

Área Académica de Química

Programa Educativo: **Licenciatura en Química**

Nombre de la Asignatura: **Química de Coordinación**

Unidad de Trabajo: **3. Reactividad química de los compuestos de coordinación y sus aplicaciones**

Tema: **Mecanismos en Reacciones de Óxido-Reducción**

Ciclo: Enero-Junio 2023

Profesor: **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez**

Subtema: **3.2 Tipos de mecanismos en reacciones de óxido-reducción.**

Objetivo del Subtema: *Ilustrar diferentes mecanismos de reacción para explicar la formación de compuestos de coordinación en reacciones selectas.*

Objetivo del Material Didáctico: *Comprender los mecanismos de reacción por los que procede una reacción de óxido-reducción en compuestos de coordinación.*

Introducción a las reacciones rédox

Introducción:

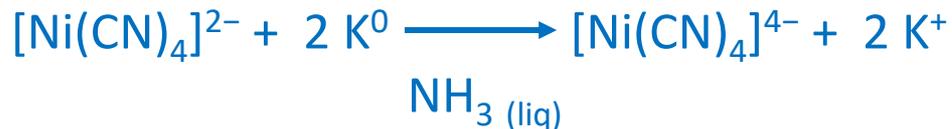
Los metales de transición presentan una gran diversidad de estados de oxidación:

por ejemplo, el manganeso puede ir de Mn(0) a Mn(VII),
o el osmio de Os(0) a Os(VIII)

La naturaleza de los ligantes influye en el estado de oxidación del ion central:



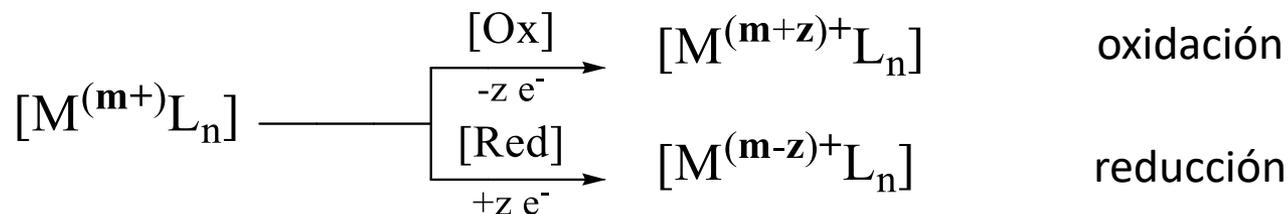
En una reacción química, un metal puede cambiar su estado de oxidación:



Es importante recordar que, si una especie se oxida, otra debe reducirse

potasio se oxida; pasa de ser K(0) a K(I)
níquel se reduce; pasa de ser Ni(II) a Ni(0)

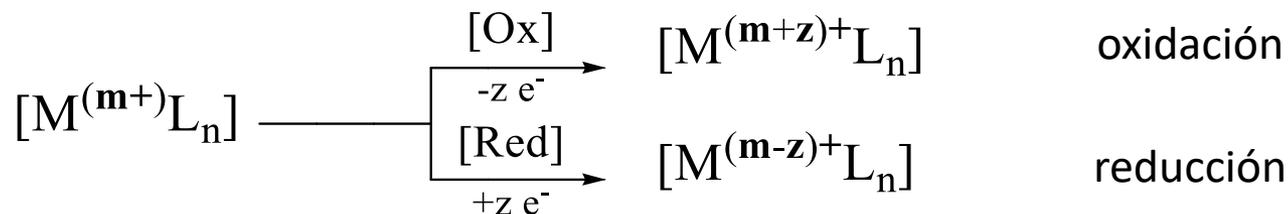
Sean las siguientes reacciones de óxido-reducción:



Comentarios:

- Las reacciones de óxido-reducción (*rédox de aquí en adelante*) en compuestos de coordinación implican una transferencia electrónica entre una entidad compleja usada como sustrato ($[M^{(m+)}L_n]$) con otra entidad compleja usada como reactivo (en las reacciones **[Ox]** y **[Red]** son entidades complejas).
- Las dos entidades pueden estar:
 - a) conectadas mediante un ligante puente a través del cual el (los) electrón(es) z es(son) transferido(s) (*Reacción de esfera interna*)
 - b) en contacto (*Reacción de esfera externa*)

Sean las siguientes reacciones de óxido-reducción:

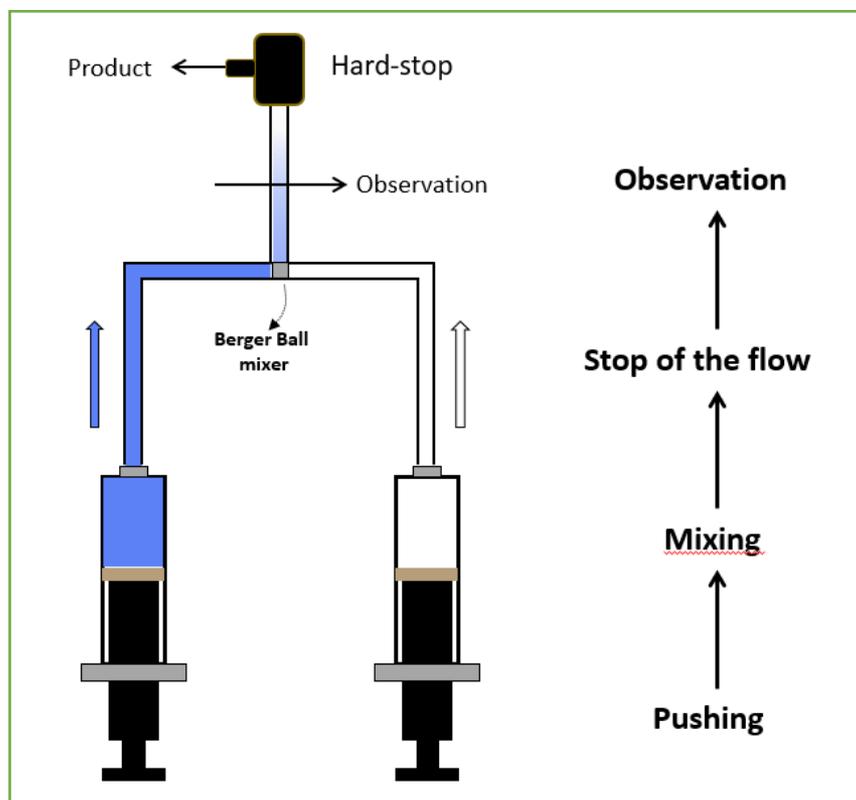


Comentarios:

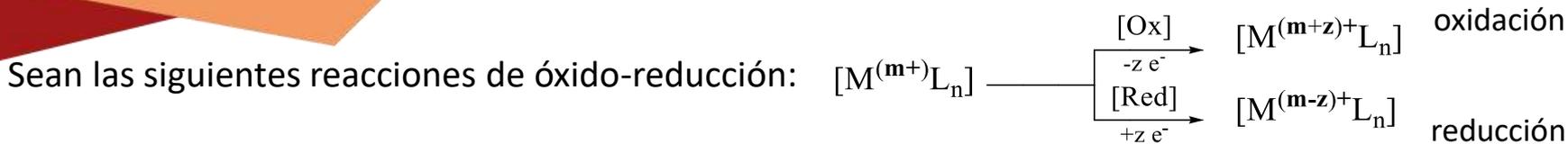
- Las velocidades de transferencia electrónica dependen de:
 - a) La velocidad de sustitución de los ligantes **L** presentes en las entidades de coordinación
 - b) La paridad entre las energías de los orbitales del sustrato y del reactivo
 - c) El grado de solvatación del sustrato y del reactivo
 - d) La naturaleza de los ligantes **L**

- Las reacciones se estudian por:
 - a) Análisis químicos de los productos (caracterización estructural)
 - b) Espectrofotometría “stopped-flow”**
 - c) Uso de isótopos (estables o radioactivos)

- Las reacciones se estudian por:
 - a) Análisis químicos de los productos (caracterización estructural)
 - b) **Espectrofotometría "stopped-flow"**
 - c) Uso de isótopos (estables o radioactivos)



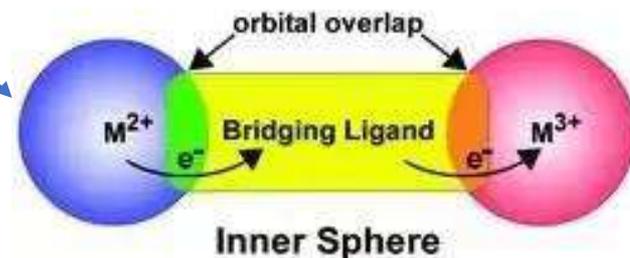
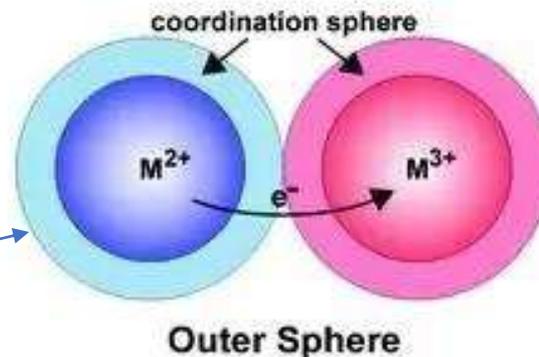
- Stopped-flow spectrometry allows chemical kinetics of fast reactions ($t_{1/2}$ ca. ms) to be studied in solution.
- It was first especially used to enzyme-catalyzed reactions.
- Stopped-flow rapidly found its place in almost all biochemistry, biophysics, and chemistry laboratories with a need to follow chemical reactions in the millisecond time scale.
- In its simplest form, a stopped-flow mixes two solutions.
- Small volumes of solutions are rapidly and continuously driven into a high-efficiency mixer. T
- This mixing process then initiates an extremely fast reaction.

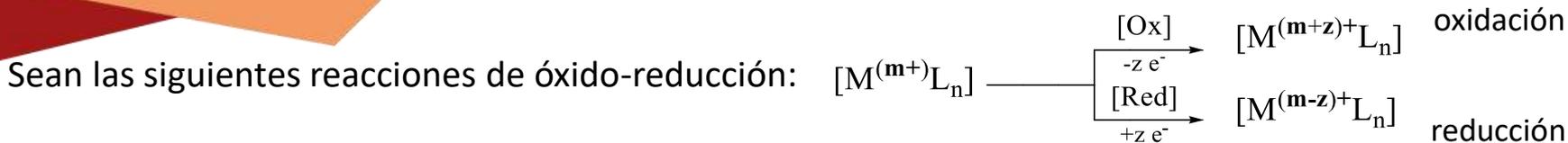


Comentarios:

➤ Hay dos mecanismos de transferencia electrónica, aunque no es sencillo de decidir cuál es el adecuado (Henry Taube; P.N. 1983):

- i. Mecanismo de esfera externa
- ii. Mecanismo de esfera (de coordinación) interna

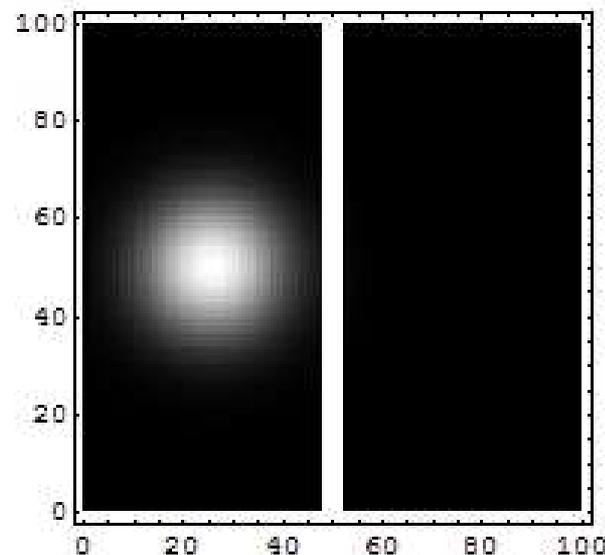
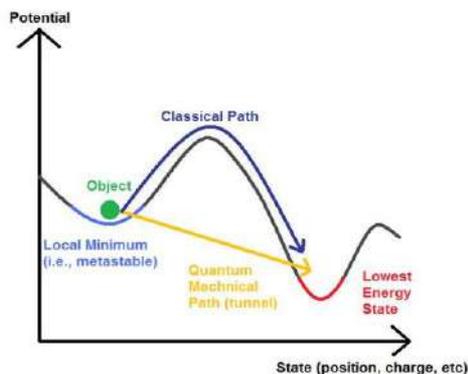
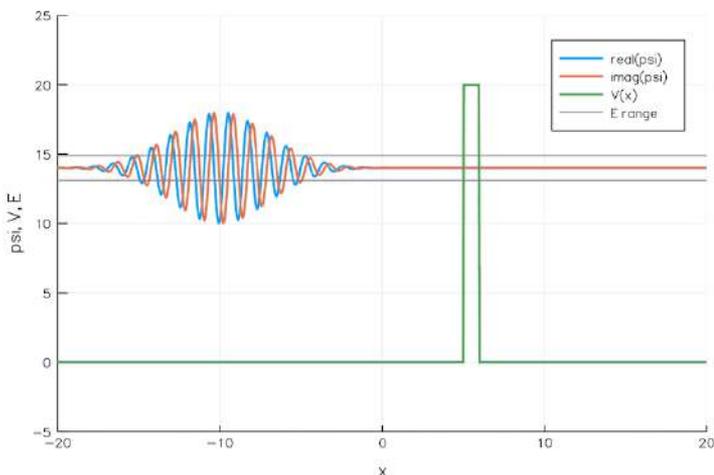




Comentarios:

➤ Es común a ambos mecanismos:

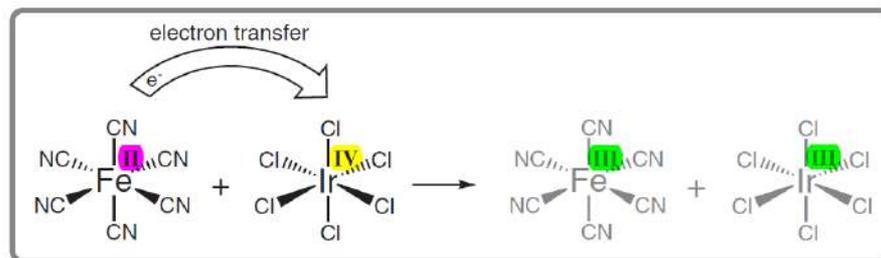
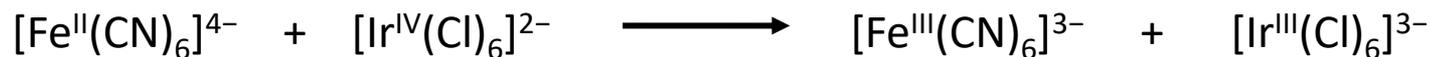
- La transferencia de electrones de un centro metálico a otro
- Cambios en colores debido a diferentes configuraciones electrónicas d^n iniciales y finales
- Cambios en valores de EDCC (Δ_o) (diferentes espectros de absorción electrónica)
- El paso de los electrones de un centro metálico a otro mediante ocurre mediante un “efecto túnel” vía los ligantes



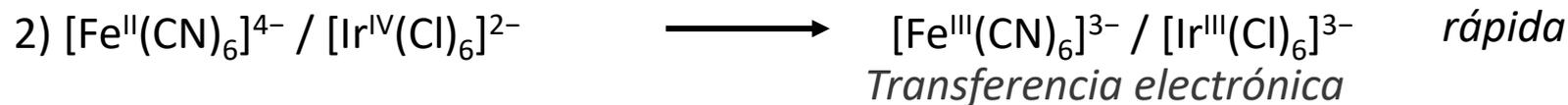
Mecanismos en las reacciones rédox

Mecanismo de esfera externa

Sea la siguiente reacción rédox:

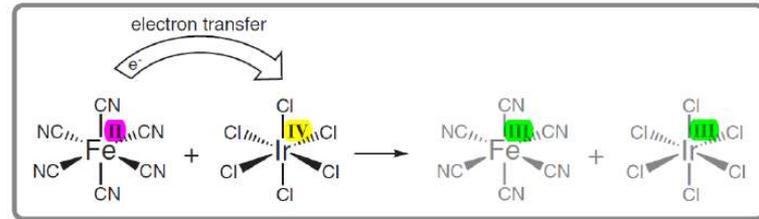


Mecanismo (*tres etapas*):



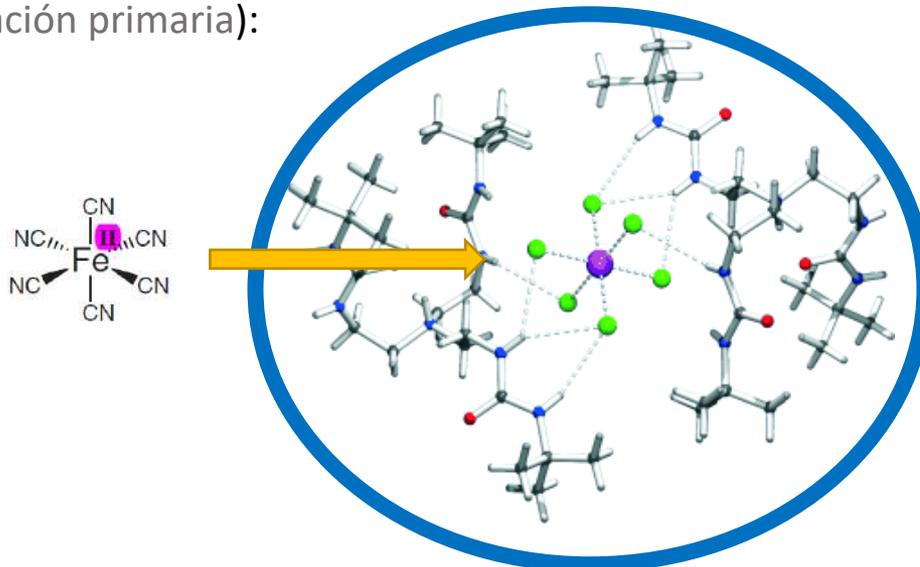
Mecanismo de esfera externa

Sea la siguiente reacción rédox:



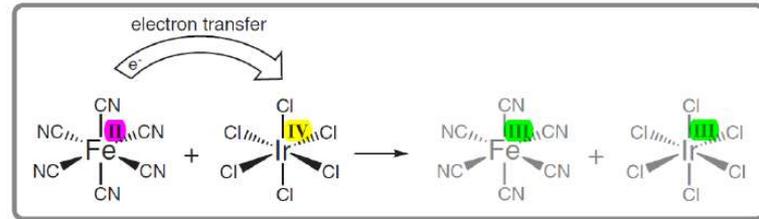
Comentarios:

- Las esferas de coordinación no cambian entre reactivos y productos (permanecen intactas)
- En la etapa 1) del mecanismo:
 - Las entidades complejas deben acercarse lo suficiente para formar un ensamblado activado o par iónico (distancias entre centros metálicos $\sim 10 \text{ \AA}$)
 - Deben estar debidamente orientadas (*recuerden las colisiones entre moléculas efectiva o inefectivas*) para que pueda ocurrir la transferencia electrónica
 - Se desprenden de algunas moléculas de disolvente (**agua**) para lograr acercarse (esfera de solvatación primaria):



Mecanismo de esfera externa

Sea la siguiente reacción rédox:

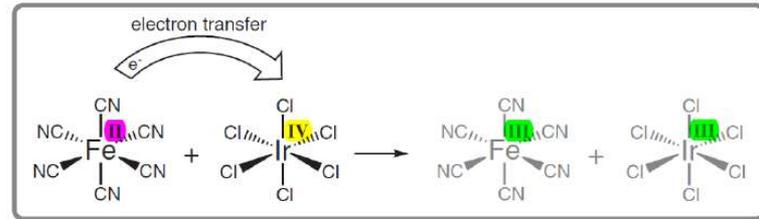


Comentarios:

- Las esferas de coordinación no cambian entre reactivos y productos (permanecen intactas)
- En la etapa 2) del mecanismo:
 - Hay una transferencia rápida de electrones
 - Los iones metálicos cambian de tamaño
 - Hay un ajuste de las distancias de enlace **M–D** (por ejemplo, las distancias Co(III)–N son cercanas a 1.95 Å, mientras que las distancias Co(II)–N son próximas a 2.10 Å; algunas cambian poco: Fe(III)–CN son de 1.92 Å mientras que Fe(II)–CN son 1.95 Å y algo parecido ocurre con Ru^{II}/Ru^{III}).
 - Lo anterior causa un cambio en el tamaño de las entidades de coordinación: pequeños cambios en tamaño de la entidad compleja causan menos desorden energético de las moléculas de solvatación y originan velocidades más rápidas.
- En la etapa 3) del mecanismo:
 - Se relaja el ensamble activado (par iónico) y ocurre la disociación (formación de productos)

Mecanismo de esfera externa

Sea la siguiente reacción rédox:

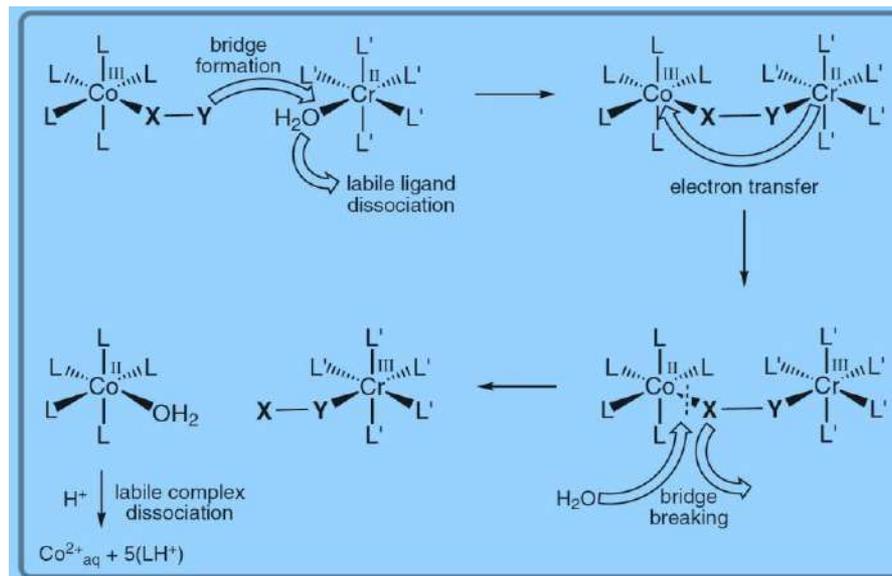
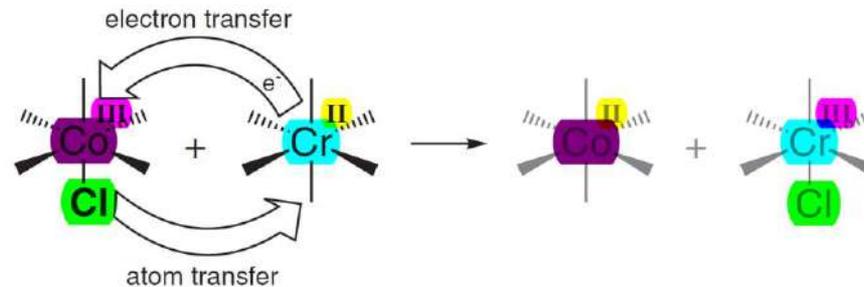


Comentarios:

- Este mecanismo se favorece cuando hay ligantes fuertemente unidos a M
- Los ligantes con capacidad para formar enlaces pi ofrecen condiciones adecuadas para la transferencia electrónica vía efecto túnel
- Ligantes donadores sigma como NH_3 o aminas alifáticas no proporcionan trayectorias adecuadas para efecto túnel
- Los metales que se oxidan pueden cambiar su estado de alto a bajo espín (a mayor carga, mayor valor de Δ_o)

Mecanismo de esfera interna

Sea la siguiente reacción rédox:

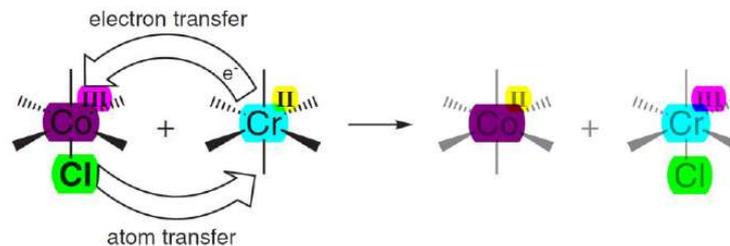


Mecanismo general:

Miessler, G.L. y Tarr, D.A. (2011) Inorganic Chemistry (4a ed.). EUA: Prentice Hall.

Mecanismo de esfera interna

Sea la siguiente reacción rédox:



Comentarios:

- Además de la transferencia electrónica, *puede haber* una transferencia de un ligante de una entidad a otra (cambian las entidades).
- Una entidad compleja debe poseer al menos un ligante capaz de enlazar simultáneamente a dos centros metálicos (ligante puente); usualmente esta entidad es el oxidante (su centro metálico se reduce)
- Una entidad compleja debe poseer al menos un ligante lábil (fácilmente sustituible: H₂O) por el ligante puente; usualmente esta entidad es la reductora (su centro metálico se oxida)
- Este mecanismo se favorece cuando hay ligantes que pueden ser puente (Cl⁻, OH⁻) o ambidentados (SCN⁻)

Bibliografía

Referencias para consultar:

Lawrance, G.A. (2010) Introduction to Coordination Chemistry. Reino Unido: John Wiley & Sons.

Li, W.K., Zhou, G.D. y Mak T. (2008) Advanced Structural Inorganic Chemistry. Reino Unido: Oxford University Press.

Miessler, G.L. y Tarr, D.A. (2011) Inorganic Chemistry (4a ed.). EUA: Prentice Hall.

Rodgers, G. E. (2011) Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid State Chemistry (3a ed.). EUA: Brooks/Cole.