistemas biológicos fundamentales.

Algunos de esos ejemplos incluyen la fotosíntesis, que requiere de la clorofila que contiene un ligante macrociclo y un átomo de magnesio, y varias reacciones de transferencia electrónica que ocurren en los citocromos.

# Efecto macrociclo en la estabilidad de proteínas

O<sub>2</sub> Respiration

Photosynthesis



Hemes (Fe<sup>+2</sup>)

(Bacterio)-Chlorophylls (Mg<sup>+2</sup>)

Sirohemes (Fe<sup>+2</sup>, Fe-S cluster)

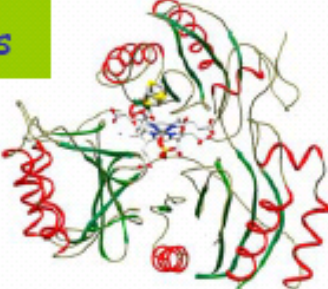
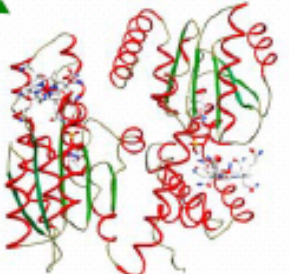
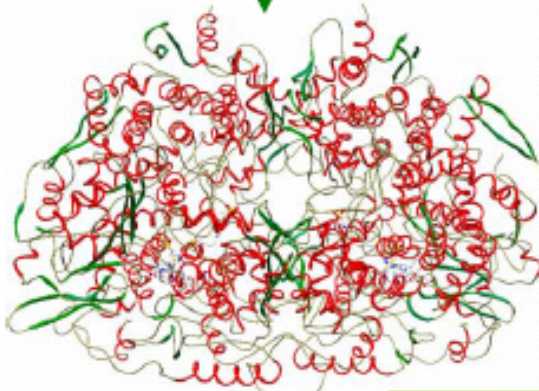
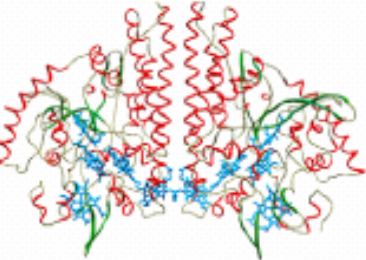
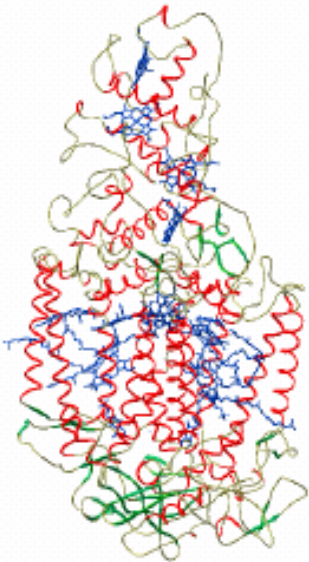
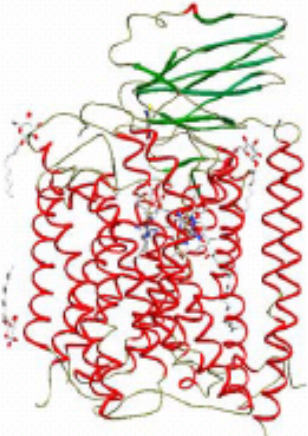
VitB<sub>12</sub> (Co<sup>+2</sup>)

F<sub>430</sub> (Ni<sup>+2</sup>)

N<sub>2</sub> & S<sub>2</sub> Cycles

Met biosynthesis

Methanogenesis



# ***Efectos que contribuyen a la estabilidad de los compuestos de coordinación***

- **Efecto Quelato**
- **Efecto Macrociclo**
- **Una geometría de coordinación preferida y la configuración electrónica. Recordemos EECC.**
- **El pH, la fuerza iónica y la constante dieléctrica del medio.**
- **El interior de las proteínas puede ser muy diferente del agua – usualmente muy hidrofóbico → constantes dieléctricas bajas: Incrementa la recombinación de la carga y por lo tanto la formación del complejo.**