



UCSF
Universidad Católica
de Santa Fe

Farmacia



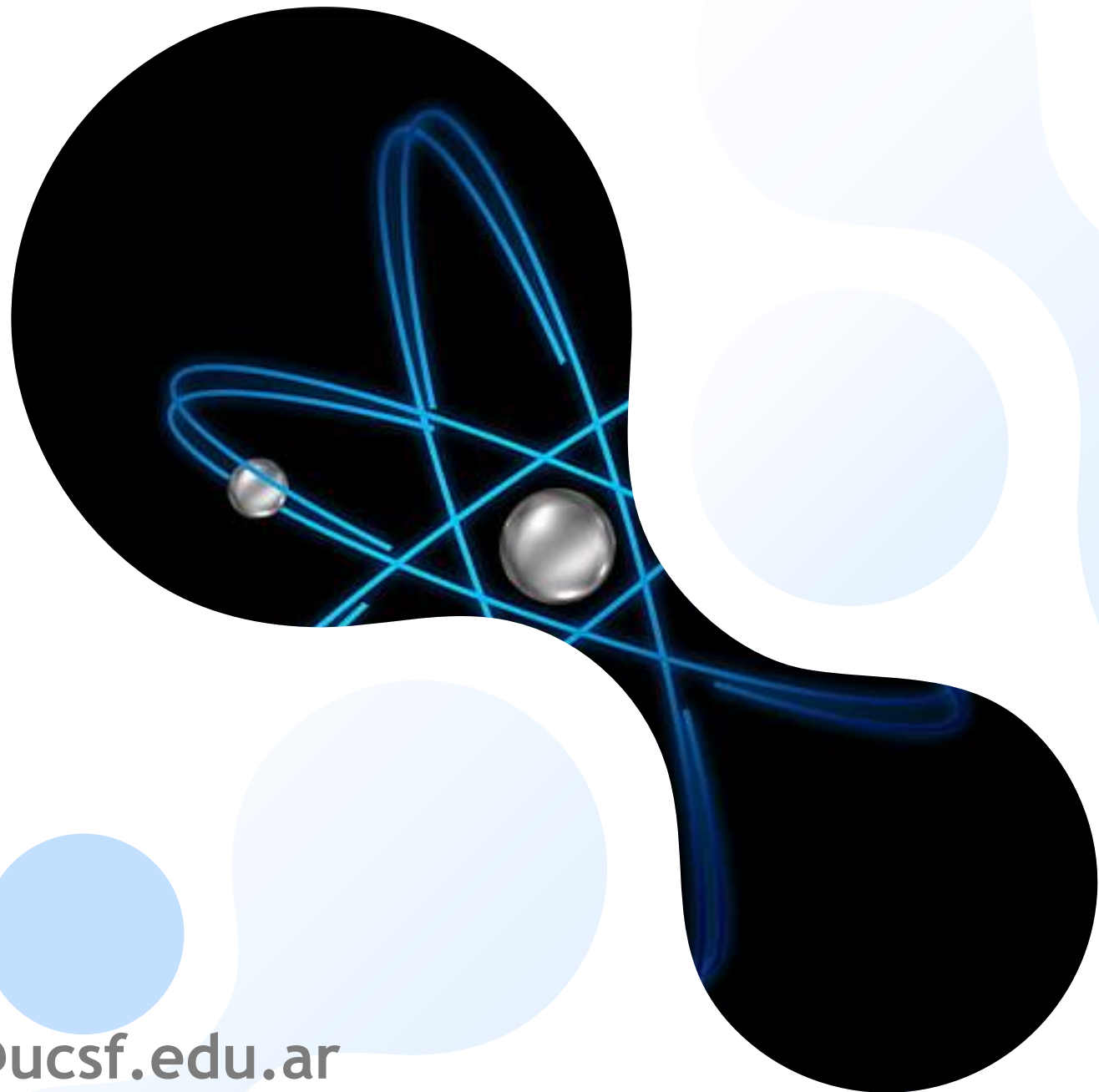
Facultad de Ciencias de la Salud

Química General

Cristhian Andrés
Fonseca B.



cristhian.fonsecabenitez@ucsf.edu.ar





Elementos de transición y compuestos de coordinación





Bibliografía de apoyo

Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad



16

22

Química de los metales de transición y compuestos de coordinación

Disolución es la que se muestra el color verde de la clorofila. El color rojo es la fluorescencia de la molécula cuando se irradia con luz azul. El modelo muestra la molécula de clorofila. La esfera verde es el ion Mg^{2+} .

Chang, Capítulos 16 y 22



METALES DE TRANSICIÓN Y LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Brown, Capítulo 23

Compuestos de coordinación

25

CONTENIDO

- 25.1 Compuestos de coordinación
- 25.2 Complejos aminados
- 25.3 Términos importantes
- 25.4 Nomenclatura
- 25.5 Estructura
- Isomería en compuestos de coordinación
- 25.6 Isómeros estructurales (de constitución)
- 25.7 Estereoisómeros
- Enlace en compuestos de coordinación
- 25.8 Teoría del campo cristalino
- 25.9 Color y serie espectroquímica



Globos rojos de la sangre (130x). Los globos rojos de la sangre que transportan O_2 a todo el organismo humano contienen hemoglobina, una proteína. Cada molécula de hemoglobina tiene cuatro grupos hemo, cada uno de los cuales se compone de un ion Fe^{2+} coordinado con una molécula de porfirina.

Whitten, Capítulo 25



Elementos de Transición

Los metales de transición tienen incompletas las subcapas *d* o con facilidad dan origen a iones que tienen incompletas estas subcapas. Esta característica les confiere diversas propiedades sobresalientes, entre las que figuran su actividad catalítica y, en especial, una marcada tendencia a formar iones complejos. Otras características frecuentes son:

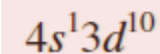
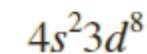
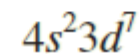
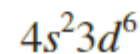
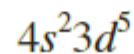
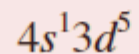
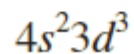
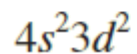
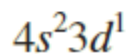
- Tienen más de un estado de oxidación estable.
- Muchos compuestos presentan color
- Presentan propiedades magnéticas.
- Casi todos los metales de transición son inertes a los ácidos o reaccionan lentamente con ellos debido a la capa de óxido que los protege.
- Forman enlaces metálicos fuertes y sus densidades, puntos de fusión y ebullición, calores de fusión y de vaporización son mayores que los de los metales de los grupos 1A, 2A y 2B.

3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg



Elementos de Transición

Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu



Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

Hay mayor estabilidad cuando las subcapas *d* se llenan a la mitad o por completo

Los elementos de transición muestran diversos estados de oxidación. Cuando los metales de transición de la primera serie forman cationes, los electrones salen primero de los orbitales 4s y después de los orbitales 3d (contrario al orden en el que se llenan los orbitales en los átomos neutros). Por ejemplo, la configuración electrónica externa de Fe^{2+} es $3d^6$, no $4s^2 3d^4$.

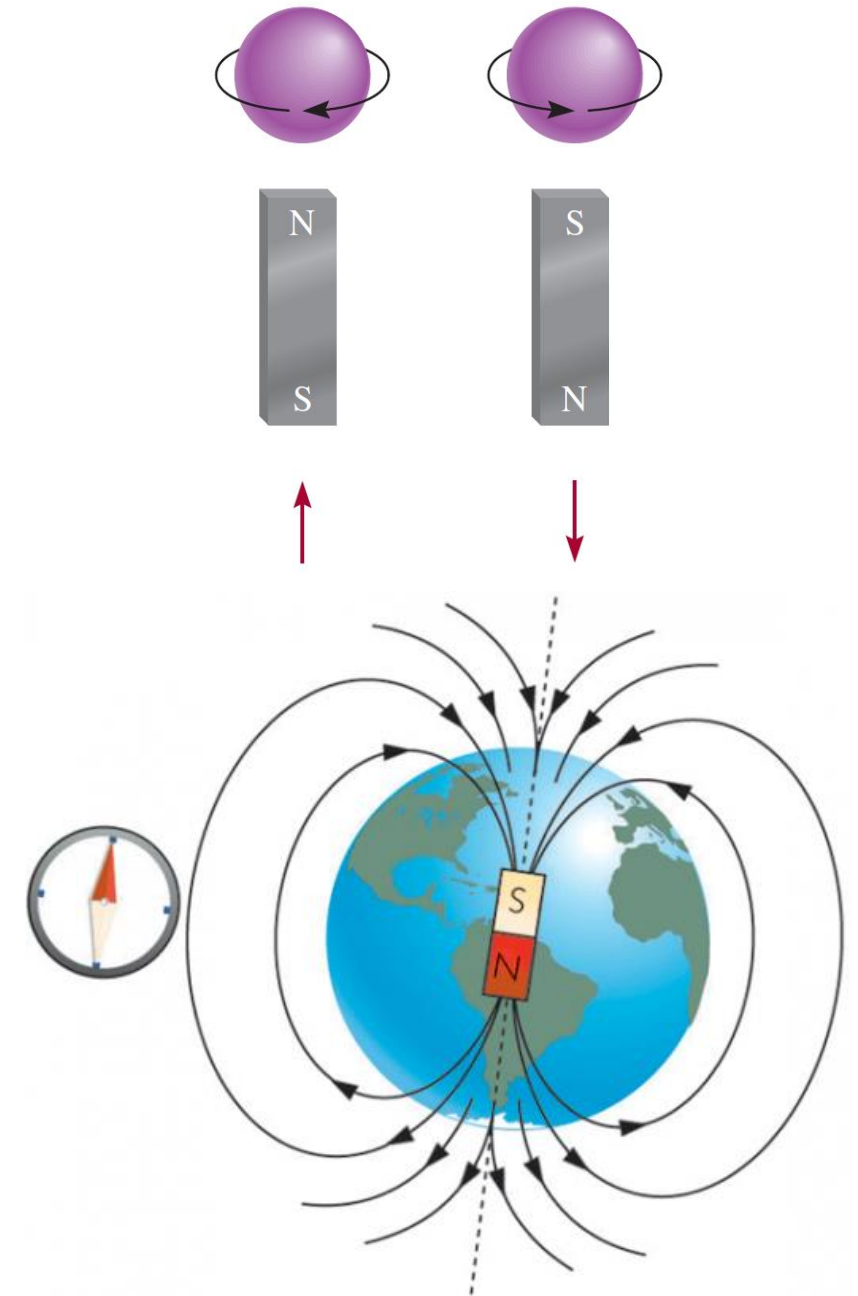
Los metales de transición de los periodos 5 y 6 tienen radios iónicos y atómicos comparables, y también son similares en otras propiedades. Esta semejanza se debe a la **contracción lantánida**.



Magnetismo

El electrón tiene un momento magnético debido a su espín, esto hace que un electrón se comporte como un pequeño imán (análogo al campo magnético generado por la rotación de la Tierra)

En un sólido **diamagnético** todos los electrones del sólido están apareados y se eliminan entre sí los efectos de los electrones con espines hacia arriba y hacia abajo. Sin embargo, esas sustancias presuntamente no magnéticas muestran algún carácter magnético débil en la presencia de un campo magnético.





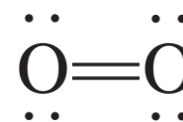
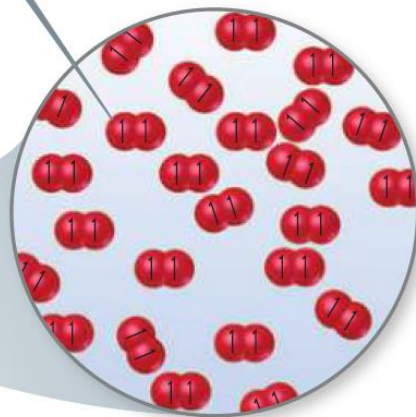
Magnetismo

Una sustancia es **paramagnética** si en ella los átomos o iones tienen uno o más electrones no apareados. Cuando una sustancia paramagnética se coloca en un campo magnético, los momentos magnéticos tienden a alinearse paralelamente entre sí, produciendo una interacción atractiva neta con el imán.

(Ver “*Teoría 6, Enlace Químico II: Teoría de Orbitales Moleculares*”)



Debido a que las moléculas de O_2 son paramagnéticas



...éstas son atraídas por un campo magnético

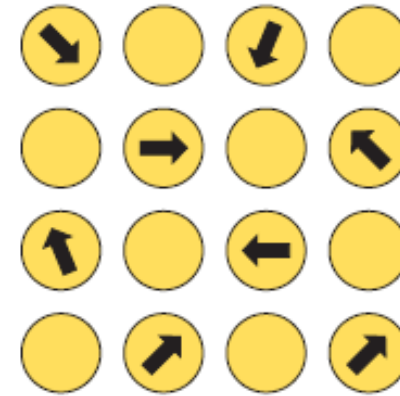


Magnetismo

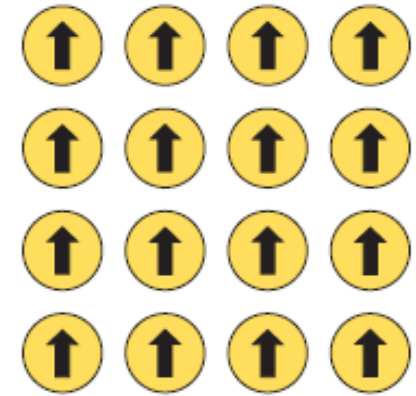
El hierro presenta **ferromagnetismo**, una forma de magnetismo mucho más fuerte que el paramagnetismo, que se origina cuando los e^- no apareados de los átomos o iones en un sólido son influidos por las orientaciones de los e^- en los átomos o iones vecinos y están alineados en la misma dirección. Los únicos metales ferromagnéticos son Fe, Co y Ni, pero muchas aleaciones también presentan ferromagnetismo, SmCo_5 y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

En el **antiferromagnetismo**, los e^- no apareados en un átomo o ion dado se alinean de manera que sus espines quedan orientados en la dirección opuesta a la dirección de espín de los átomos vecinos y se eliminan entre sí.

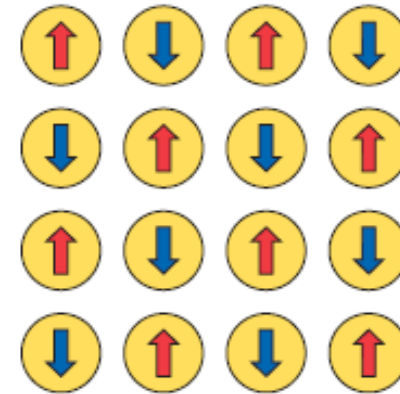
Una sustancia que presenta **ferrimagnetismo** los espines apuntan en direcciones opuestas, pero no se eliminan completamente entre sí. Las sustancias ferromagnéticas y ferrimagnéticas se emplean para elaborar imanes permanentes.



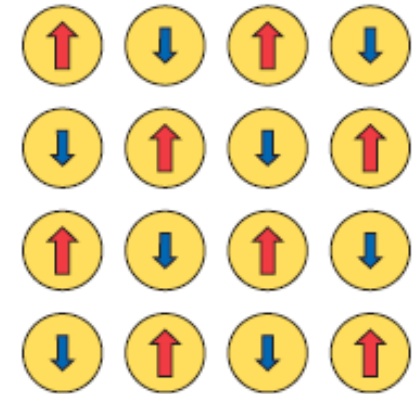
a) Paramagnética; espines aleatorios; los espines se alinean en un campo magnético



b) Ferromagnética; espines alineados; los espines se vuelven aleatorios a elevadas temperaturas



c) Antiferromagnética; se eliminan los espines opuestos; los espines se vuelven aleatorios a elevadas temperaturas



d) Ferrimagnética; espines desiguales opuestos pero no se eliminan; los espines se vuelven aleatorios a elevadas temperaturas

Teorías Ácido-Base

Arrehnius

Brønsted-
Lowry

Lewis

Arrehnius



Ácido: Sustancia que libera protones (H^+)

Base: Sustancia que libera hidroxilos (OH^-)

Brønsted-Lowry



Ácido: Sustancia que libera protones (H^+)

Base: Sustancia que acepta protones (H^+)

Lewis



Ácido: Sustancia que acepta pares de electrones (e^-)

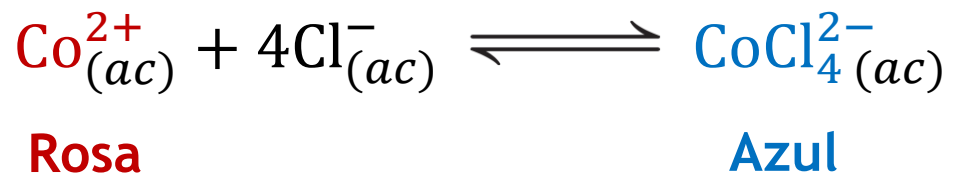
Base: Sustancia que dona pares electrones (e^-)



Compuestos de coordinación

Los metales de transición ocurren en muchas formas moleculares interesantes e importantes. Las especies que son ensamblajes de un ion de metal central enlazado a un grupo de moléculas o iones circundantes se conocen como **complejos metálicos**, o simplemente **complejos**. Si el complejo tiene una carga neta, por lo regular se denomina **ion complejo**. Los compuestos que contienen complejos se conocen como **compuestos de coordinación**.

Nuestro entendimiento acerca de la naturaleza de los compuestos de coordinación se debe al trabajo de Alfred Werner, quien preparó y caracterizó muchos de ellos. En 1893, a la edad de 26 años, Werner propuso la teoría que hoy se conoce como **teoría de Werner de la coordinación**.



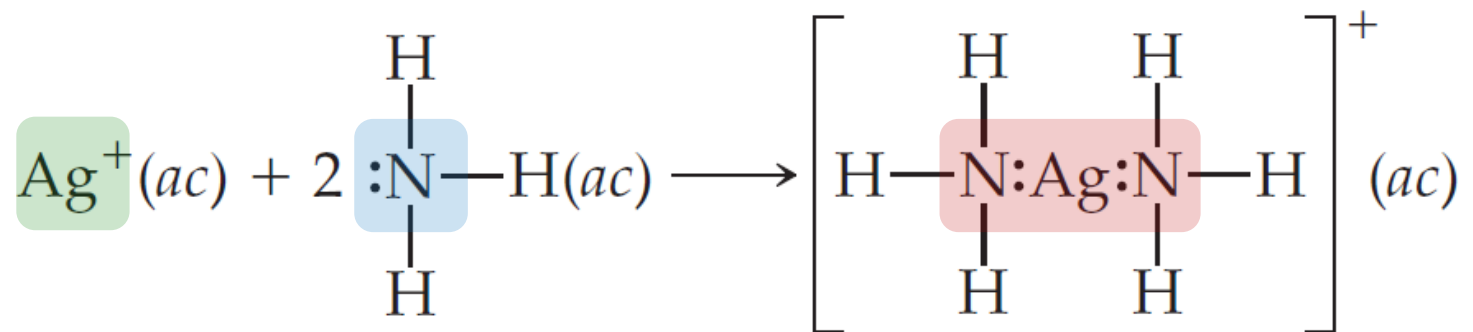
Alfred Werner





Compuestos de coordinación

Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos porque poseen más de un estado *d* de oxidación. Esta propiedad les permite comportarse en forma efectiva como **ácidos de Lewis**, cuando reaccionan con varios tipos de moléculas o iones que sirven como donadores de electrones, o **bases de Lewis**.

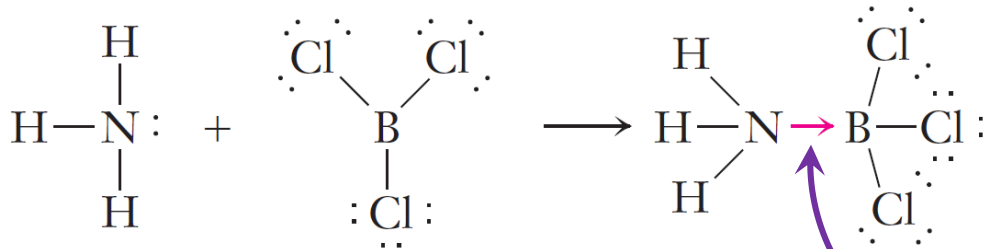
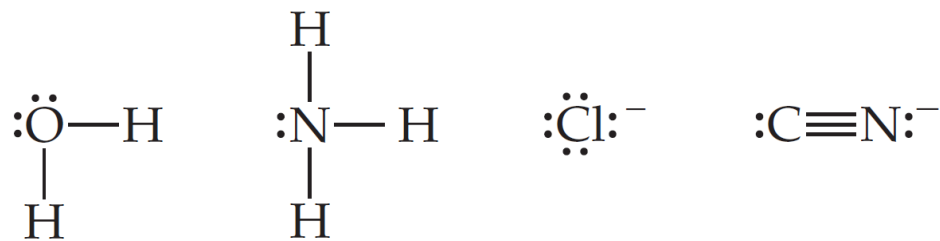


Las moléculas o los iones que se enlazan al ion metálico en un complejo se conocen como **ligandos** o **ligantes** (del latín *ligare*, “enlazar”). Cada ligando funciona como una base de Lewis y, así, dona un par de electrones para formar un **enlace metal-ligando**.



Compuestos de coordinación

Cada ligando tiene al menos un par de electrones de valencia no compartido. Una base cede un par de electrones para compartir y un ácido acepta un par de electrones para compartir, para formar un **enlace covalente coordinado** o **enlace dativo**. Para destacar este tipo de enlace, en ocasiones los enlaces covalentes coordinados se representan con flechas que van del donador del par de electrones (base de Lewis) al receptor del mismo (ácido de Lewis).



amoniaco, una base de Lewis

tricloruro de boro, un ácido de Lewis

La mayoría de los ligandos son moléculas polares o aniones. Al formar un complejo, se dice que los ligandos se coordinan al metal. El átomo de un ligando que se encuentra unido directamente al átomo del metal se llama **átomo donador**.

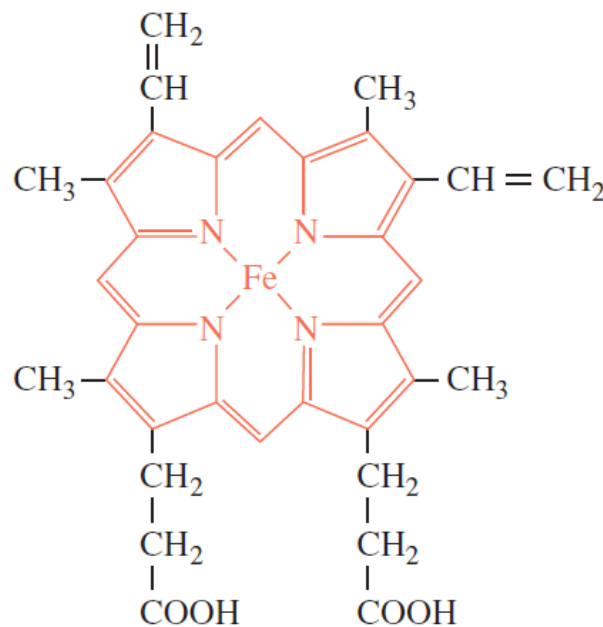
Enlace covalente coordinado



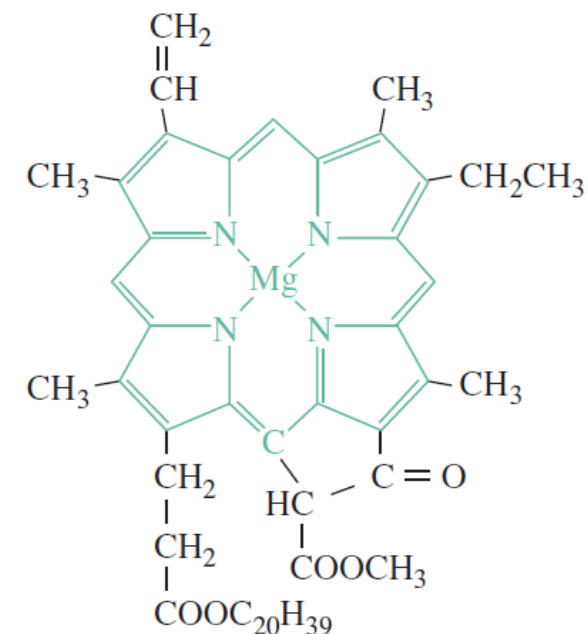
Compuestos de coordinación

El **número de coordinación** en los compuestos de coordinación se define como el número de átomos donadores que rodean el átomo del metal central en un ion complejo. Según el número de átomos donadores presentes, los ligandos se clasifican en monodentados, bidentados o polidentados. El metal central y los ligandos enlazados a él constituyen la **esfera de coordinación** del complejo.

Los ligandos bidentados y polidentados también se conocen como **agentes quelantes** debido a su capacidad para unirse al átomo de un metal como una pinza (del griego *khele*, que significa pinza). La unión de un metal con ligandos polidentados se denomina **quelato**.

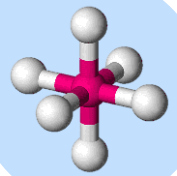


Hemoglobina



Clorofila

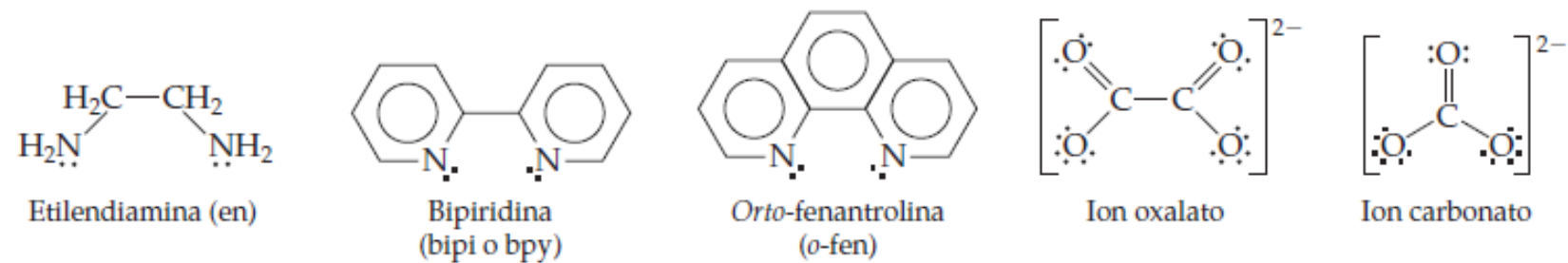
TABLA 23.4 • Algunos ligandos comunes



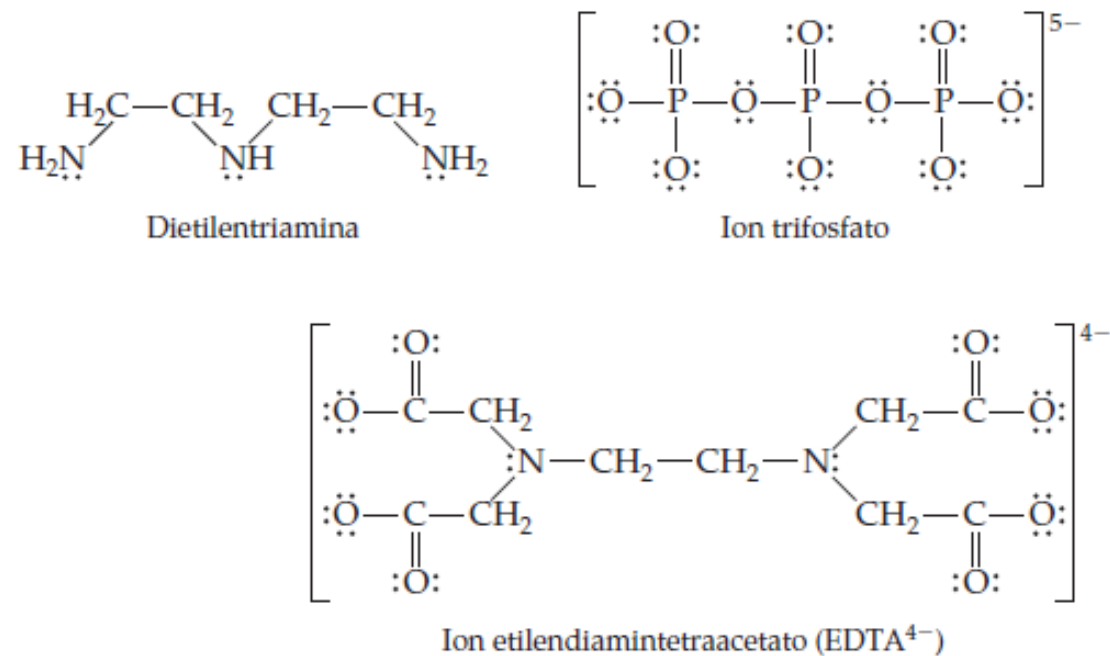
Tipos de ligando Ejemplos

Monodentado	$\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ Agua	$:\ddot{\text{F}}:^-$ Ion fluoruro	$[:\text{C}\equiv\text{N}:]^-$ Ion cianuro	$[:\ddot{\text{O}}-\text{H}]^-$ Ion hidróxido
	$:\text{NH}_3$ Amoníaco	$:\ddot{\text{Cl}}:^-$ Ion cloruro	$[\ddot{\text{S}}=\text{C}=\ddot{\text{N}}:]^-$ Ion tiocianato	$[\ddot{\text{O}}-\text{N}=\ddot{\text{O}}:]^-$ Ion nitrito

Bidentado



Polidentado

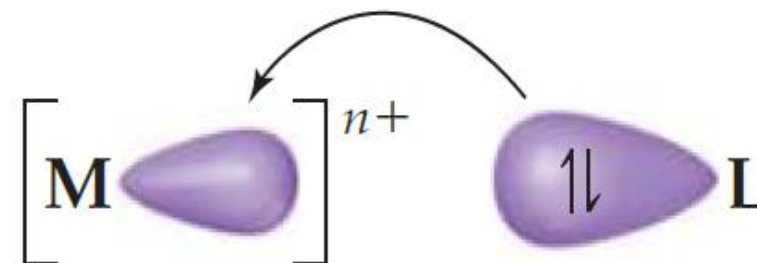




Compuestos de coordinación

La capacidad de un ion metálico de atraer ligandos es una interacción ácido-base de Lewis, en la cual la base, es decir, el ligando, dona un par de electrones a un orbital vacío en el ion metálico. Sin embargo, gran parte de la interacción atractiva entre el ion metálico y los ligandos se debe a las fuerzas electrostáticas entre la carga positiva del ion metálico y las cargas negativas de los ligandos. Si el ligando es iónico, como en el caso del Cl^- o SCN^- , la interacción electrostática es la usual atracción catión-anión. Cuando el ligando es una molécula neutra, como en el caso del H_2O o el NH_3 , los extremos negativos de estas moléculas polares, las cuales contienen un par de electrones no compartidos, están orientados hacia el ion metálico. En este caso, la interacción atractiva es del tipo ion-dipolo.

En la formación de un enlace metal-ligando. El ligando actúa como una base de Lewis, donando su par electrónico no ligado a un orbital híbrido del ion metálico. El enlace que resulta es fuertemente polar con algún carácter covalente.



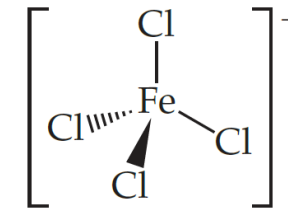
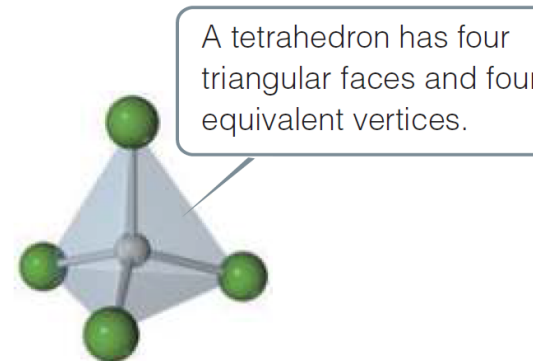


Geometría

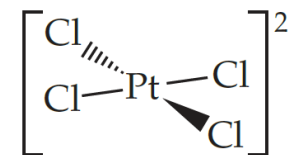
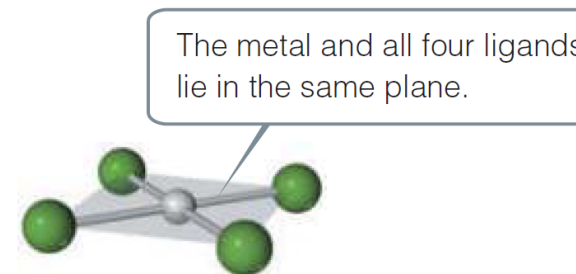
En la mayoría de los metales el número de coordinación es diferente para distintos ligandos, pero los más frecuentes son 4 y 6, pero también hay 2 y 5.

Los complejos con número de coordinación 4 tienen dos geometrías comunes, la **tetraédrica** y la **cuadrada plana**. La geometría tetraédrica es la más común de las dos y es especialmente frecuente entre los metales que no son de transición. La geometría cuadrada plana es característica de los iones de metales de transición con ocho electrones *d* en la capa de valencia, como el caso del platino(II) y el oro(III).

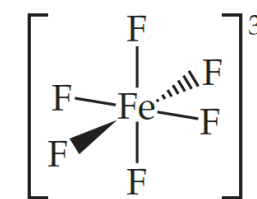
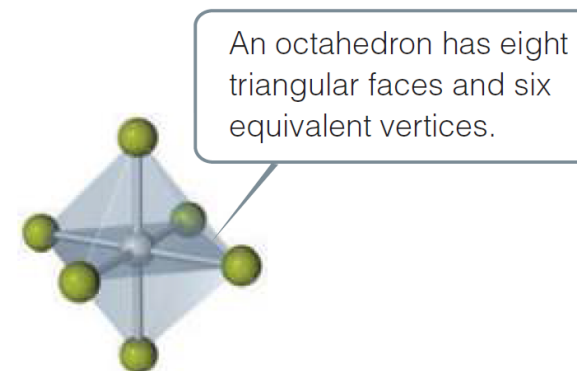
La gran mayoría de complejos en los cuales el número de coordinación es 6 tienen una geometría **octaédrica**, que tiene ocho caras y seis vértices geoméricamente equivalentes, y se representa como un cuadrado con ligandos por arriba y por debajo del plano.



Tetrahedral geometry



Square planar geometry



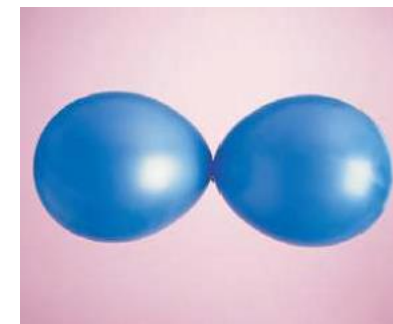
Octahedral geometry



Geometría molecular para átomos centrales que no tienen pares de electrones libres

Se tiene que conocer primero la geometría electrónica antes de poder deducir la geometría molecular

Grupos de electrones del átomo central	Geometría electrónica*			Modelos de barras y esferas
	Orientación de los grupos de electrones	Descripción; ángulos [†]	Dibujo lineal [‡]	
2		lineal; 180°		
3		trigonal plana; 120°		
4		tetraédrica; 109.5°		
5		bipiramidal trigonal; 90°, 120°, 180°		
6		octaédrica; 90°, 180°		





Compuestos de coordinación

Formulación y Nomenclatura

Para escribir la fórmula química de un compuesto de coordinación, Werner sugirió utilizar paréntesis cuadrados para significar la presencia de la esfera de coordinación en cualquier compuesto dado. Ejemplo:



Además propuso que los iones cloruro que son parte de la esfera de coordinación están enlazados con tanta fuerza que no se disocian cuando el complejo se disuelve en agua. Así, la disolución de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ en agua produce un ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ y dos iones Cl^- .



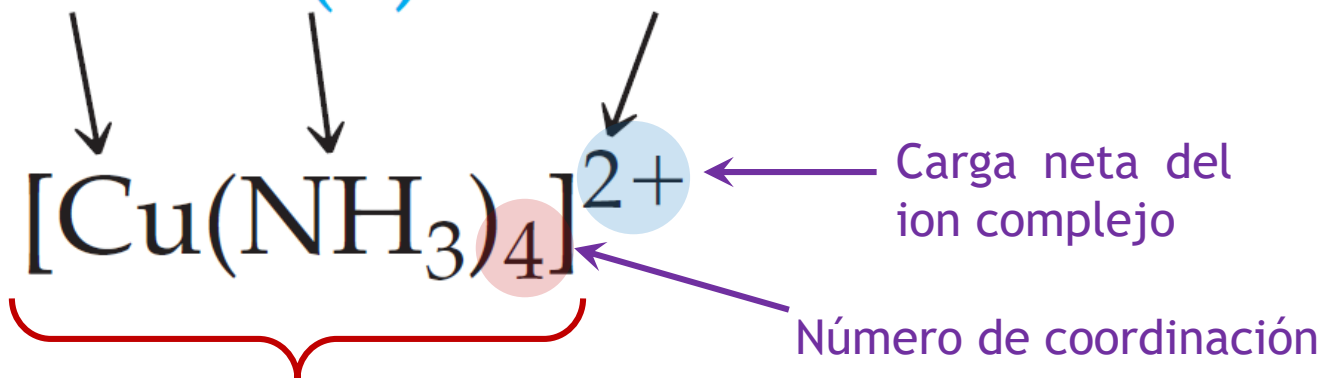


Compuestos de coordinación

Formulación y Nomenclatura

La carga de un complejo es la suma de las cargas en el metal y en los ligandos. En el ion $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, por ejemplo, cada ion cloruro tiene número de oxidación de $1-$, así que el número de oxidación del Pt debe ser $4+$. Si los ligantes no llevan carga neta, el número de oxidación del metal es igual a la carga del ion. En el ion complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Como los ligandos NH_3 son moléculas neutras, el número de oxidación del cobre debe ser $2+$:

$$+2 + 4(0) = +2$$



Esfera de coordinación



Compuestos de coordinación

Formulación y Nomenclatura

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por su sigla en inglés) adoptó una serie de reglas para dar nombre a los compuestos de coordinación. Las reglas para nombrarlos son las siguientes:

1. El anión se menciona antes que el catión, como en otros compuestos iónicos. La regla se mantiene sin importar si el ion complejo lleva una carga neta positiva o negativa. Por ejemplo, en los compuestos $K_3[Fe(CN)_6]$ y $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, nombramos en segunda instancia los cationes K^+ y $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, respectivamente.
2. En un ion complejo, primero se nombran los ligandos, en orden alfabético, y al final el ion metálico.
3. Los nombres de los ligandos aniónicos terminan con la letra o, en tanto que un ligando neutro por lo regular suele tomar el nombre de la molécula. Algunas excepciones son H_2O (acu), CO (carbonil) y NH_3 (amino).



Compuestos de coordinación

Formulación y Nomenclatura

Molécula	Nombre	Nombre como ligando	Ion	Nombre	Nombre como ligando
:NH_3	amoniaco	amina	:Cl:^-	cloruro	cloro
$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}_2$	agua	acuo	$\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^-$	fluoruro	fluoro
$\text{:C}\equiv\text{O:}$	monóxido de carbono	carbonilo	$\text{:C}\equiv\text{N:}^-$	cianuro	ciano ^a
:PH_3	fosfina	fosfina	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}^-$	hidróxido	hidroxo
$\text{:}\dot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$	óxido de nitrógeno	nitrosilo	$\text{:}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}^-$ $\text{:}\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	nitrito	nitro ^b

^aLos átomos de nitrógeno también funcionan como átomos donadores, y son el puente entre el ligando y el segundo centro metálico, pero sólo después de que el átomo de carbono se ha unido al centro metálico inicial.

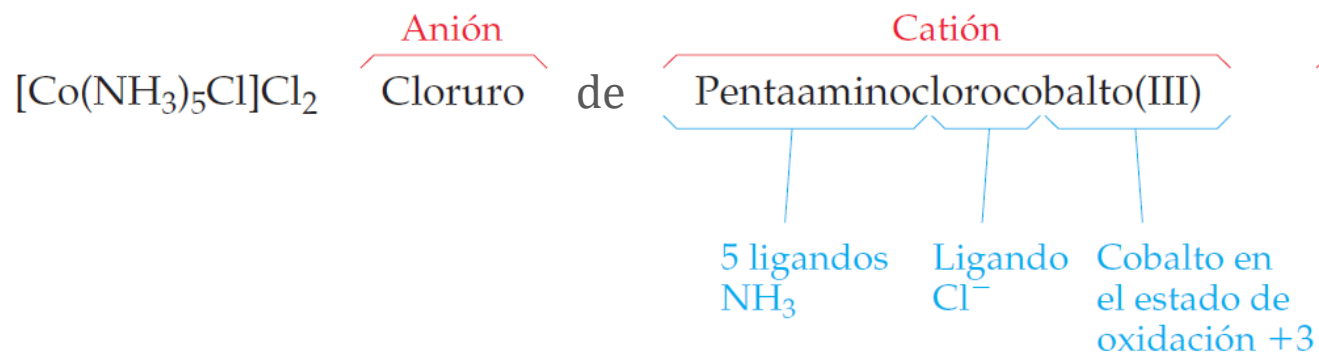
^bLos átomos de oxígeno también pueden funcionar como átomos donadores, en cuyo caso el nombre del ligando es “nitrito”.



Compuestos de coordinación

Formulación y Nomenclatura

4. Cuando hay más de un ligante de un tipo determinado, se nombran con los prefijos griegos *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-* y *hexa-*. Así, los ligandos del catión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ son “**tetraaminodicloro**”. (Observe que los prefijos se ignoran cuando los ligantes se ordenan alfabéticamente.) Si el ligante por sí mismo posee un prefijo griego, utilizamos los prefijos *bis-* (2), *tris-* (3) y *tetrakis-* (4), etc., para indicar el número de ligantes presentes. Por ejemplo, el ligando etilendiamino ya contiene el prefijo di; por tanto, si están presentes dos de estos ligantes, el nombre correspondiente es **bis(etilendiamino)**.
5. El número de oxidación del metal se escribe con números romanos después del nombre del metal. Por ejemplo, el número romano III indica que el estado de oxidación del cromo es 3+ en el compuesto $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, que se llama ion **tetraaminodiclorocromo(III)**.





Compuestos de coordinación

Formulación y Nomenclatura

6. Si el complejo es un anión, su nombre termina en *-ato*. Por ejemplo, en $K_4[Fe(CN)_6]$ el anión $[Fe(CN)_6]^{4-}$ se denomina ion **hexacianoferrato(II)**. Note que el número romano II indica el estado de oxidación del hierro.

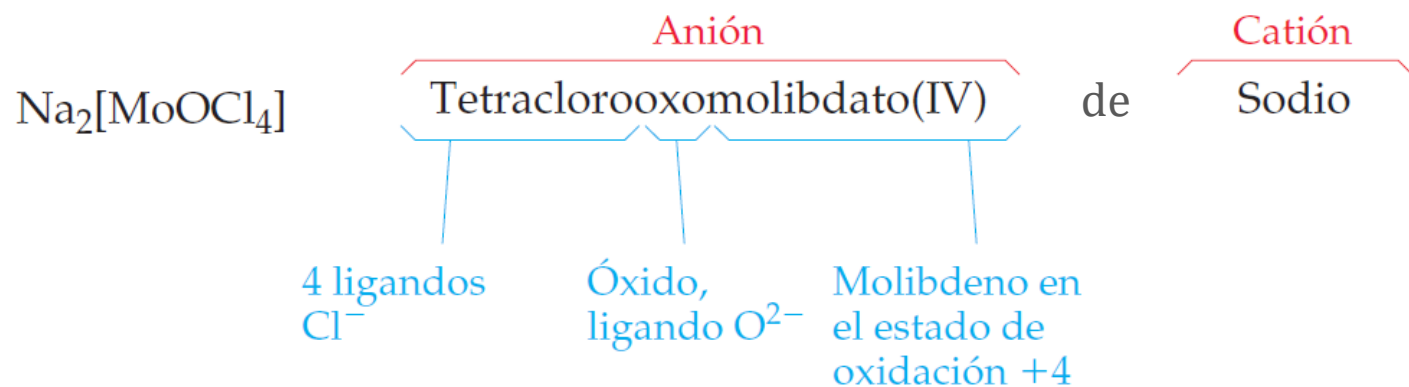


TABLA 22.5

Nombres de los aniones que contienen átomos metálicos

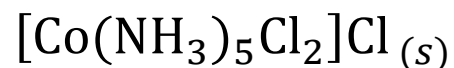
Metal	Nombre del metal en el complejo aniónico
Aluminio	Aluminato
Cromo	Cromato
Cobalto	Cobaltato
Cobre	Cuprato
Oro	Aurato
Hierro	Ferrato
Plomo	Plumbato
Manganeso	Manganato
Molibdeno	Molibdato
Níquel	Niquelato
Plata	Argentato
Estaño	Estanato
Tungsteno	Tungstato
Zinc	Zincato



Compuestos de coordinación

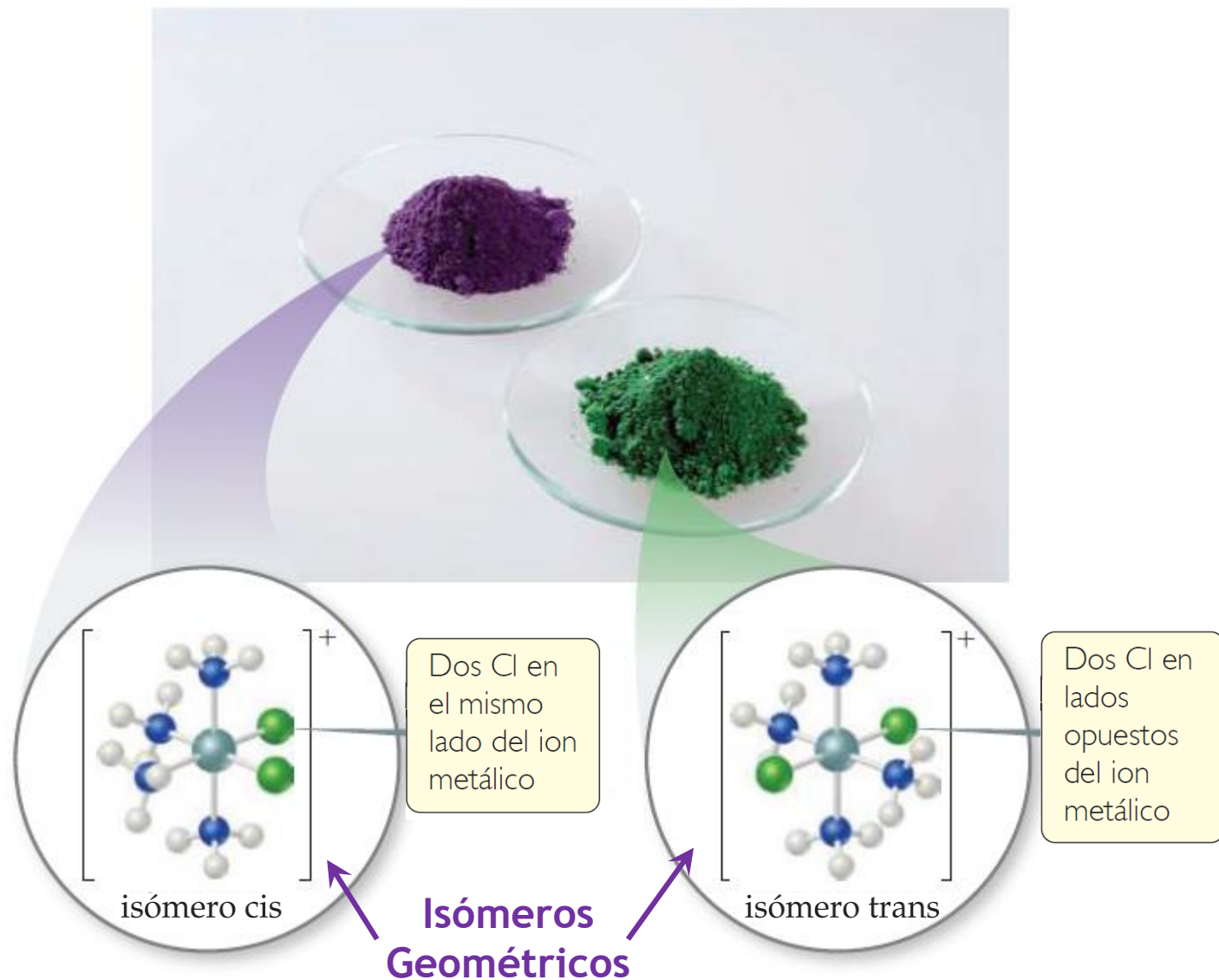
Isomería

Las ideas de Werner también son capaces de explicar dos formas diferentes de un mismo compuesto de coordinación:



A las moléculas complejas que presentan distinta distribución espacial de sus ligandos se les denomina **estereoisómeros**.

Debido a que hay dos formas posibles de enlazar los ligandos al átomo central, se forman los isómeros *cis* y *trans* (**Isómeros Geométricos**) del complejo, que presentan coloración distinta.

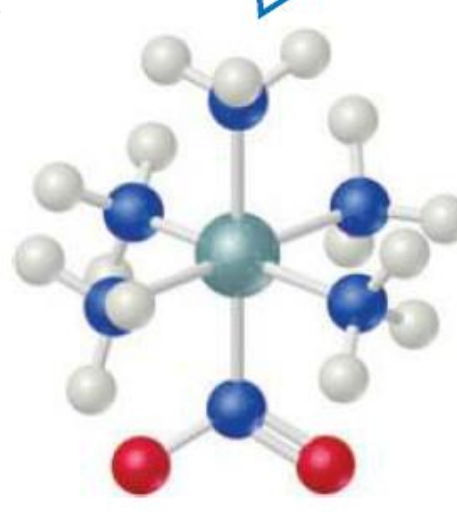




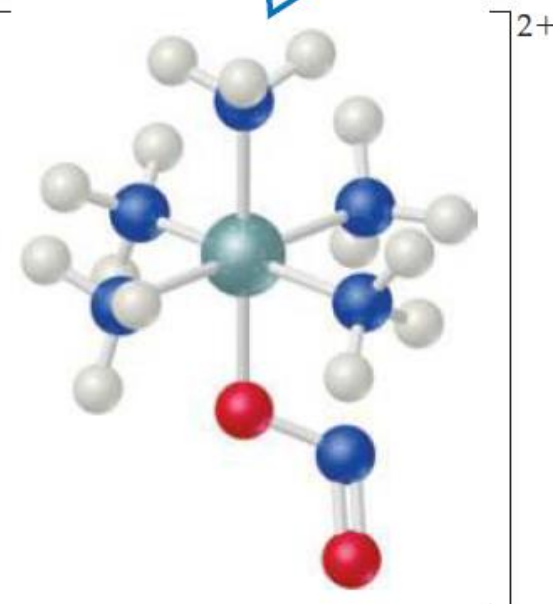
Compuestos de coordinación

Isomería

La **isomería de enlace** es un tipo relativamente raro pero interesante que se presenta cuando un ligando en particular es capaz de coordinarse con un metal en dos maneras. Por ejemplo, el ion nitrito (NO_2^-) puede coordinarse con un ion metálico mediante su nitrógeno o uno de sus oxígenos. Cuando se coordina por medio del átomo de nitrógeno, el ligando NO_2^- se llama *nitro*; cuando se coordina a través del átomo de oxígeno, se llama *nitrito* y, en general, se escribe como ONO^- . Otro ligando capaz de coordinarse por medio de dos átomos donadores es el tiocianato, (SCN^-) cuyos átomos donadores potenciales son el N y el S.



Isómero nitro



Isómero nitrito

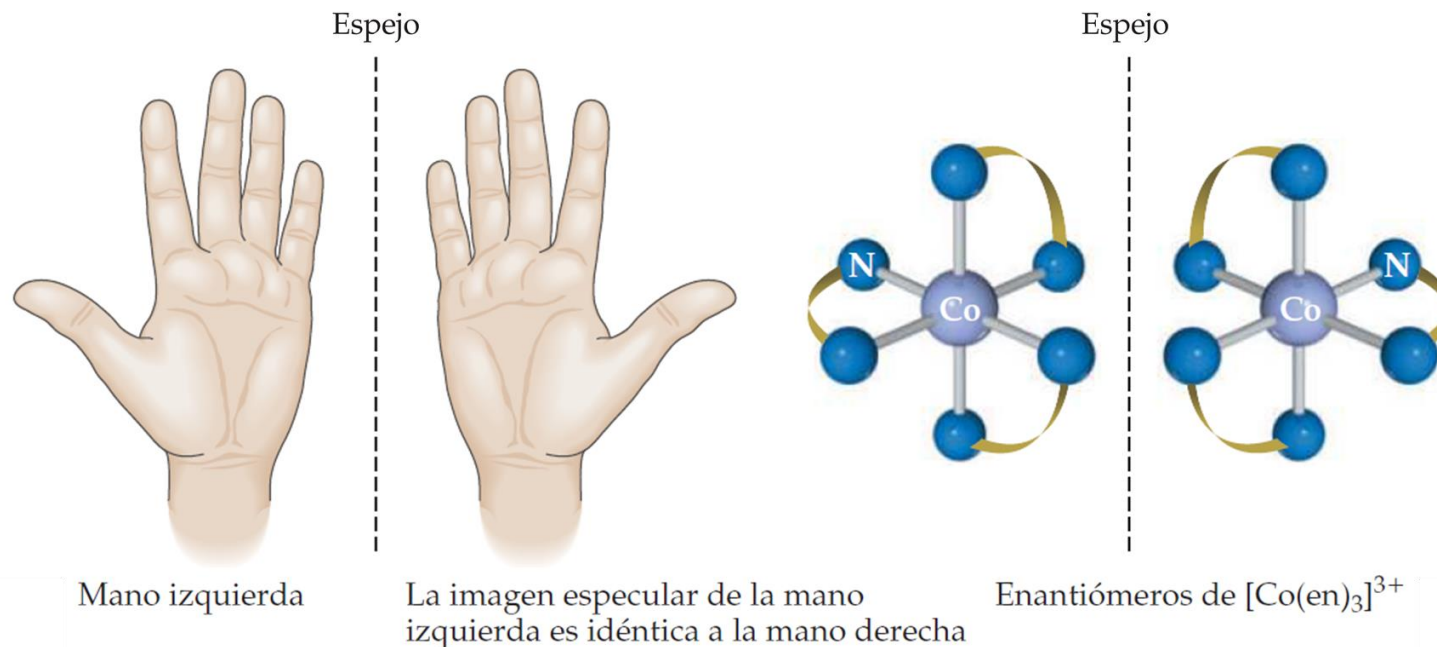


Compuestos de coordinación

Isomería

Otro tipo de estereoisomería es la **isomería óptica**. Los isómeros ópticos, llamados **enantiómeros**, son imágenes especulares que no pueden superponerse una sobre otra. Tienen la misma apariencia entre sí, como nuestra mano izquierda respecto a nuestra mano derecha. Si observa su mano izquierda en un espejo, la imagen es idéntica a su mano derecha. Sin embargo, por más que lo intente, no logrará superponer sus manos una sobre la otra.

Se dice que las moléculas o los iones que no pueden superponerse en sus imágenes especulares son **quirales**.

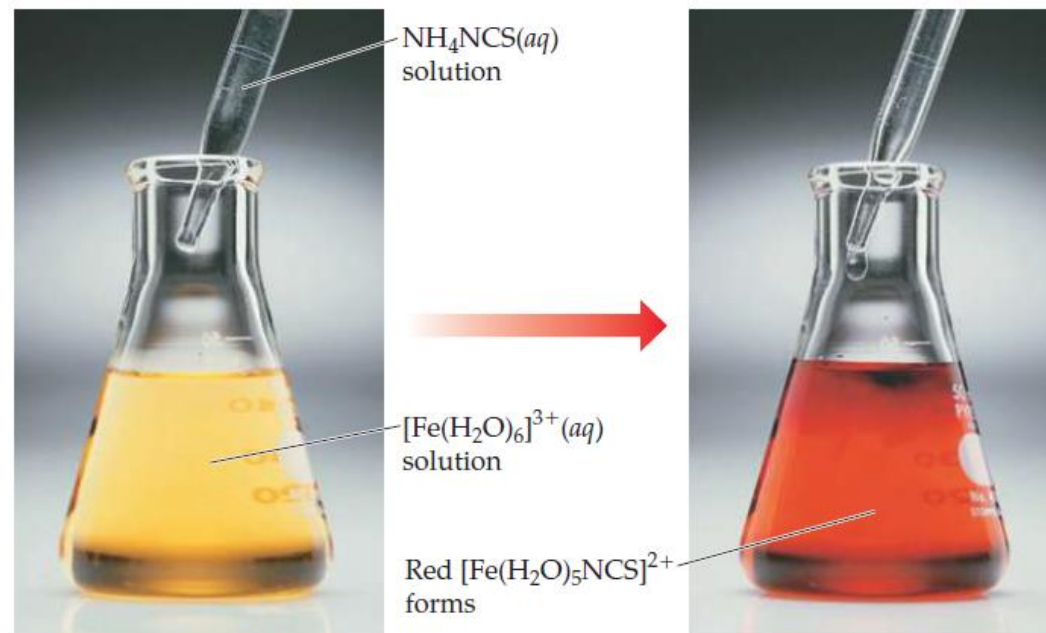




Compuestos de coordinación

Color

En general, el color de un complejo depende de la identidad del ion metálico, de su estado de oxidación, y de los ligandos unidos a él.

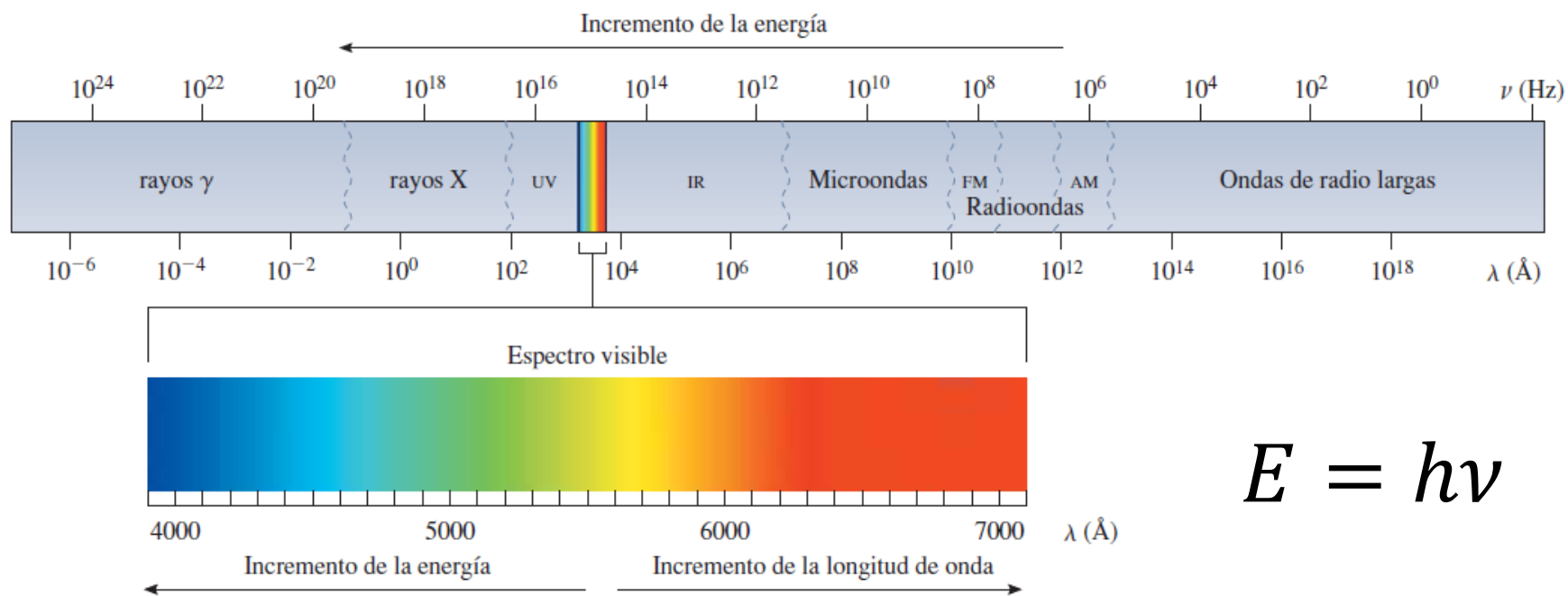




Compuestos de coordinación

Color

Para que una sustancia tenga color, debe absorber alguna porción del espectro de luz visible. Sin embargo, la absorción ocurre solo si la energía necesaria para mover un electrón en la sustancia desde su estado basal hacia un estado excitado corresponde a la energía de alguna porción del espectro visible. Así, las energías específicas de radiación que una sustancia absorbe determinan los colores que esta presenta.



$$E = h\nu$$



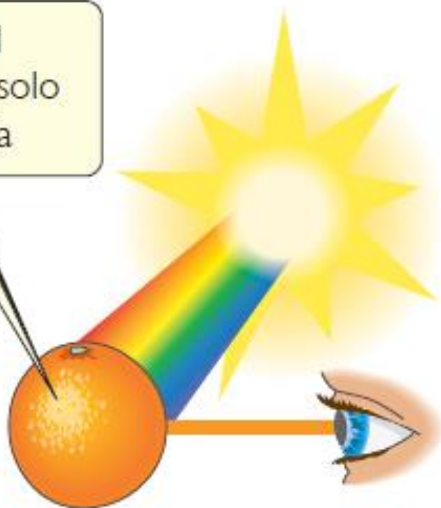


Compuestos de coordinación

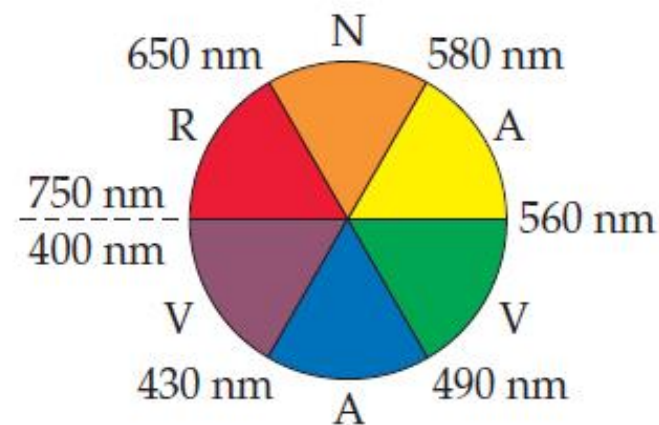
Color

Cuando un objeto absorbe alguna porción del espectro de luz visible, el color percibido es la suma de las porciones no absorbidas, las cuales son reflejadas o transmitidas por el objeto e inciden en nuestros ojos. (Los objetos opacos *reflejan* la luz, mientras que los transparentes la *transmiten*). Si un objeto absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible, ninguna llega a nuestros ojos y el objeto se ve negro. Si no absorbe luz visible, es blanco si es un sólido o incoloro si es un líquido. Si absorbe todas las longitudes de onda menos la luz naranja, entonces esta es la que incide en nuestros ojos y, por lo tanto, el material se ve naranja.

El ojo percibe el naranja porque solo esta luz se refleja



Solamente se absorbe la luz azul; el ojo percibe el naranja, color complementario del azul





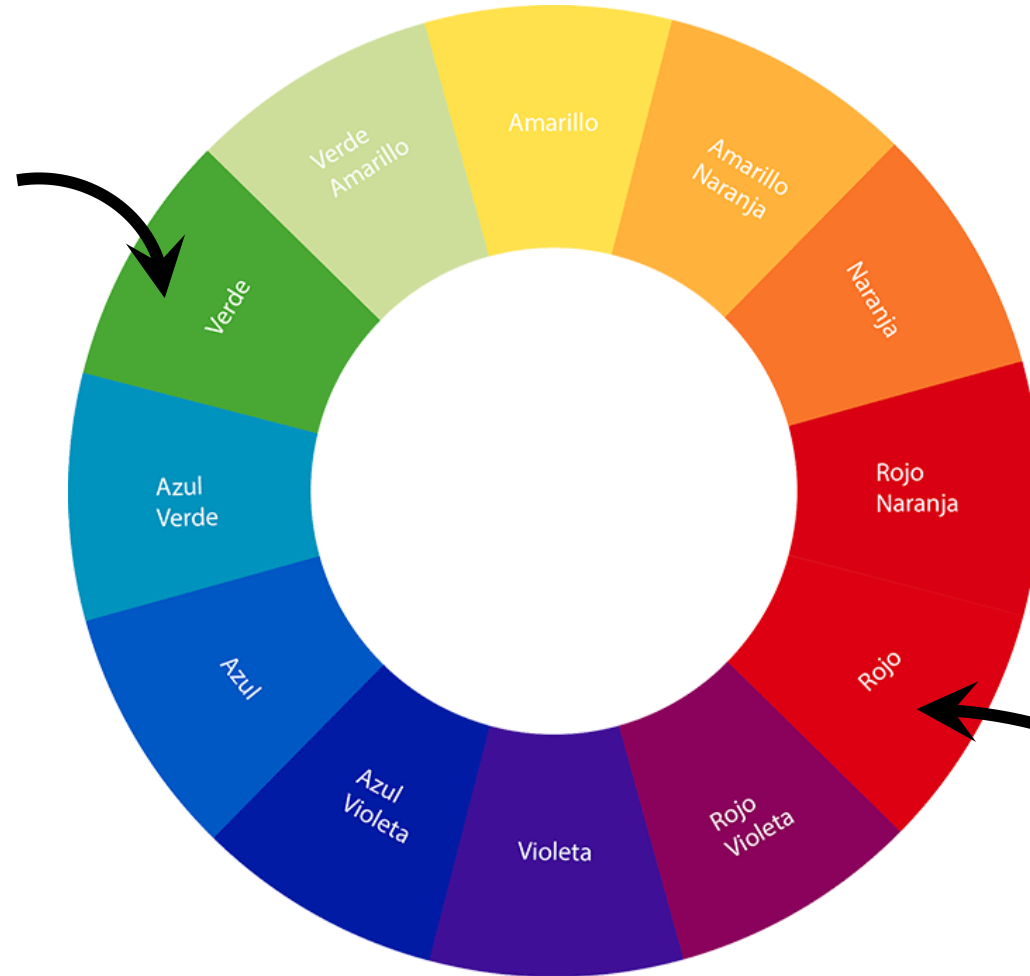
Compuestos de coordinación

Color

El **círculo cromático** ayuda a comprender la absorción y la transmisión de la luz por parte de un objeto, a través de los **colores complementarios**. Observando el color del objeto se puede determinar cuál región del espectro visible está absorbiendo o transmitiendo.

$$E = h\nu$$

Si absorbe aquí



Se ve así



Compuestos de coordinación

	Fe(II)	Fe(III)	Co(II)	Cu(II)	Cr(III)
H ₂ O	[Fe(H ₂ O) ₆] _(ac) ²⁺ Soluble	[Fe(H ₂ O) ₆] _(ac) ³⁺ Soluble	[Co(H ₂ O) ₆] _(ac) ²⁺ Soluble	[Cu(H ₂ O) ₆] _(ac) ²⁺ Soluble	[Cr(H ₂ O) ₆] _(ac) ³⁺ Soluble
OH ⁻ dil.	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] _(s) Precipita	[Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Cr(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] _(s) Precipita
OH ⁻ conc.	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] _(s) Precipita	[Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Cr(OH) ₆] _(ac) ³⁻ Soluble
NH ₃ dil.	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] _(s) Precipita	[Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Cr(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] _(s) Precipita
NH ₃ conc.	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] _(s) Precipita	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] _(s) Precipita	[Co(NH ₃) ₆] _(ac) ²⁺ Soluble	[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] _(ac) ²⁺ Soluble	[Cr(NH ₃) ₆] _(ac) ²⁺ Soluble
CO ₃ ²⁻	FeCO ₃ (s) Precipita	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] _(s) Precipita	CoCO ₃ (s) Precipita	CuCO ₃ (s) Precipita	



Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino

Una teoría satisfactoria del enlace en los compuestos de coordinación debe explicar propiedades como el color y el magnetismo, así como la estereoquímica y la fuerza de enlace. En un ion complejo tienen lugar dos tipos de interacciones electrostáticas:

- La atracción entre el ion metálico positivo y el ligando con carga negativa o el extremo con carga negativa de un ligando polar. Ésta es la fuerza que une a los ligandos con el metal.
- La repulsión electrostática entre los pares libres de electrones de los ligandos y los electrones de los orbitales *d* de los metales.

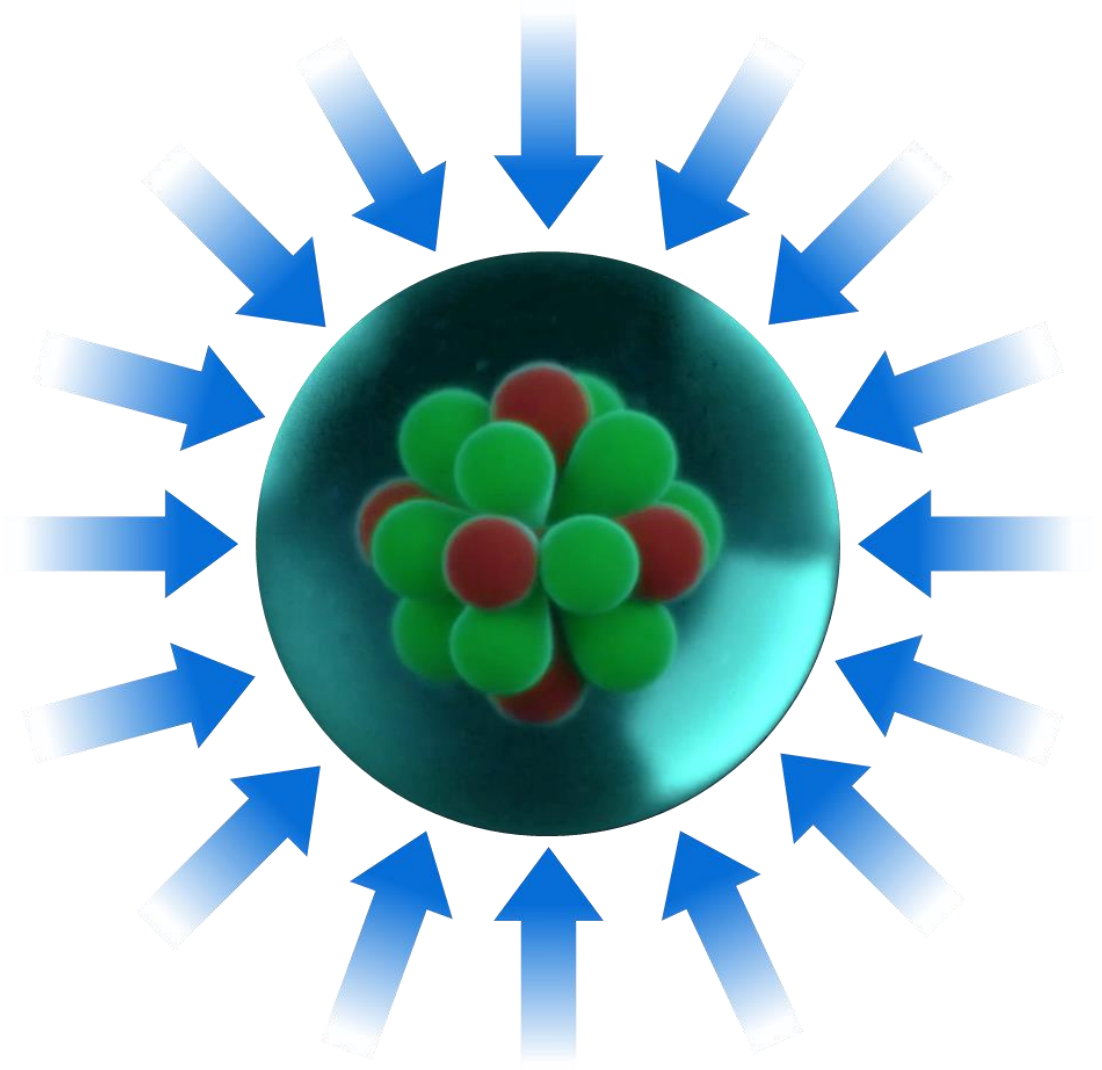
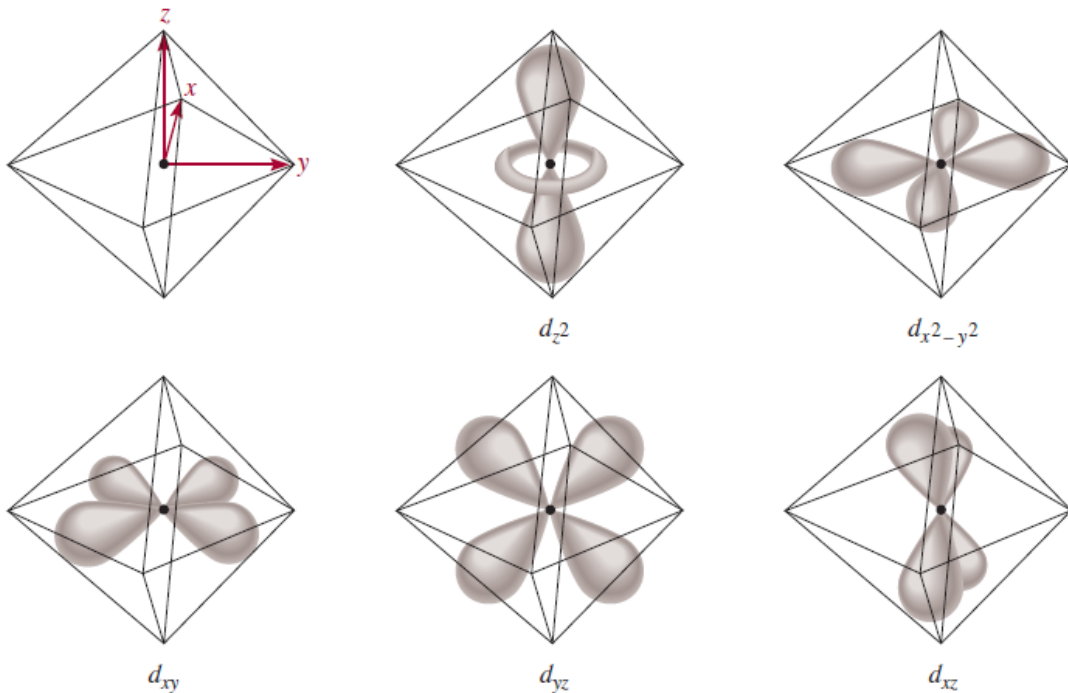
La diferencia de energía entre dos conjuntos de orbitales *d* de un átomo metálico en presencia de ligandos se conoce como desdoblamiento del campo cristalino (Δ). La magnitud de Δ depende del metal y de la naturaleza de los ligandos, e influye directamente en el color y las propiedades magnéticas de los iones complejos.



Compuestos de coordinación

Teoría de campo cristalino

En la teoría del campo cristalino, los ligandos se consideran cargas puntuales negativas que repelen a los electrones en los orbitales d del ion metálico.

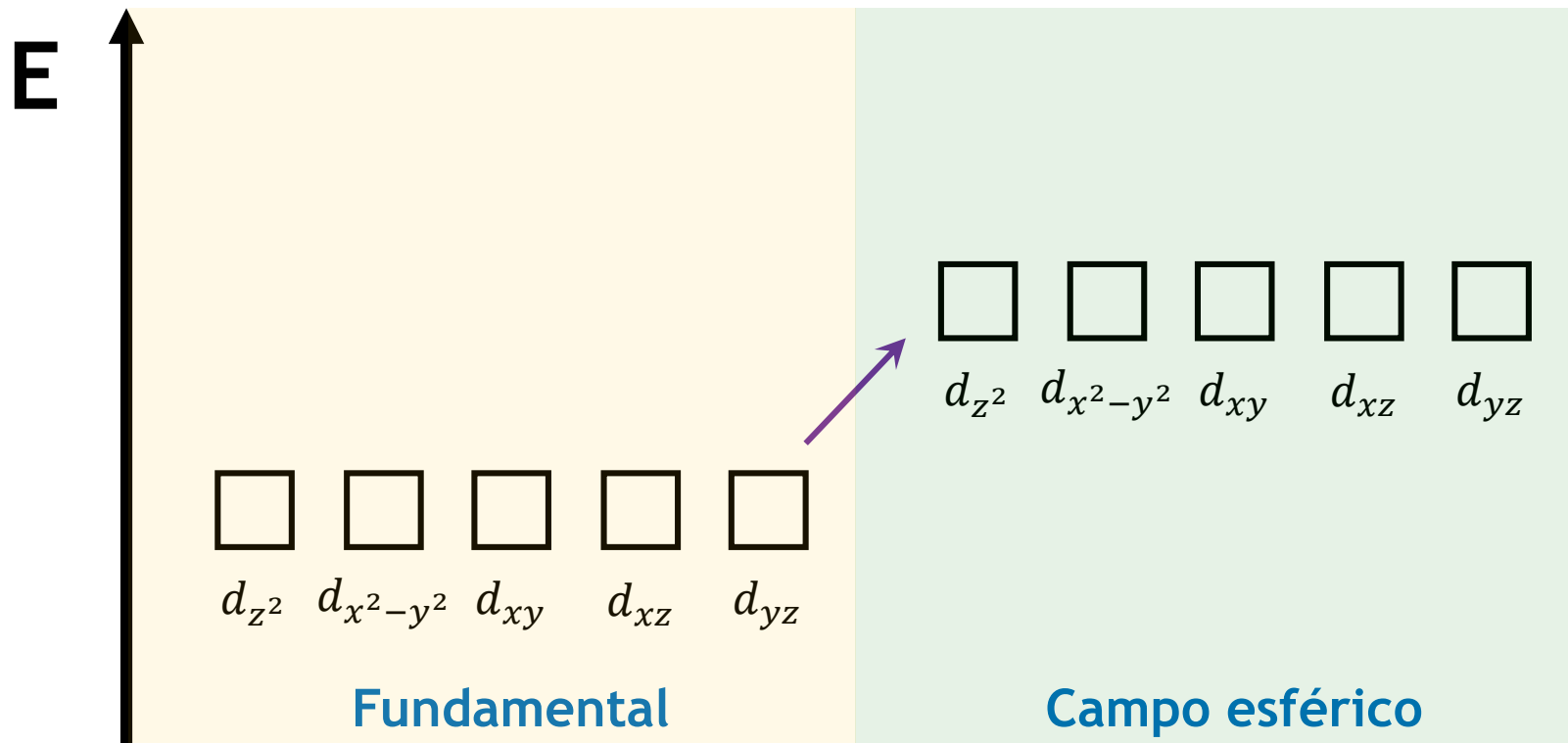




Compuestos de coordinación

Teoría de campo cristalino

La **teoría de campo cristalino** explica la formación de enlaces en los iones complejos en función de fuerzas puramente electrostáticas (atracción-repulsión).



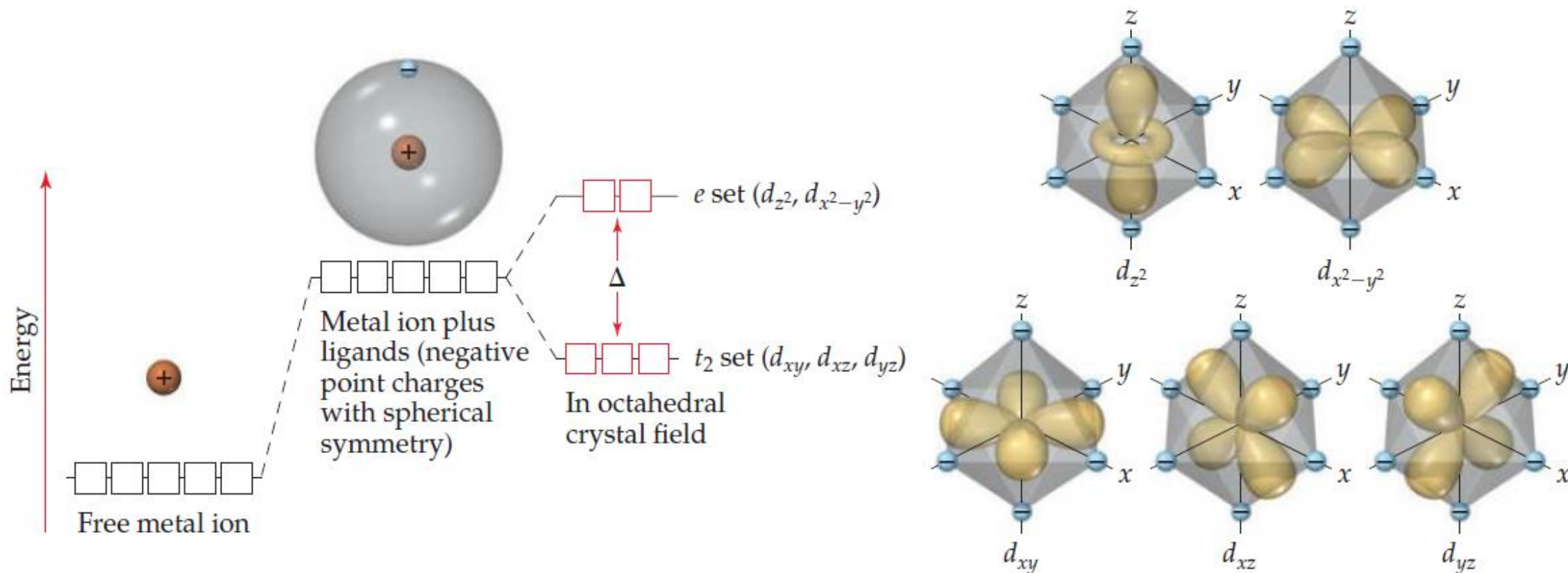
La energía promedio de los orbitales d del ion metálico aumenta por la presencia de esta esfera cargada uniformemente. Entonces, las energías de los cinco orbitales d aumentan en la misma cantidad.



Compuestos de coordinación

Teoría de campo cristalino

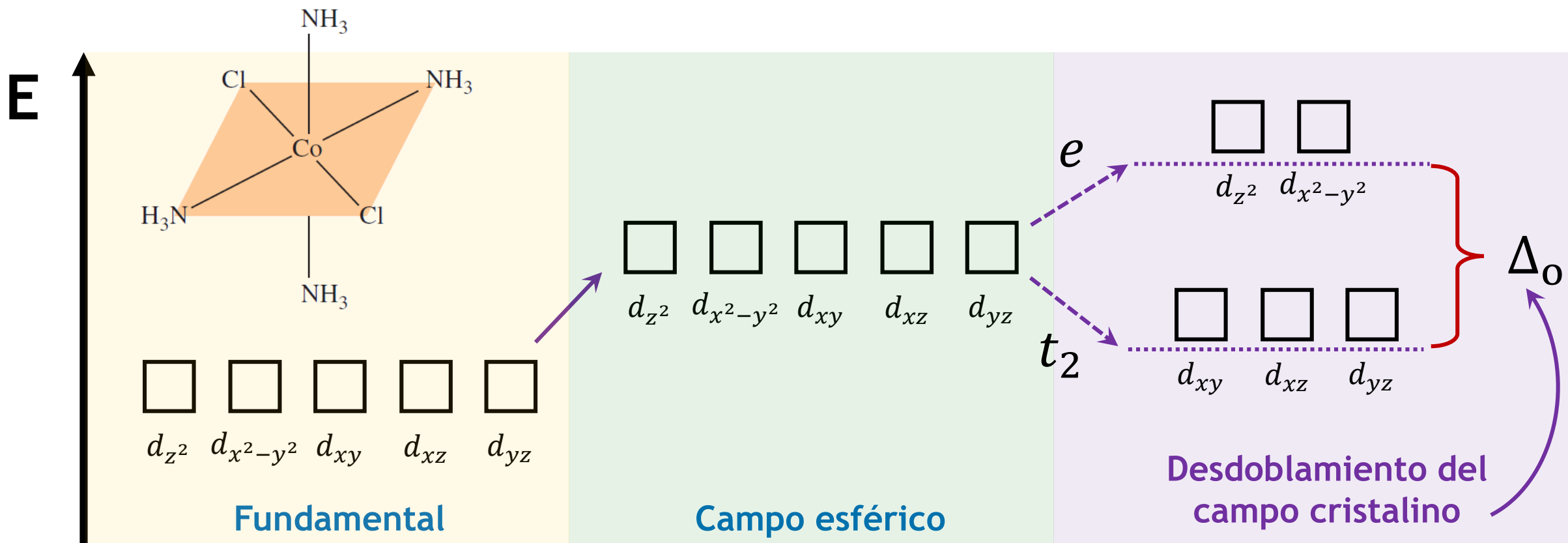
Sin embargo, los ligandos no están distribuidos de manera uniforme sobre una superficie esférica y, por lo tanto, la aproximación al ion metálico depende de cada dirección y se presenta el **desdoblamiento**:





Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino: Complejo Octaédrico

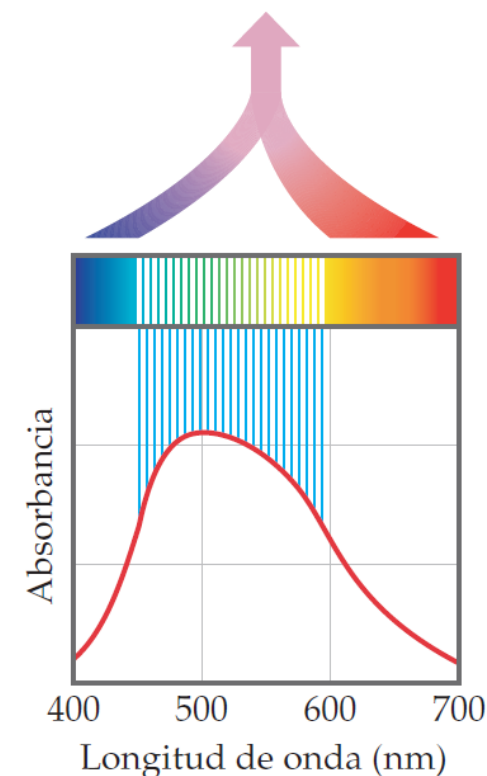
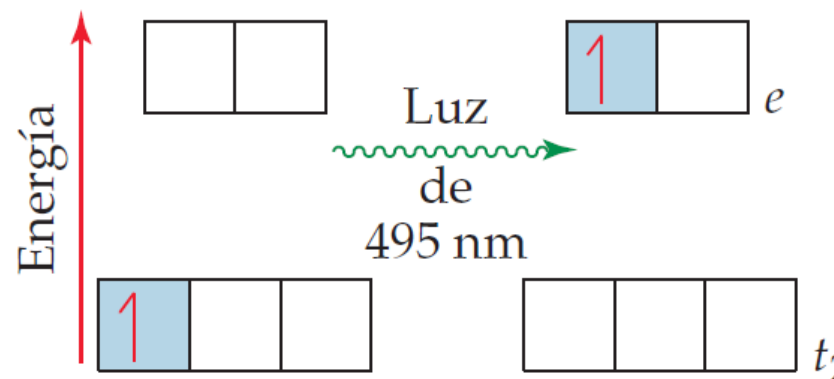




Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino

Por ejemplo, en $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ el ion $\text{Ti}(\text{III})$ tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^1$ (en las configuraciones electrónicas de los iones de metales de transición, primero se eliminan los electrones s). Entonces, al $\text{Ti}(\text{III})$ se le conoce como un ion d^1 . La absorción de luz con una longitud de onda de 495 nm excita a este electrón a un orbital del conjunto e , ocasionando una **transición $d-d$** que hace que el ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se vea de color rojo violeta.

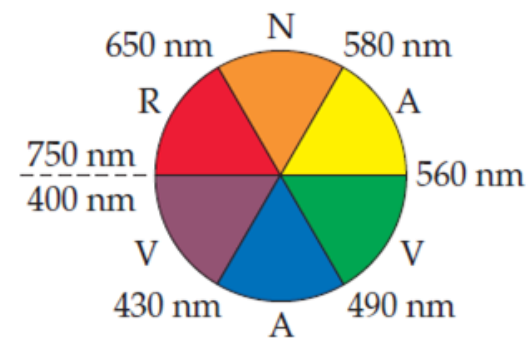
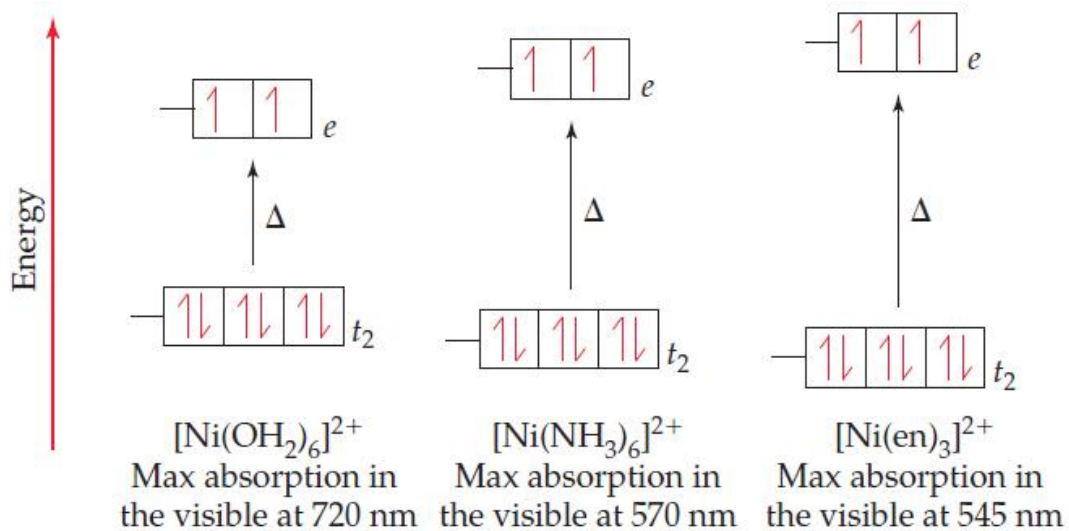




Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino

La magnitud de la energía de desdoblamiento del campo cristalino y, como consecuencia, el color de un complejo dependen tanto del metal como de los ligandos.



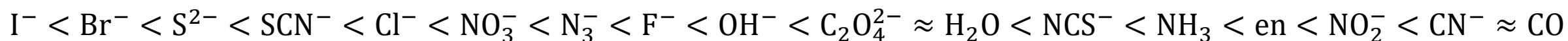
Longitud de onda absorbida (Å)	Color espectral (color absorbido)	Color complementario (color observado)
4100	violeta	amarillo-limón
4300	índigo	amarillo
4800	azul	naranja
5000	azul-verde	rojo
5300	verde	púrpura
5600	amarillo-limón	violeta
5800	amarillo	índigo
6100	naranja	azul
6800	rojo	azul-verde



Compuestos de coordinación

Serie espectroquímica

Con los datos espectroscópicos de varios complejos que tienen el mismo ion metálico pero distintos ligandos, los químicos han calculado el desdoblamiento del campo cristalino para cada ligando y establecido una **serie espectroquímica**, que es una serie de ligandos ordenados por su capacidad creciente para desdoblar los niveles de energía de los orbitales *d*:



Incrementa fuerza de desdoblamiento

Estos ligandos se disponen en orden creciente del valor de Δ . El CO y el CN^- se conocen como ligandos de **campo fuerte o alto**, porque inducen un gran desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales *d*. Los iones halogenuro e hidroxilo son ligandos de campo débil o bajo, ya que desdoblan los orbitales *d* en menor grado.





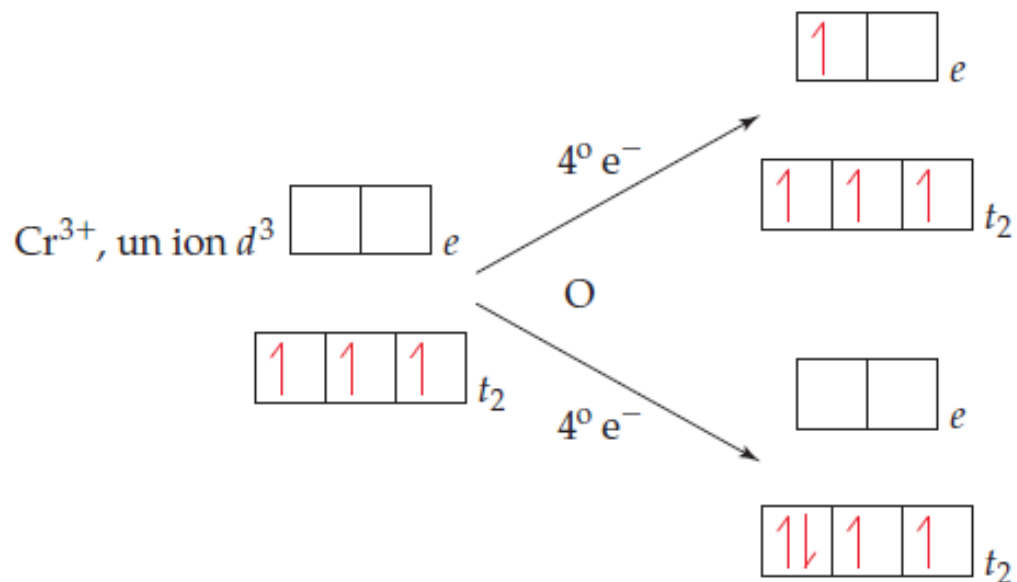
Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino: Magnetismo

Ver Regla de Hund, principio de exclusión de Pauli y principio de llenado de aufbau

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^6$	$4s^2 3d^7$	$4s^2 3d^8$	$4s^1 3d^{10}$

Hay mayor estabilidad cuando las subcapas d se llenan a la mitad o por completo



La configuración electrónica de los elementos de transición implica que los orbitales d requieran la máxima estabilidad posible. De acuerdo con la cantidad de electrones a ubicar, se pueden explicar las propiedades magnéticas de los elementos (paramagnéticos o diamagnéticos).



Sólo son posibles diferentes configuraciones del ion metálico en complejos octaédricos que tienen iones metálicos con configuraciones d^4 , d^5 , d^6 y d^7 . En el caso de los iones d^1-d^3 y d^8-d^{10} sólo existe una posibilidad y se designan como de alto espín.

d^n	Ejemplos	Alto espín	Bajo espín	d^n	Ejemplos	Alto espín	Bajo espín
d^1	Ti ³⁺	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} e_g \\ \uparrow \text{---} \text{---} t_{2g} \end{array}$	igual que el de alto espín	d^6	Fe ²⁺ , Ru ²⁺ , Pd ⁴⁺ , Rh ³⁺ , Co ³⁺	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow e_g \\ \downarrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} e_g \\ \downarrow \downarrow \downarrow t_{2g} \end{array}$
d^2	Ti ²⁺ , V ³⁺	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} e_g \\ \uparrow \uparrow \text{---} t_{2g} \end{array}$	igual que el de alto espín	d^7	Co ²⁺ , Rh ²⁺	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow e_g \\ \downarrow \downarrow \uparrow t_{2g} \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \text{---} e_g \\ \downarrow \downarrow \downarrow t_{2g} \end{array}$
d^3	V ²⁺ , Cr ³⁺	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{array}$	igual que el de alto espín	d^8	Ni ²⁺ , Pt ²⁺	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow e_g \\ \downarrow \downarrow \downarrow t_{2g} \end{array}$	igual que el de alto espín
d^4	Mn ³⁺ , Re ³⁺	$\begin{array}{c} \uparrow \text{---} e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} e_g \\ \downarrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{array}$	d^9	Cu ²⁺	$\begin{array}{c} \downarrow \uparrow e_g \\ \downarrow \downarrow \downarrow t_{2g} \end{array}$	igual que el de alto espín
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Ru ³⁺	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} e_g \\ \downarrow \downarrow \uparrow t_{2g} \end{array}$	d^{10}	Zn ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺	$\begin{array}{c} \downarrow \downarrow e_g \\ \downarrow \downarrow \downarrow t_{2g} \end{array}$	igual que el de alto espín



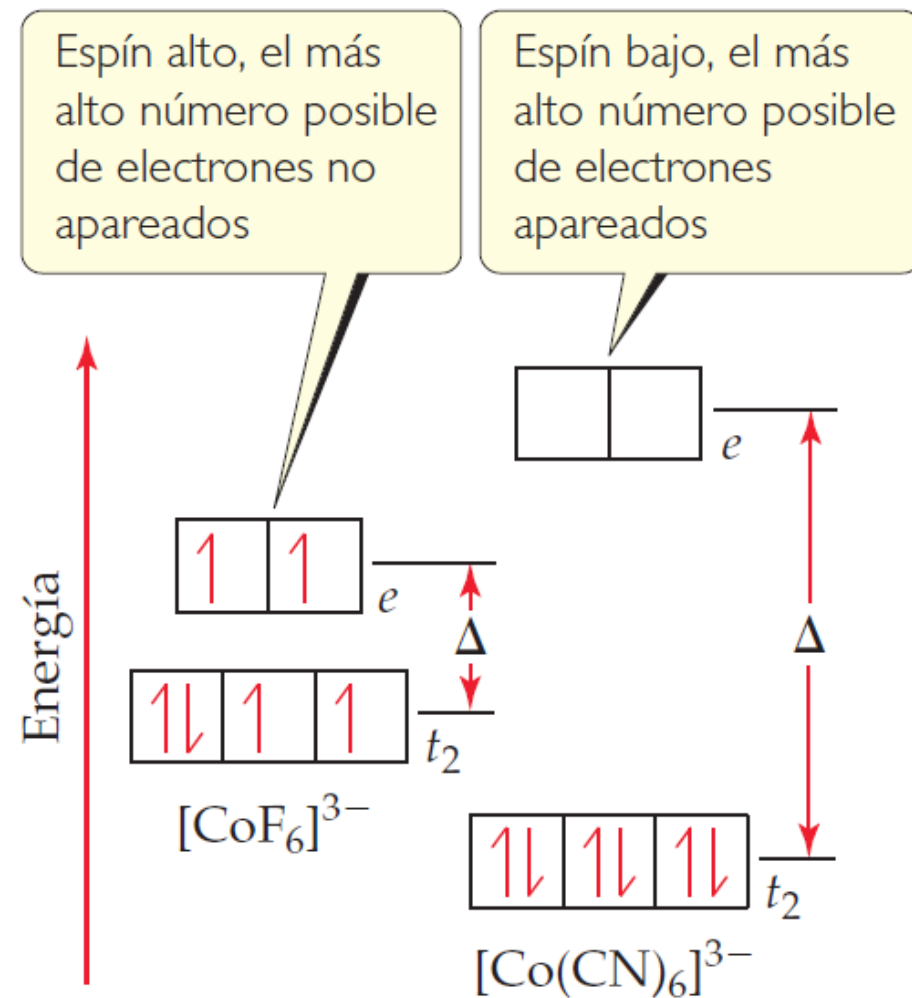
Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino

La energía de desdoblamiento del campo cristalino Δ_o es proporcional a la fuerza del campo cristalino de los ligandos, esto es, con qué tanta fuerza los electrones de los ligandos repelen a los electrones del ion metálico. Los ligandos de campo débil (como el F^-) sólo causan una pequeña energía de desdoblamiento, en tanto que los ligandos de campo fuerte (como el CN^-) dan lugar a valores grandes de Δ_o .

Si el salto de energía es pequeño, los electrones se ubican de acuerdo con el número más alto de electrones desapareados (**espín alto**).

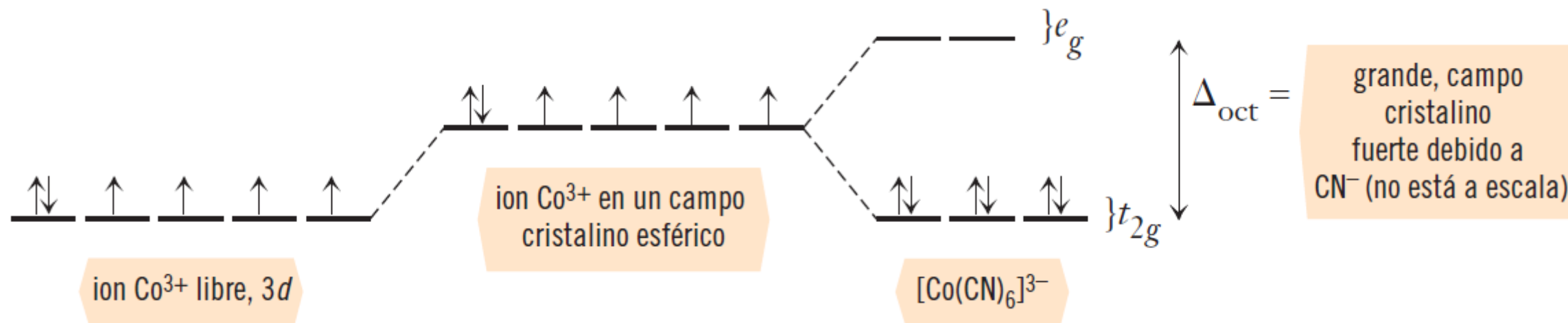
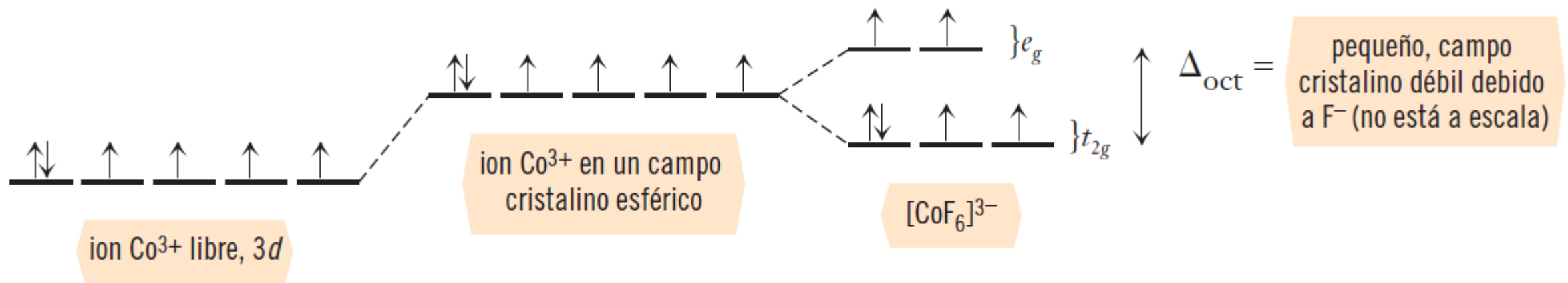
Por el contrario, si el salto de energía es muy grande, los electrones prefieren acomodarse en el nivel de más baja energía, buscando estar lo más apareados posible (**espín bajo**).





Compuestos de coordinación

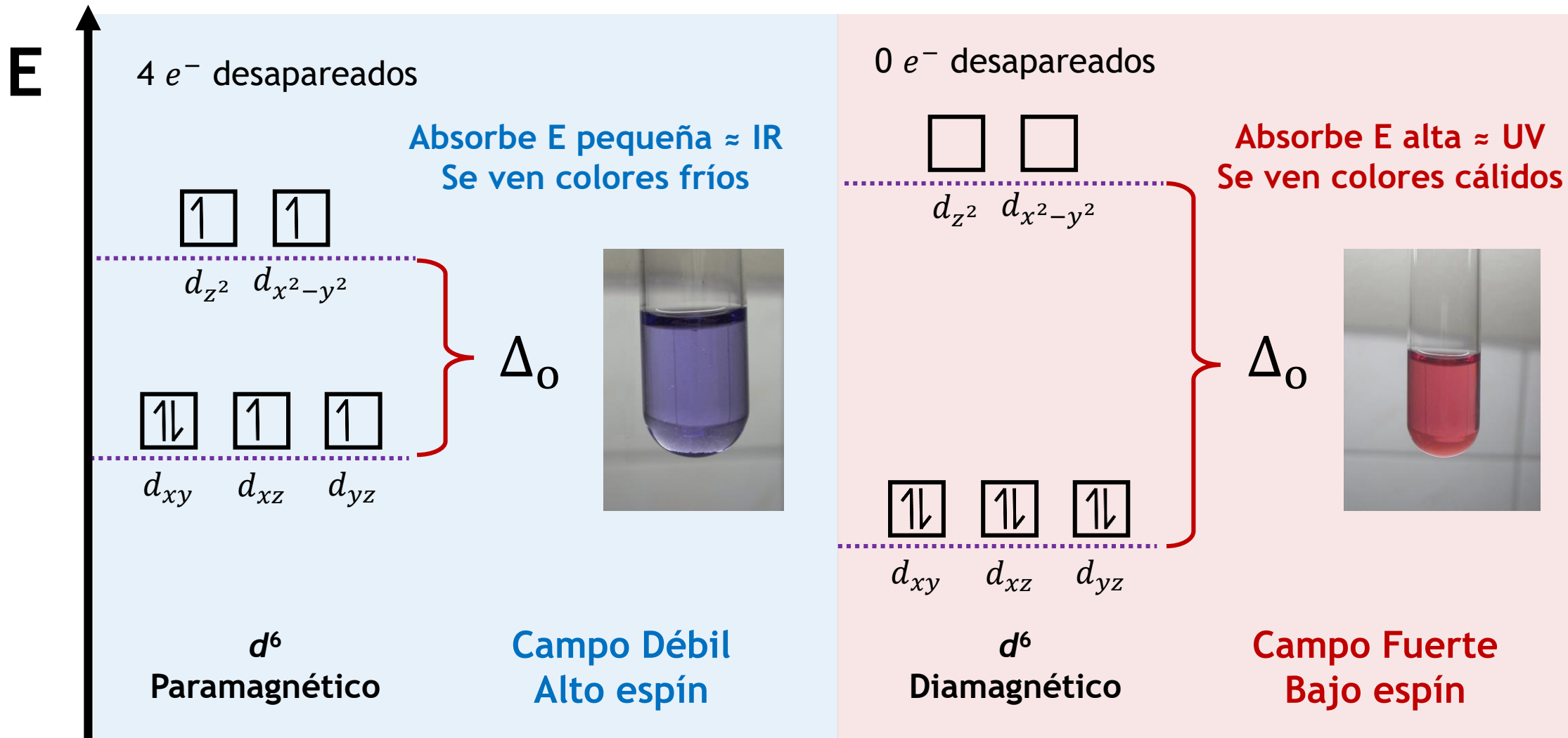
Teoría del campo cristalino: Complejo Octaédrico





Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino: Complejo Octaédrico





Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino

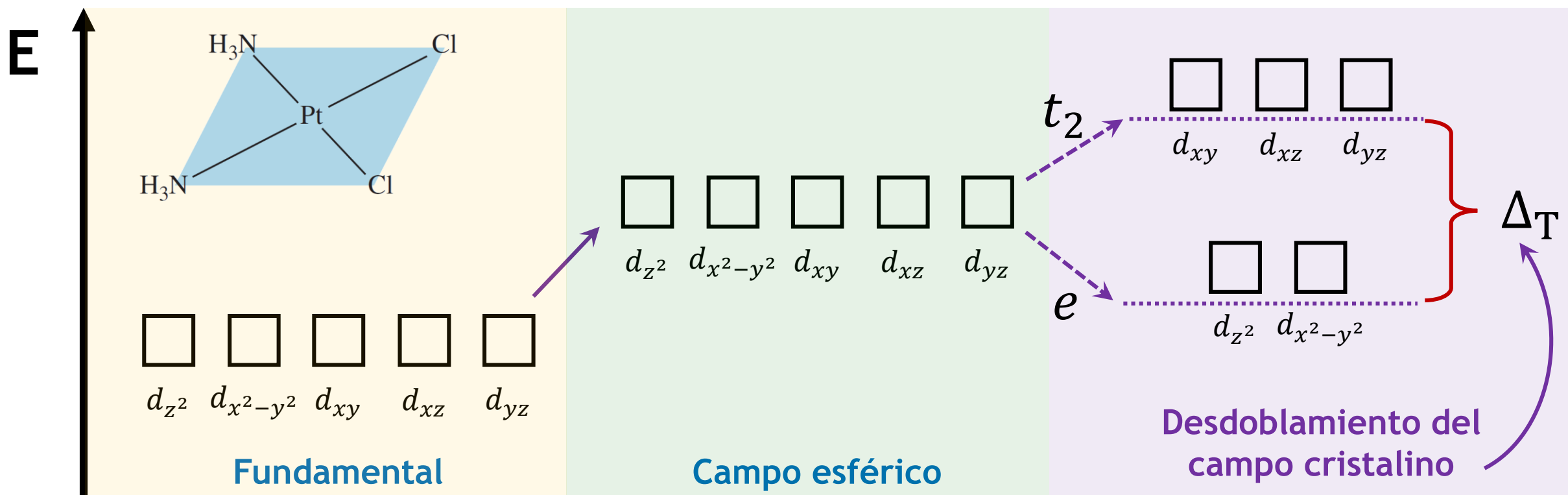
En los iones de metales de transición de periodos 5 y 6 (los cuales tienen electrones de valencia 4d y 5d), los orbitales d son más grandes que en los iones del periodo 4 (los cuales solo tienen electrones 3d). Así, los iones de los periodos 5 y 6 interactúan más fuertemente con los ligandos, lo que da por resultado un mayor desdoblamiento del campo cristalino. Como consecuencia, **los iones metálicos en los periodos 5 y 6 son invariablemente de espín bajo en un campo cristalino octaédrico.**



Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino: Complejo Tetraédrico

El desdoblamiento mediante un campo cristalino tetraédrico es mucho menor que el correspondiente a un campo cristalino octaédrico, así que los complejos tetraédricos siempre son de espín alto.

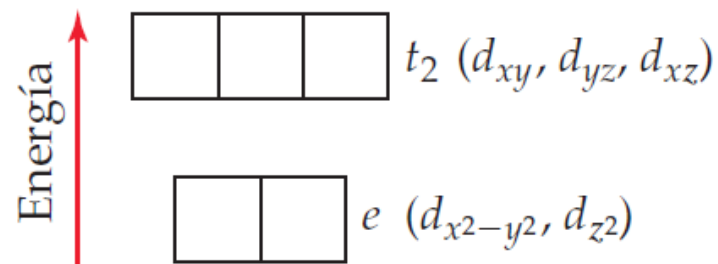




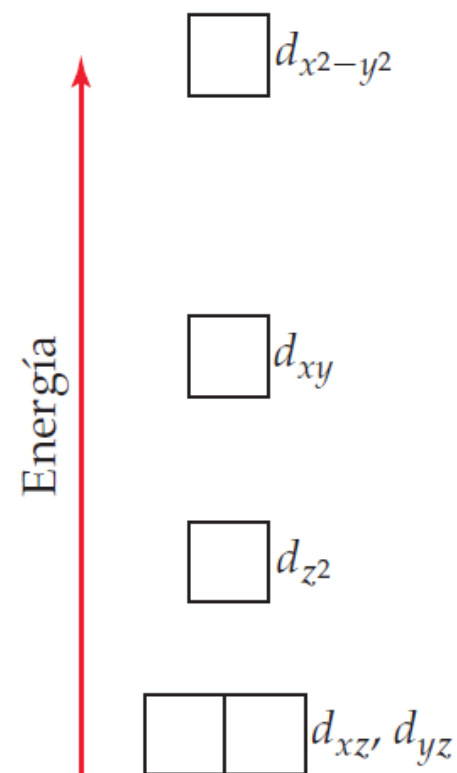
Compuestos de coordinación

Teoría del campo cristalino: Complejo Tetraédrico

Cuando solo hay cuatro ligandos en un complejo, la geometría usualmente es tetraédrica, excepto para el caso especial de los iones metálicos d^8 que adquiere un desdoblamiento **cuadrado plano** (no se entrará en detalles):



Tetraédrica



Cuadrado plano



Compuestos de coordinación

Constante de formación de complejos, K_f

Los valores de K_f están tabulados a 25°C

Una medida de la tendencia de un ion metálico a formar un ion complejo particular está dada por la **constante de formación K_f** (también conocida como constante de estabilidad), que es la constante de equilibrio de la formación del ion complejo. **Cuanto mayor sea el valor de K_f , más estable es el ion complejo.**

TABLA 16.4 Constantes de formación de iones complejos seleccionados en agua a 25°C

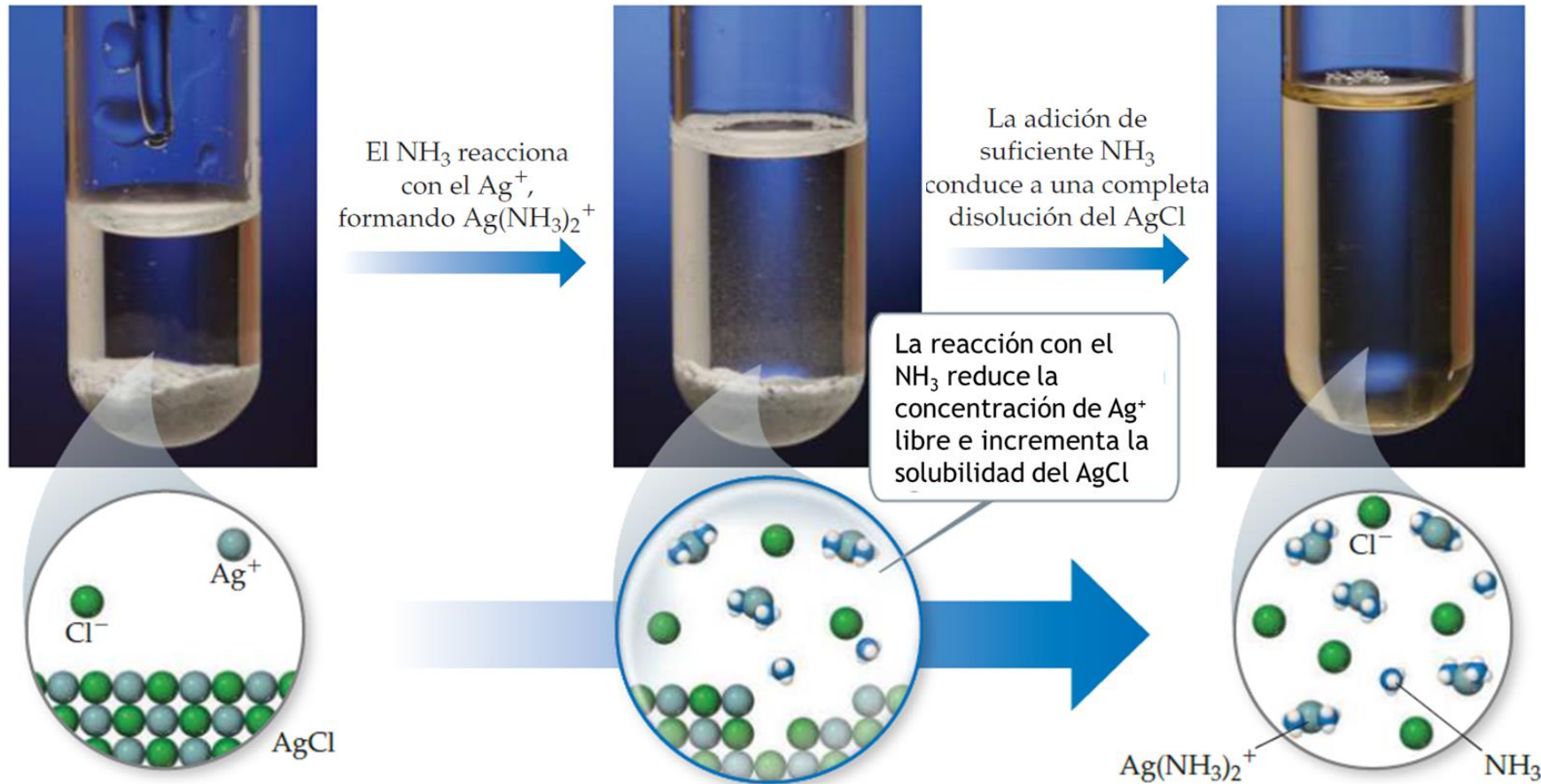
Ion complejo	Expresión de equilibrio	Constante de formación (K_f)
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.5×10^7
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1.0×10^{21}
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1.0×10^{25}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5.0×10^{13}
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	7.1×10^{16}
CdI_4^{2-}	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	2.0×10^6
HgCl_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	1.7×10^{16}
HgI_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	2.0×10^{30}
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	2.5×10^{41}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	5.0×10^{31}
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.9×10^9



Compuestos de coordinación

Relación entre K_f y K_{ps}

El efecto de la formación del ion complejo por lo general es *incrementar* la solubilidad de una sustancia

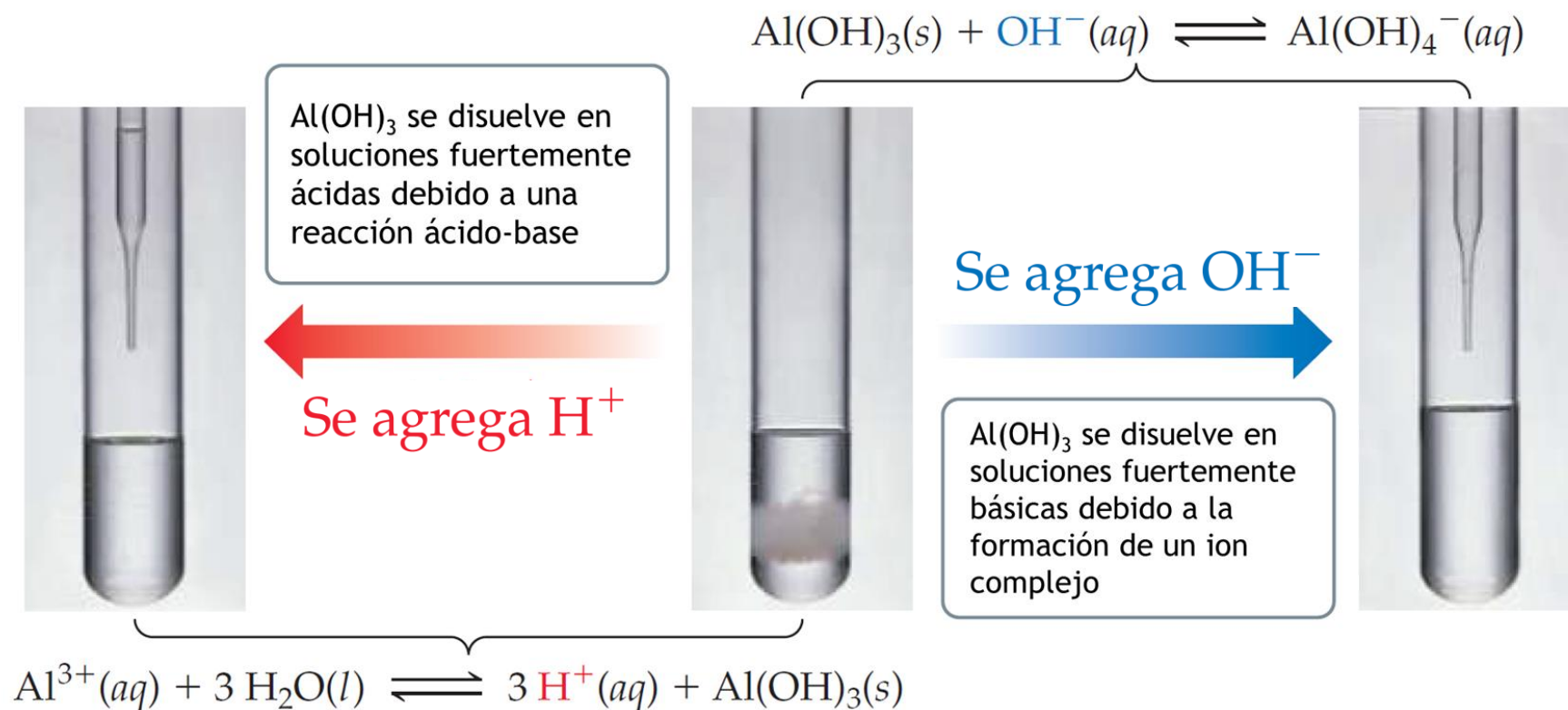




Compuestos de coordinación

Anfoterismo

Algunos óxidos metálicos e hidróxidos que son relativamente insolubles en agua se disuelven en disoluciones fuertemente ácidas y fuertemente básicas.



Estas sustancias, llamadas **óxidos anfotéricos** e **hidróxidos anfotéricos**, son solubles en ácidos y bases fuertes porque ellos mismos son capaces de comportarse como un ácido o como una base. Ejemplos de sustancias anfotéricas incluyen a los óxidos e hidróxidos de Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ y Sn²⁺.