

TEMA 4

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

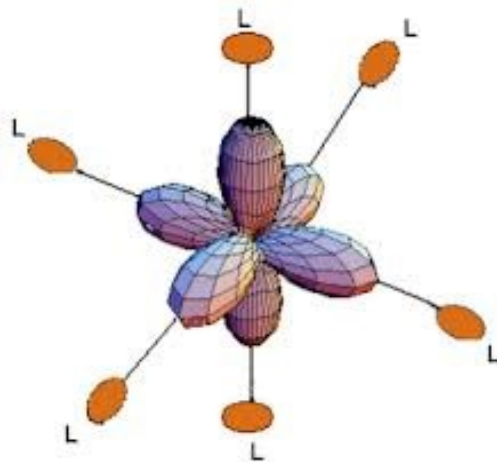


Universidad
Europea

Dr. Mercedes Alonso

Definición:

Es el compuesto en el cual uno o más grupos coordinados o **ligandos** están unidos a un elemento **central metálico*** por enlaces de coordinación.



Metal o catión metálico

+

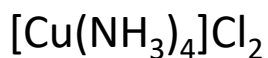
Ligando (neutro o anión)



Complejo de coordinación

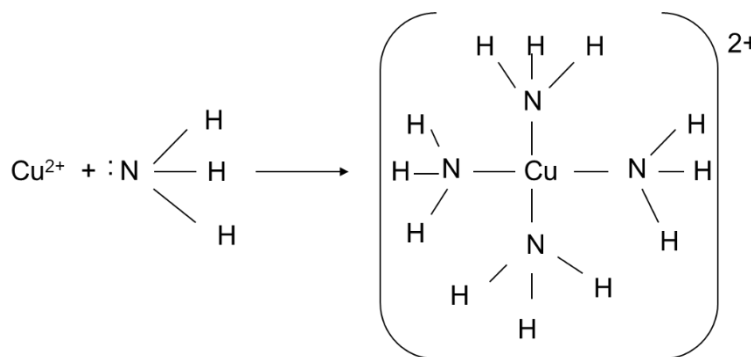
**Enlace por el cual un par de electrones es aportado por el ligando y es aceptado por un orbital libre del átomo central.*

Los **compuestos de coordinación** o **complejos** contienen átomos o iones metálicos centrales unidos a varios aniones o moléculas neutras circundantes, conocidos como **ligandos**. En ocasiones, de esta unión surge una especie cargada (**ion complejo**), que podrá neutralizarse mediante **contraiones**.



- ✓ Ion complejo: Metal (Cu^{2+}) + Ligandos: 4 NH_3
- ✓ Contraiones: 2 Cl^-

Cu^{2+} y las moléculas de NH_3 forman un **ion complejo**. El ion complejo se escribe entre corchetes. Los iones Cl^- no forman parte del ion complejo, pero se unen a él por fuerzas de tipo iónico. Sí forman parte, no obstante, del **compuesto de coordinación**.



Alfred Werner
Nobel Prize in Chemistry in 1913
Werner's coordination theory

La mayor parte de los metales que hay en los compuestos de coordinación son metales de transición.

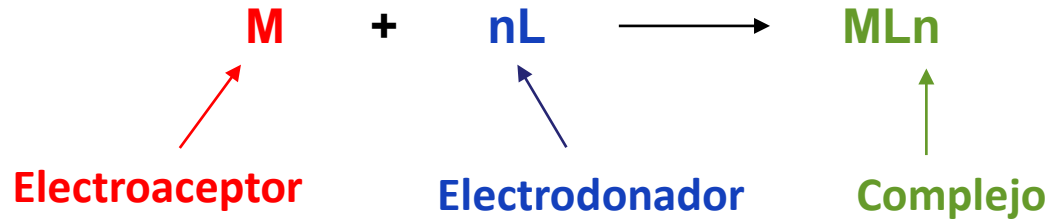
2. ENLACE METAL-LIGANDO

- **Átomo central:** Estado neutro o cargado. Suele ser un elemento del *bloque d*. Tiene orbitales libres donde alojar pares de electrones. Acepta pares de electrones comportándose como un **Ácido de Lewis**.
- **Ligandos:** se coordinan al metal, formando la **esfera de coordinación** del complejo. Pueden ser iones negativos (monoatómicos, poliatómicos) o moléculas neutras polares. Presentan pares de electrones sin compartir, que aportan al enlace. Se comportan como **Bases de Lewis**.



TEORIA DE ENLACE DE VALENCIA

ENLACE COVALENTE COORDINADO (ENLACE DATIVO)



Enlace covalente dativo (entre los extremos de iónico y covalente)

Un **complejo** es una especie química distinta, con propiedades físicas y químicas propias y **diferentes al ion metálico y a los ligandos que lo componen**. La formación de un complejo también puede cambiar drásticamente otras propiedades de los iones metálicos, como la facilidad de oxidación o de reducción.

P. ej., Ag^+ se reduce fácilmente en agua a $\text{Ag}(\text{s})$. En cambio $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ no se reduce fácilmente porque el ion plata se compleja con el CN^- y esto lo estabiliza en el estado de oxidación de +1.

3. LIGANDOS

- ✓ En principio, cualquier **molécula o ión con un par de electrones no compartidos** puede donarlos a un ión metálico formando un **enlace coordinado**.
- ✓ En la práctica, el ligando contiene generalmente un átomo de uno de los elementos más electronegativos (C, N, O, S, F, Cl, Br, I).
- ✓ El átomo del ligando que se une directamente al átomo metálico se llama **átomo donador**.
- ✓ **Ligandos** más frecuentes: **NH₃, H₂O, Cl⁻, OH⁻**

Clasificación de los ligandos en función del número de pares de electrones donados (átomos donadores):

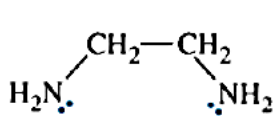
- **Monodentado:** proporcionan un par de electrones, tienen un solo átomo donador Ej. NH₃.
- **Bidentado:** proporcionan dos pares de electrones, tienen dos átomos donadores Ej. Etilendiamina.
- **Polidentado:** en general, cualquier ligando que suministre más de un par de electrones Ej. EDTA.

LIGANDOS MONODENTADOS:

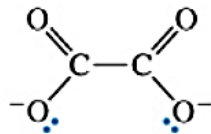
| | |
|---------------------|--|
| Amoniaco | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| Monóxido de carbono | $:\text{C}\equiv\text{O}:$ |
| Ion cloruro | $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ |
| Ion cianuro | $[:\text{C}\equiv\text{N}:]^-$ |
| Ion tiocianato | $[:\ddot{\text{S}}-\text{C}\equiv\text{N}:]^-$ |
| Agua | $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ |

| LIGANDOS NEUTROS | | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|------------|
| H ₂ O | Acuo | CO | Carbonil | | |
| NH ₃ | Amino | NO | Nitrosil | | |
| LIGANDOS ANIONICOS | | | | | |
| F ⁻ | Fluoro | O ²⁻ | Oxo | S ₂ O ₃ ²⁻ | Tiosulfato |
| Cl ⁻ | Cloro | OH ⁻ | Hidroxo | CO ₃ ²⁻ | Carbonato |
| Br ⁻ | Bromo | NO ₃ ⁻ | Nitrato | SO ₃ ²⁻ | Sulfito |
| I ⁻ | Yodo | ClO ₃ ⁻ | Clorato | SO ₄ ²⁻ | Sulfato |
| LIGANDOS ANIONICOS (AMBIDENTADOS) | | | | | |
| -NO ₂ ⁻ | Nitrito-N Nitro | -SCN ⁻ | Tiocianato-S | -CN ⁻ | Ciano |
| -ONO ⁻ | Nitrito-O | -NSC ⁻ | Tiocianato-N Isotiocianato | -NC ⁻ | Isociano |

LIGANDOS BIDENTADOS:



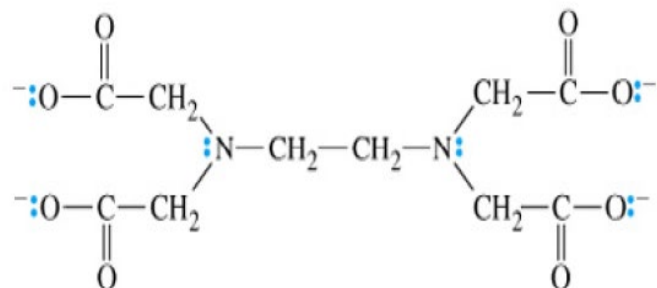
Etilendiamina (en)



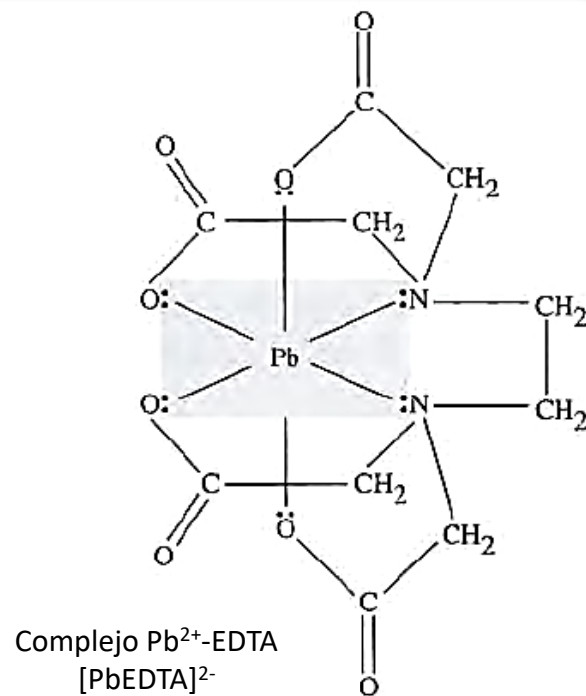
Ion oxalato (ox)

LIGANDOS POLIDENTADOS:

Ión etilendiaminatetraacetato (EDTA⁴⁻)
(6 átomos donadores)

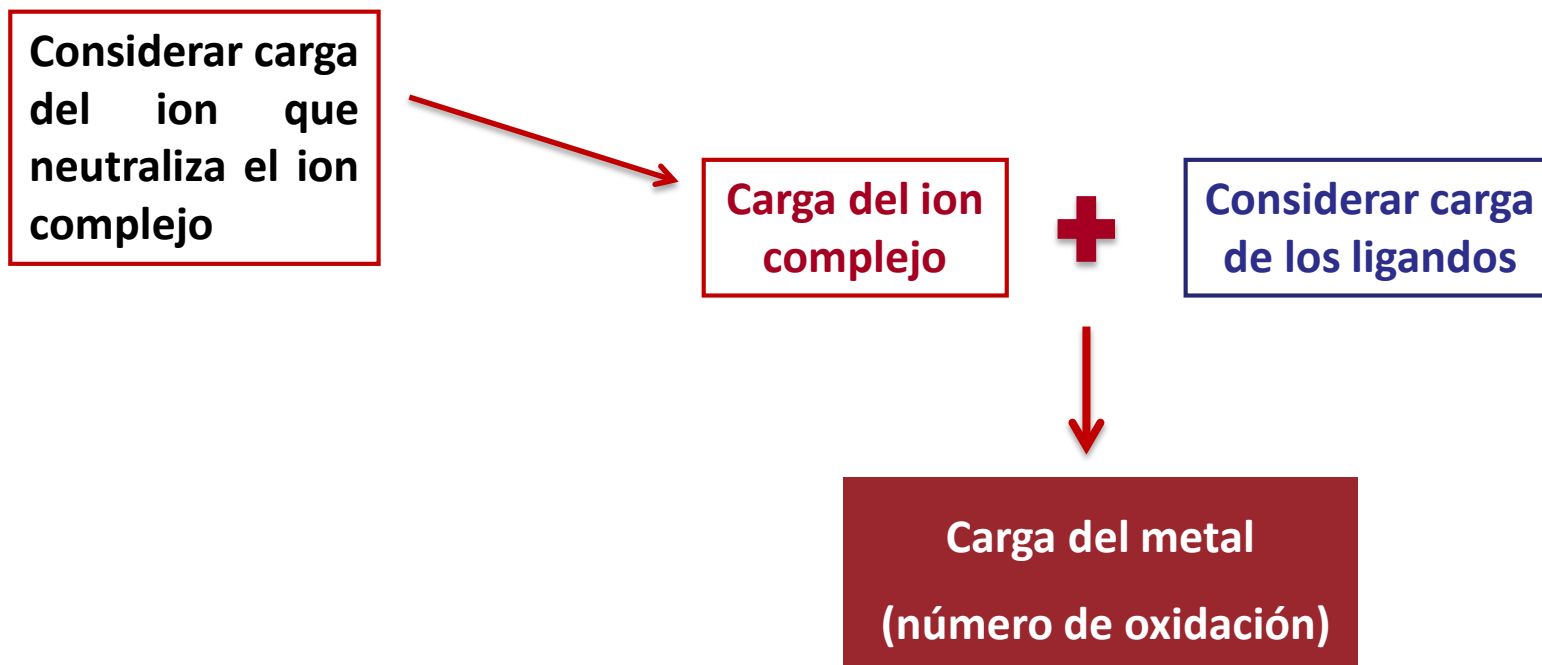


Los ligandos bidentados y polidentados se conocen como **agentes quelantes** por su capacidad para sujetar al átomo central como una pinza (del griego kele, pinza), formando así complejos muy estables. Esta propiedad tiene aplicación, por ejemplo, en el tratamiento del envenenamiento por metales.



4. CARGA DEL COMPLEJO. NÚMERO DE OXIDACIÓN DE LOS METALES EN LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.

- ✓ La **carga de un complejo** es la suma de las cargas del metal central y de los ligandos que lo rodean.
- ✓ Cuando un complejo está cargado (**ion complejo**), es neutralizado con **contraiones**.

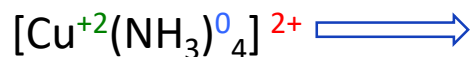




En el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ podemos deducir la carga del complejo si reconocemos en primer término que SO_4 representa el ión sulfato y tiene por tanto una carga de 2^- .



Puesto que el compuesto es neutro, el ión complejo debe tener una carga de 2^+ .



Podemos usar entonces la carga del ión complejo para deducir el número de oxidación del cobre. Puesto que los ligandos NH_3 son neutros, el número de oxidación del cobre debe ser $+2$.

EJERCICIO: Especifica el número de oxidación del átomo metálico central en los siguientes complejos: a) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$; b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$; c) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

5. NÚMERO DE COORDINACIÓN

El número de coordinación es el **número de enlaces formados por el metal central**.

- ✓ Los números de coordinación más corrientes son 4 y 6. El número 2 queda restringido a Ag^+ , Au^+ , Cu^+ .
- ✓ Los números de coordinación impares son raros.
- ✓ Pocos iones metálicos muestran sólo un número de coordinación en sus iones complejos (Co^{3+} siempre n.c. = 6).
- ✓ El número de coordinación está influido por el tamaño relativo del ión metálico y de los ligandos que lo rodean.



EJERCICIO: Indica el número de oxidación y el número de coordinación del ion metálico central en los iones complejos: a) $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$; b) $[\text{Fe}(\text{en})(\text{ox})\text{Cl}_2]^-$.

6. NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN



1. Para nombrar las sales, se escribe primero el nombre del anión y luego el nombre del catión. Así, en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ se nombra primero el Cl^- y después el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

2. Dentro de un ion o molécula complejos, los **ligandos** se nombran **antes** que el **metal**. Los **ligandos** se enuncian en **orden alfabético**, independientemente de la carga del ligando. Los prefijos que indican el número de ligandos no se consideran como parte del nombre del ligando para determinar el orden alfabético. Por tanto, en el ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ designamos primero los ligandos de amoniacos, después el cloruro y luego el metal: *pentaaminoclorocobalto (III)*. **No obstante, al escribir la fórmula el metal se pone en primer término.**

3. Los nombres de los **ligandos aniónicos** terminan en la letra **o**, mientras que los **neutros** llevan ordinariamente el **nombre de la molécula**. Se dan nombres especiales al H_2O (*acu*o), CO (*carbonil*) y al NH_3 (*amino*).

4. Se emplea un prefijo griego (por ejemplo, di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-) para indicar el número de cada tipo de ligando cuando hay más de uno. Si el nombre del ligando mismo contiene un prefijo griego, como mono-, di- o tri-, el nombre del ligando se encierra entre paréntesis y se utilizan prefijos alternos (bis-, tris-, tetrakis -, pentakis- y hexakis-). Ej. ligando *Etilendiamino*, si están presentes dos ligandos: **bis**(*etilendiamino*).

5. Si el complejo es un **anión**, el nombre termina en **-ato**. Ej. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ion *hexacianoferrato (II)*.

6. El **número de oxidación** del **metal** se indica entre **paréntesis** en **números romanos**, a continuación del nombre del metal.

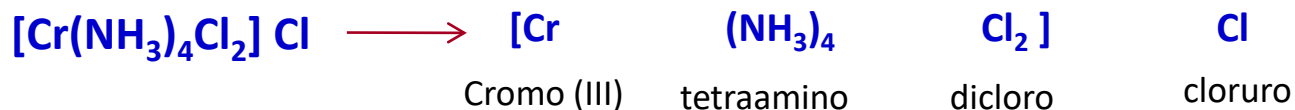
Nombres de ligandos comunes en compuestos de coordinación:

| Ligando | Nombre del ligando en el compuesto de coordinación |
|---------------------------|--|
| Azida, N_3^- | Azido |
| Bromuro, Br^- | Bromo |
| Cloruro, Cl^- | Cloro |
| Cianuro, CN^- | Ciano |
| Hidroxilo, OH^- | Hidroxo |
| Óxido, O^{2-} | Oxo |
| Carbonato, CO_3^{2-} | Carbonato |
| Nitrito, NO_2^- | Nitro |
| Oxalato, $C_2O_4^{2-}$ | Oxalato |
| Amoníaco, NH_3 | Amino |
| Monóxido de carbono, CO | Carbonil |
| Agua, H_2O | Acuo |
| Etilendiamina (en) | Etilendiamino |
| Etilendiaminotetraacetato | Etilendiaminotetraacetato |
| Piridina, C_5H_5N | Piridino |

Nombres de los aniones que contienen átomos metálicos:

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

EJEMPLOS:



Cloruro de tetraaminodiclorocromo (III)



sulfato de tetraaminodicloroplatino (IV)



nitrate de tetraacuodibromocobalto (III)



cloruro de tetraacuaminohidroxicromo (III)



triaminotribromohierro (III)



nitrosilpentabromoplatinato (II) de sodio



diacuotetracloroferrato (III) de potasio



tetraiodomercuriato (II) de plata

EJERCICIO: Nombrar los siguientes compuestos de coordinación: a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]\text{Cl}_2$; b) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$; c) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; d) $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]\text{NO}_3$; e) $(\text{NH}_4)_2[\text{CuBr}_4]$; f) $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\text{Br}_2$.

REGLAS DE FORMULACIÓN:

1. Primero se coloca el átomo central (el catión).
2. Luego se colocan los ligandos aniónicos, en orden alfabético según el átomo donador, y a continuación los ligandos neutros, de nuevo en orden alfabético.
3. Ligandos poliatómicos deben colocarse entre paréntesis, aunque se trate de su abreviación.
4. En caso de ser un ion, el complejo ion debe colocarse entre corchetes.

EJERCICIO: Formula el tetracianocuprato (II) de potasio, cloruro de tetraacuodiclorocromo (III) y perclorato de bis(etilendiamino)difluorocobalto (III).

7. ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.

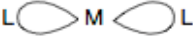
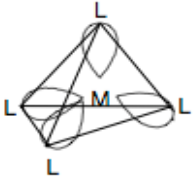
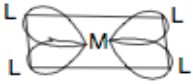
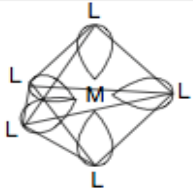
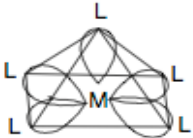
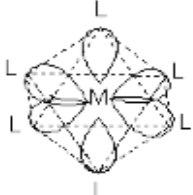
Depende del *número de coordinación*, *tamaño* de los *ligandos* e *hibridación* del *átomo metálico central*.

| Número de coordinación | Estructura | Ejemplo |
|------------------------|------------------|---------------------------------|
| 2 | Lineal | $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ |
| 4 | Tetraédrica | $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ |
| | Plano – cuadrada | $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ |
| 6 | Octaédrica | $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ |

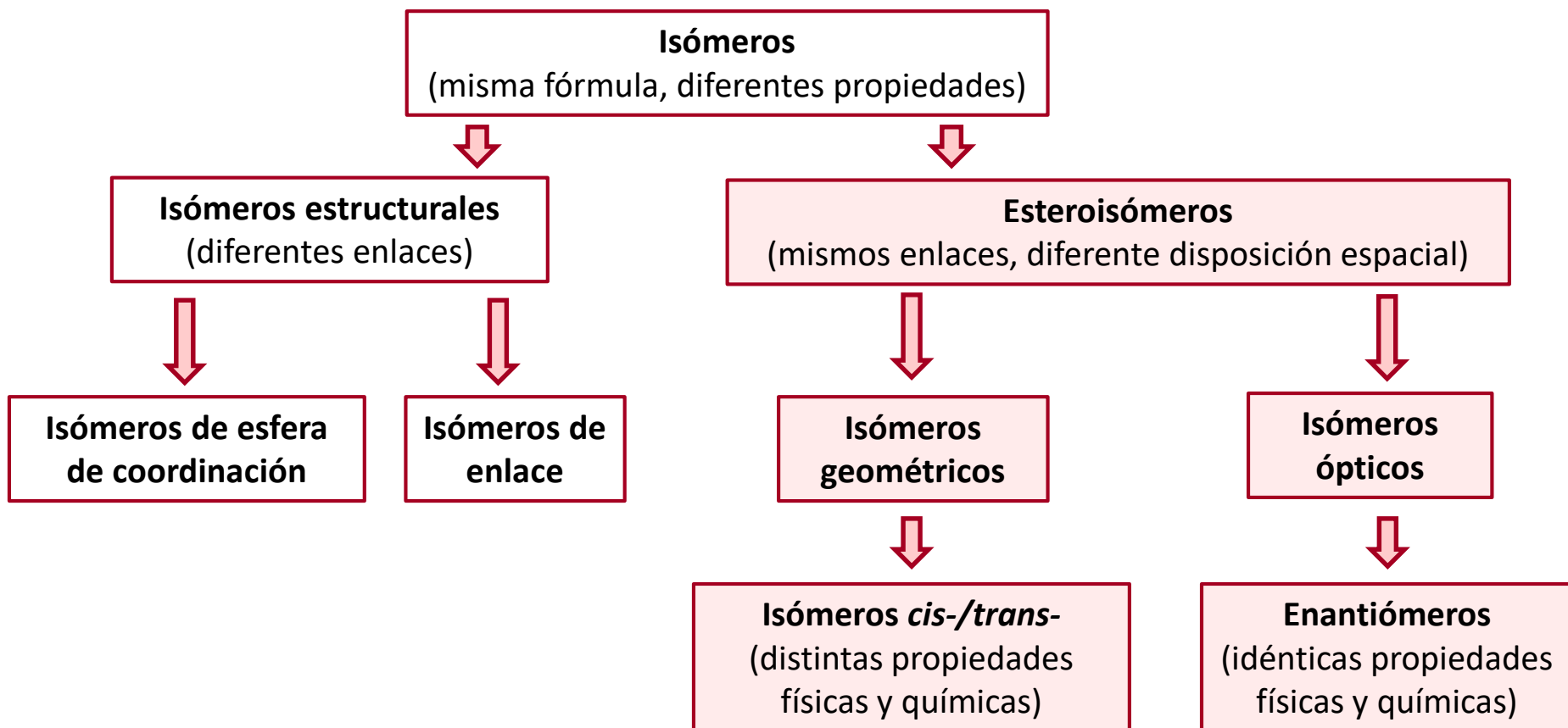
POSIBILIDAD DE ISOMERÍA

Geometría plano-cuadrada: iones metálicos con una **configuración electrónica d^8** . Común entre los iones de los metales más pesados, como Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} , Ir^+ y Au^{3+} .

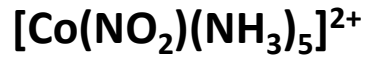
La geometría **plano cuadrada** y **octaédrica** tiene posibilidad de **isomería cis-trans**.

| Indice Coordinación | Geometría | Hibridación | Ejemplos |
|---------------------|---|-------------------------------------|--|
| 2 |  | LINEAL sp | $[Ag(NH_3)_2]^+$ $[Cu(CN)_2]^-$ |
| 4 |  | TETRAEDRICA sp^3 | $[Zn(CN)_4]^{2-}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ |
| 4 |  | PLANO CUADRADA dsp^2 o sp^2d | $[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ $[PtCl_2(NH_3)_2]$ |
| 5 |  | BIPIRAMIDE TRIGONAL dsp^3 | $[Fe(CO)_5]^{3+}$ $[CuCl_5]^{3-}$ |
| 5 |  | PIRAMIDAL CUADRADA d^2sp^2 | $[Ni(CN)_5]^{3-}$ $[MnCl_5]^{3-}$ |
| 6 |  | OCTAEDRICA d^2sp^3 o sp^3d^2 | $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ |

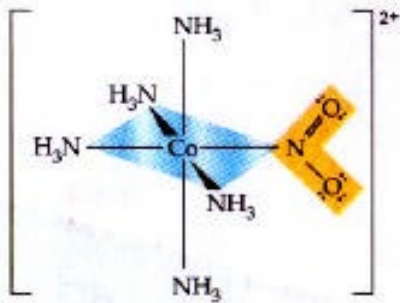
Cuando dos o más compuestos tienen la misma composición pero diferente disposición de sus átomos, los llamamos **isómeros**. La isomería es un rasgo característico de los compuestos de coordinación. Aunque los isómeros están formados por la misma composición de átomos, difieren en una o más propiedades físicas, como color, solubilidad...etc...



ISOMEROS de ENLACE

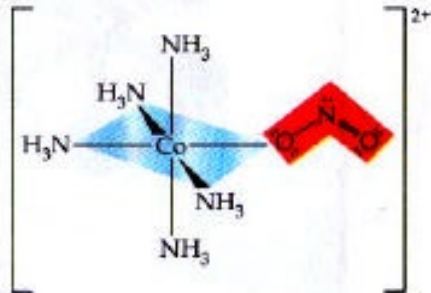


2 formas posibles:



El ligando NO se coordina por el N: NO₂⁻ (nitro).

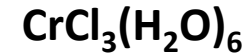
Color amarillo.



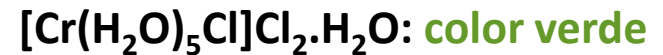
El ligando NO se coordina por el O: ONO⁻ (nitrito-O).

Color rojo.

ISOMEROS de Esfera de Coordinación



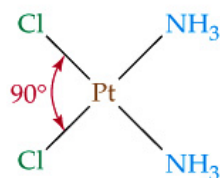
3 formas posibles:



ISOMEROS GEOMÉTRICOS: no pueden convertirse el uno en el otro sin romper el enlace químico.

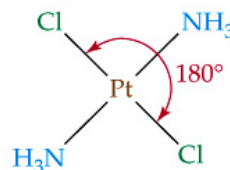


Complejos Plano-Cuadrados: MX_2L_2 : $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



Isómero CIS

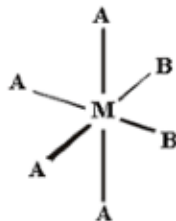
Los ligandos idénticos están lo más próximos posible.



Isómero TRANS

Los ligandos idénticos están lo más separados posible

Complejos Octaédricos: MX_2L_4 : $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



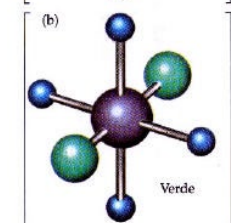
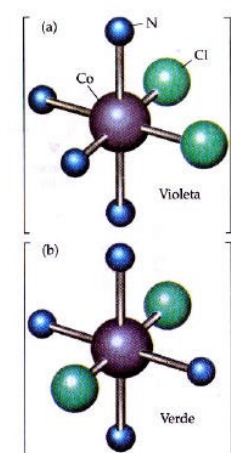
Isómero CIS

$Cis-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



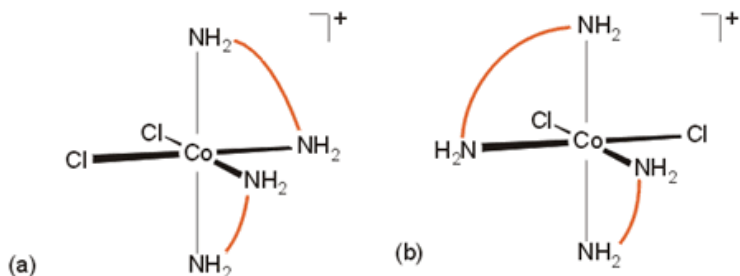
Isómero TRANS

$Trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



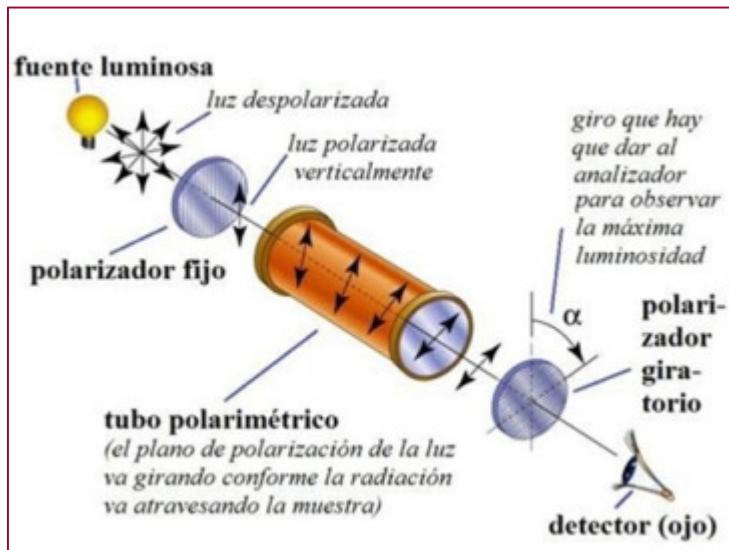
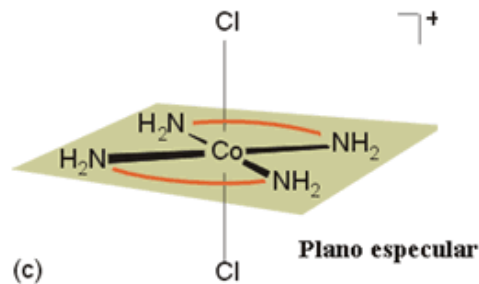
ISÓMEROS ÓPTICOS:

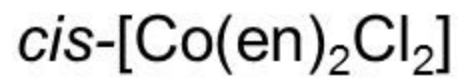
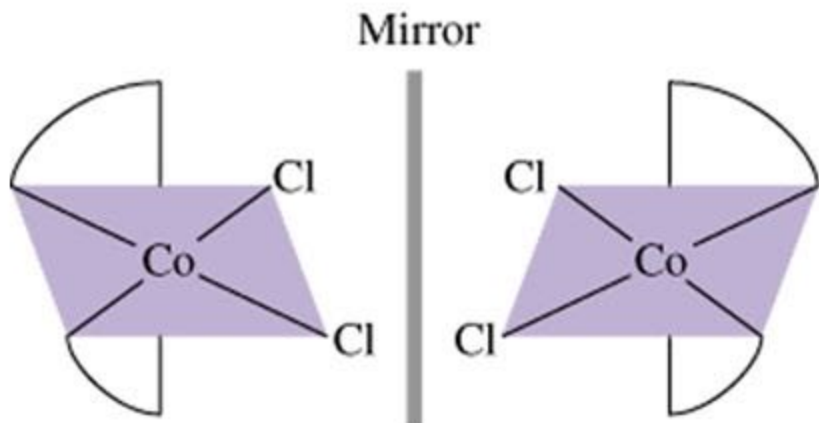
- Imágenes especulares que no pueden superponerse mutuamente: **enantiómeros**.
 - Las moléculas o iones que tienen enantiómeros se dice que son **quirales**.
 - Las propiedades físicas y químicas de los enantiómeros solo difieren si se encuentran en un ambiente quiral Ej. Enzima quiral.
 - Los isómeros ópticos se distinguen uno de otro por su interacción con la luz polarizada en un plano.
 - Cantidades iguales de isómeros, se dice que es una mezcla **racémica**.
- ✓ **ISÓMEROS CIS DE COMPLEJOS OCTAÉDRICOS $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$** : cuando su imagen especular no es superponible consigo mismo, **se trata de enantiómeros**.



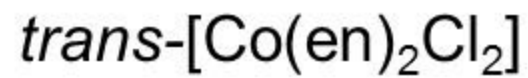
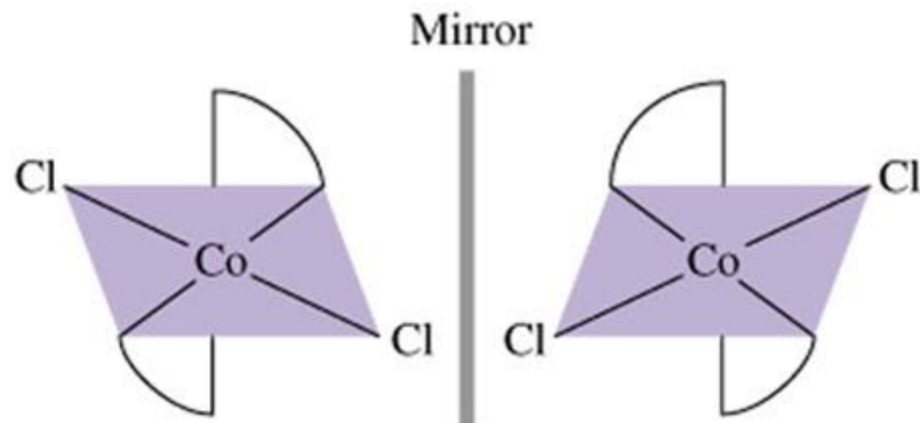
Los **enantiómeros** tienen propiedades idénticas en ambientes simétricos (color, punto fusión, solubilidad....) pero diferentes propiedades en ambientes asimétricos (sabor, toxicidad...). Son ópticamente activos ya que pueden rotar el plano de luz polarizada.

- ✓ **ISÓMEROS TRANS DE COMPLEJOS OCTAÉDRICOS $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$** : tienen un plano de simetría, por tanto, ambas imágenes especulares son idénticas (superponibles) y no son ópticamente activas.





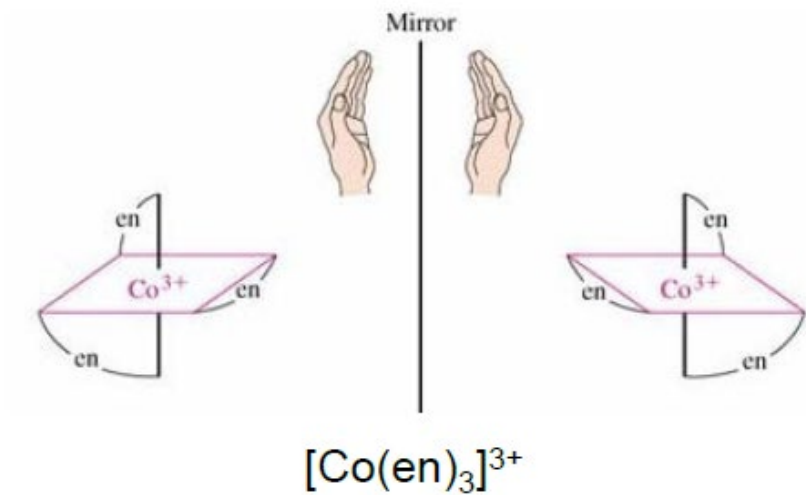
Isómeros ópticos
QUIRAL



NO Isómeros ópticos
AQUIRAL

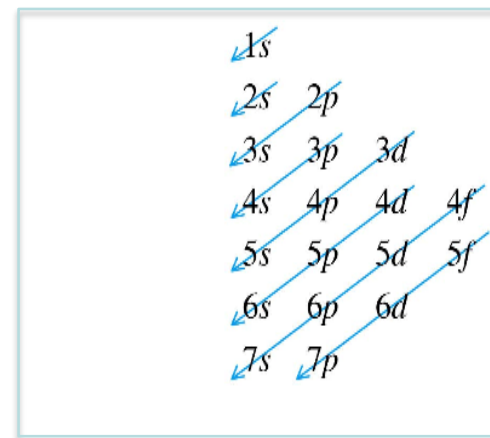
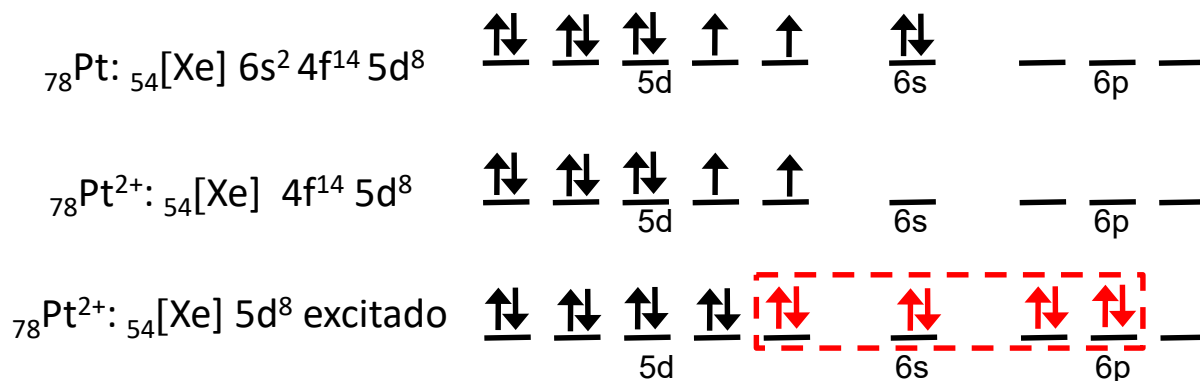


Otro ejemplo enantiómeros ópticos:

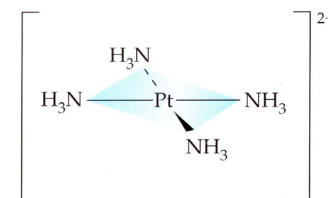


8. ESTRUCTURA: TEV. HIBRIDIZACIÓN DEL ÁTOMO CENTRAL

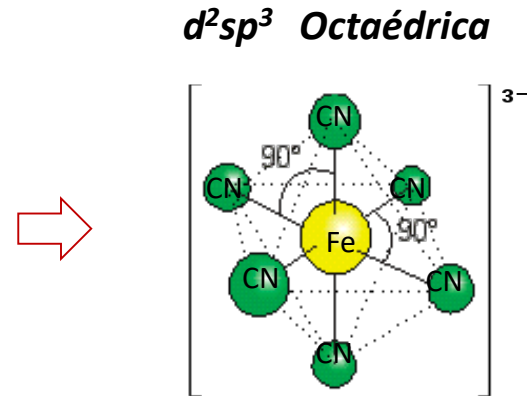
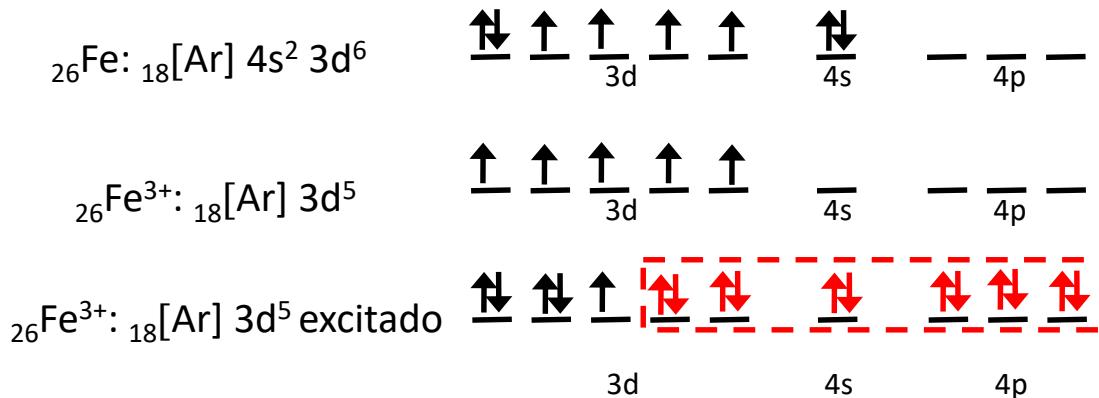
Los pares de electrones donados por los ligandos entran en orbitales híbridos del metal central. El número de orbitales híbridos ocupados por electrones de los ligandos coincide con el número de coordinación.



dsp² plano cuadrada



[Fe(CN)₆]³⁻

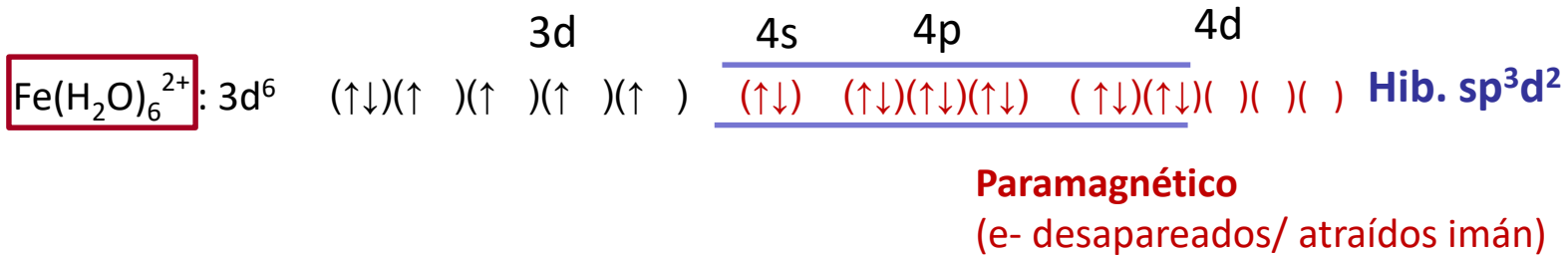
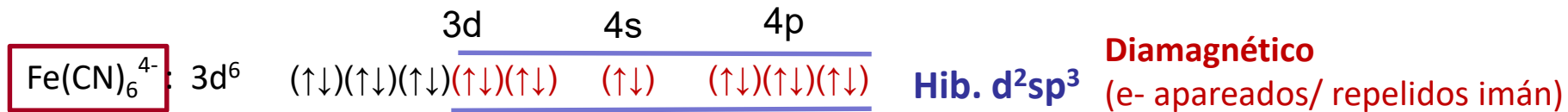


| Metal | Ion | Ion complejo | Diagrama orbital | | | HIBRIDACIÓN |
|------------------|------------------|---|-----------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------|
| | | | 3d | 4s | 4p | |
| Cu ⁺ | 3d ¹⁰ | * Cu(NH ₃) ₂ ⁺ | (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) | (↑↓) () () | sp | |
| Zn ²⁺ | 3d ¹⁰ | * Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ | (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) | (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) | sp ³ | |
| Ni ²⁺ | 3d ⁸ | * Ni(CN) ₄ ²⁻ | (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) () () | (↑↓) () () | dsp ² | |
| Cr ³⁺ | 3d ³ | ◇ Cr(NH ₃) ₆ ³⁺ | (↑) (↑) (↑) () () () | (↑↓) (↑↓) () | d ² sp ³ | |

* Diamagnéticos; ◇ paramagnético

| Hibridación | Geometría |
|--------------------------------|-----------------------|
| sp | Lineal |
| sp ² | Triangular |
| sp ³ | Tetraédrica |
| sp ² d | Cuadrada |
| sp ² d ² | Bipirámide triangular |
| sp ³ d | Pirámide cuadrada |
| sp ³ d ² | Octaédrica |
| sp ³ d ³ | Bipirámide pentagonal |
| sp ³ d ⁴ | Dodecaédrica |

Esta teoría explica de forma notable el **comportamiento magnético** de los compuestos de coordinación, pero no puede explicar otras propiedades como por ejemplo **el color**, o por qué el cianuro y el agua forman **complejos diferentes** con el Fe^{2+} .

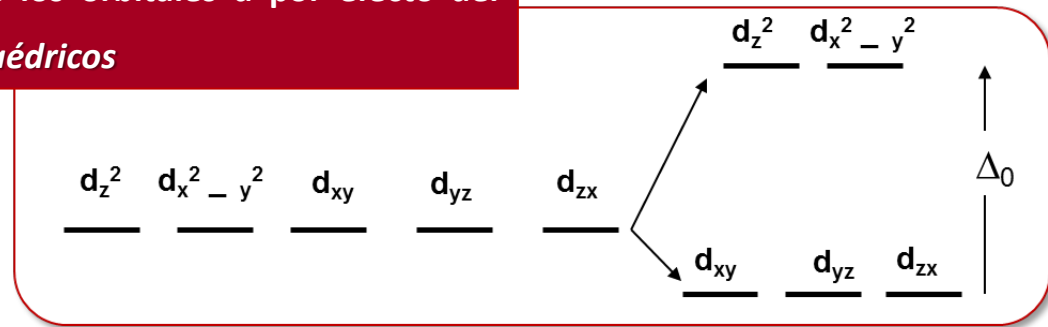


Ambas estructuras corresponden a una hibridación d^2sp^3 , de complejo octaédrico.

9. TEORIA DE CAMPO CRISTALINO: MAGNETISMO Y COLOR

Proporciona poca información sobre el enlace metal-ligando pero explica las **propiedades magnéticas** y **el color**. Interpreta el enlace existente entre los ligandos y el ion metálico central como una **interacción de tipo electrostático**. Según esta aproximación, el único efecto de los ligandos es crear un **campo electrostático** alrededor de **los orbitales d del ion central**. Este campo cambia las energías relativas de los diferentes orbitales d, que quedan divididos en dos grupos de energías diferentes

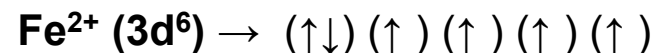
Desdoblamiento de la energía de los orbitales d por efecto del campo cristalino en *complejos octaédricos*



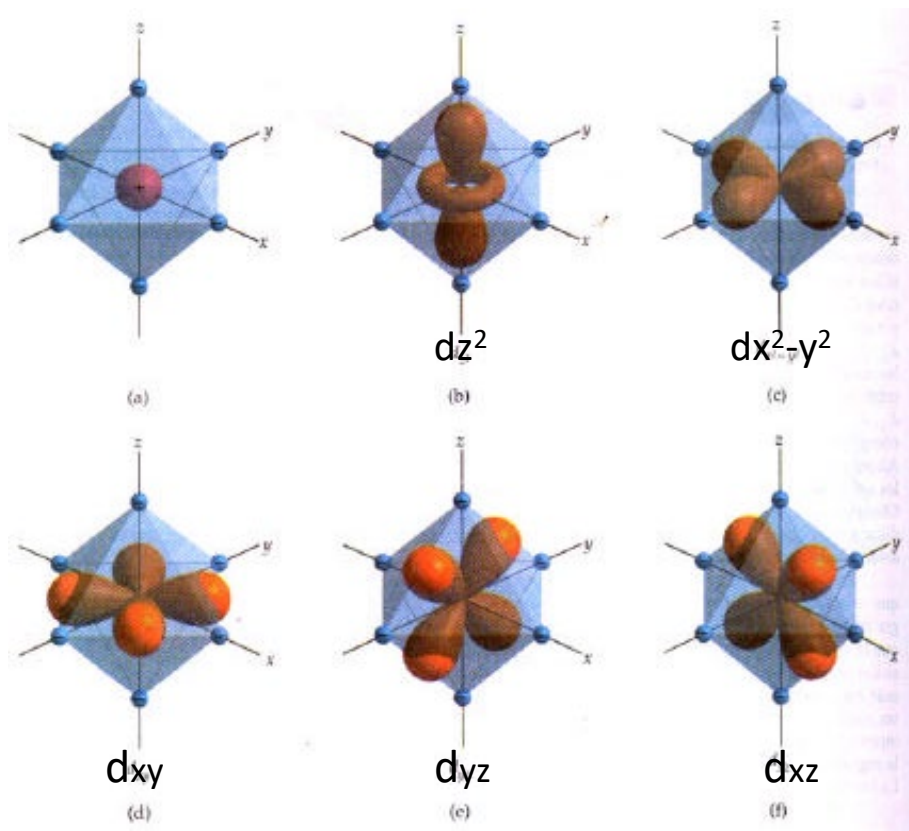
La diferencia de energía entre dos conjuntos de orbitales d de un átomo metálico en presencia de ligandos se conoce como **desdoblamiento del campo cristalino (Δ_0)**. Esta magnitud **depende del metal** y de la **naturaleza de los ligandos** e influye en el **color** y en las propiedades **magnéticas** de los iones complejos.

COMPLEJOS OCTAÉDRICOS DEL Fe^{2+}

Regla de Hund

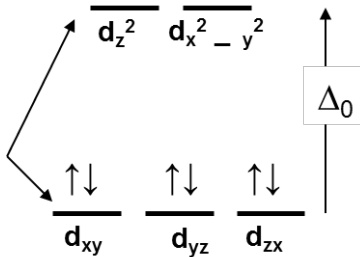


El orden de llenado de subniveles es aquel en el que hay el máximo número de orbitales semillenos.



En un entorno octaédrico, los seis ligandos se aproximan a lo largo de los ejes x, y, y z. Los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} tienen los lóbulos orientados a lo largo de los ejes x, y y z, por lo que se van a encontrar más perturbados que el resto cuyos lóbulos se encuentran orientados entre los ejes. Por tanto, los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} se encontrarán más altos en energía y más inestables.

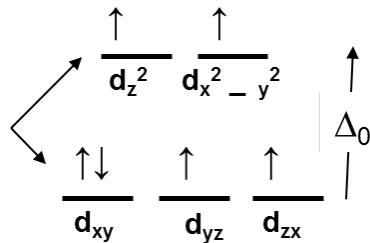
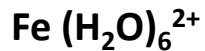
■ MAGNETISMO EN COMPUESTOS OCTAÉDRICOS:



diamagnético

COMPLEJO DE BAJO ESPÍN

Contiene el menor número de electrones desapareados. Se produce cuando hay una gran diferencia de energía entre las dos series de orbitales d del ion metálico. Los electrones se aparean en los orbitales de energía más baja.

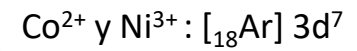
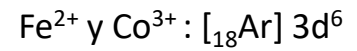
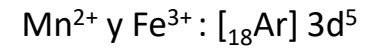
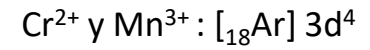
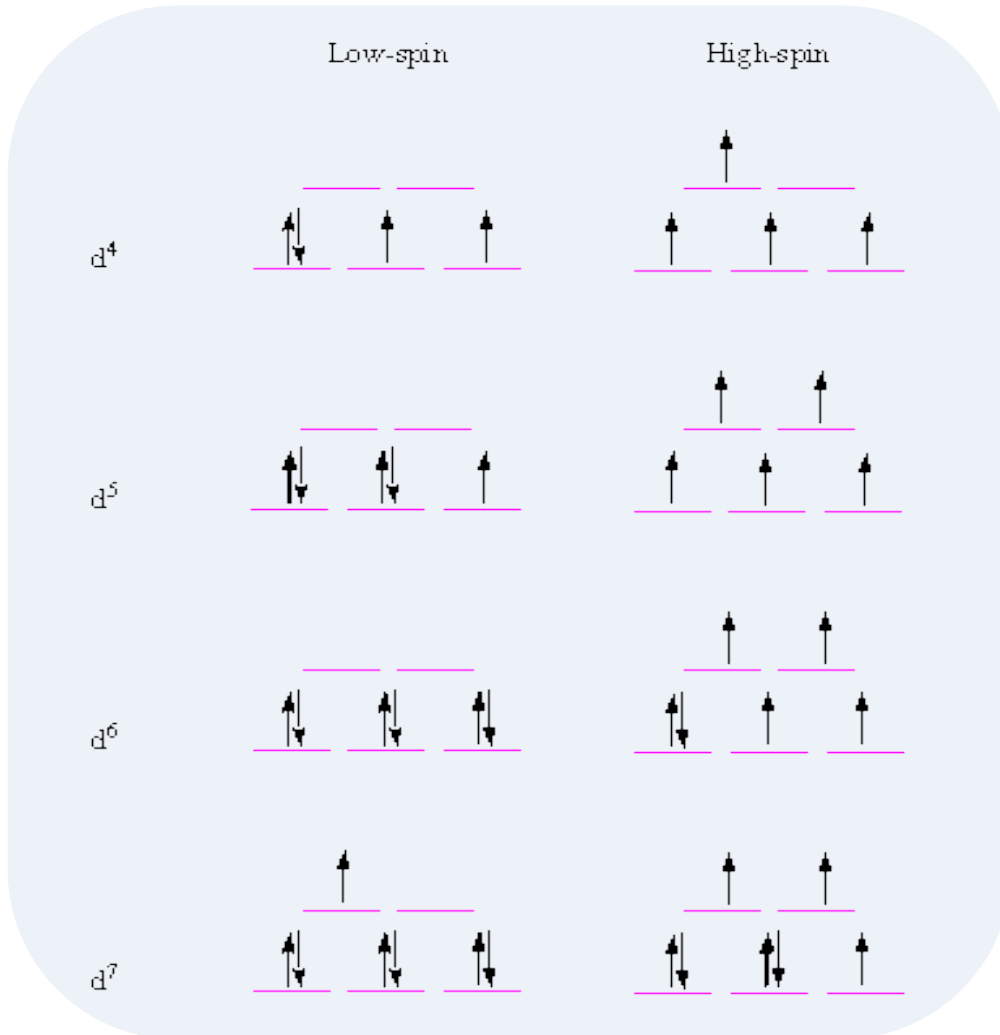


paramagnético

COMPLEJO DE ALTO ESPÍN

Contiene el mayor número de electrones desapareados. Se producen cuando la diferencia de energía entre las dos series de orbitales d es pequeña. Los electrones se distribuyen como lo harían en el ion aislado, siguiendo la regla de Hund.

La posibilidad de formar **complejos de alto o bajo espín** es propia de los iones de los metales de transición que tienen **entre 4 y 7 electrones d**, tales como:

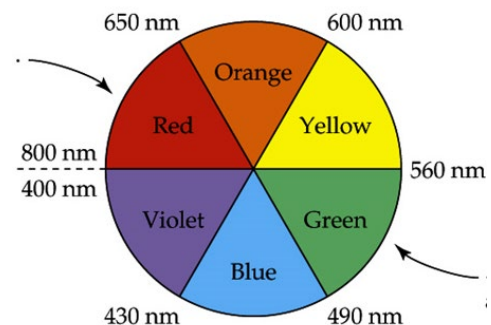


■ COLOR EN COMPUESTOS OCTAÉDRICOS:

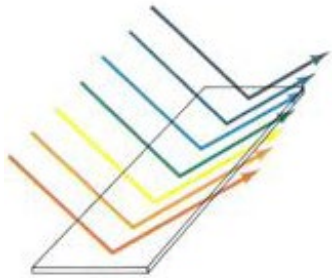
El valor de Δ_0 equivale a una longitud de onda del espectro visible. Absorbiendo luz visible, un electrón puede saltar desde el grupo de orbitales d de baja energía al grupo de alta energía. Este hecho cambia el conjunto de longitudes de onda de la luz reflejada o transmitida, y define el color que nosotros vemos.

¿Por qué vemos los colores?

- Un compuesto absorbe radiación visible cuando esa radiación posee la energía que se necesita para llevar un electrón de su estado basal, o de baja energía, a su estado excitado.
- Cuando una muestra absorbe luz visible, el color que percibimos es la suma de colores restantes que son reflejados o transmitidos por un objeto y que llegan a nuestros ojos.
- **Un objeto tiene color por dos razones:**
 - 1.-Refleja o transmite la luz de ese color.
 - 2.-Absorbe la luz del color complementario.



Cuando una sustancia absorbe luz, lo que vemos es la suma de los colores correspondientes a las radiaciones no absorbidas que alcanzan a nuestros ojos.



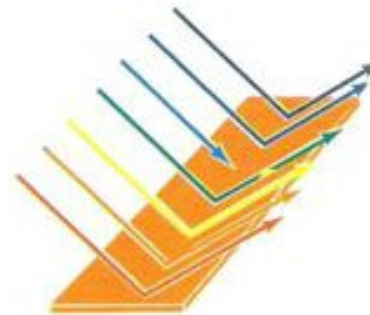
Si una sustancia no absorbe ninguna radiación de la luz visible, las reflejará todas y percibiremos color blanco o que la sustancia es incolora.



Si absorbe todas las radiaciones, ninguna llegará a nuestros ojos y percibiremos que la sustancia es de color negro.



Se absorben todas las radiaciones excepto la correspondiente al color naranja, el objeto se verá de ese color.



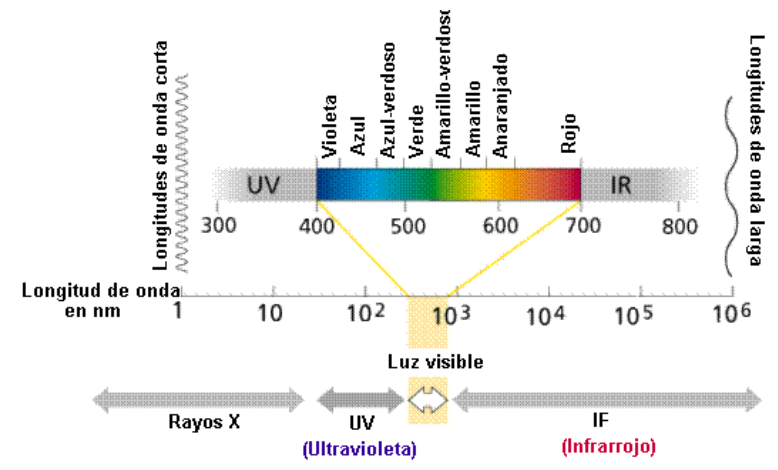
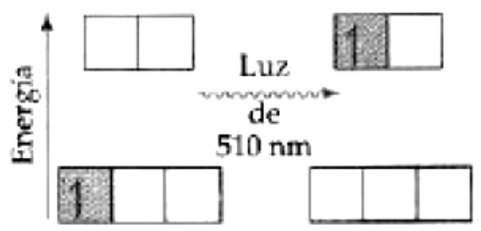
Cuando el objeto refleja todas las radiaciones excepto la azul, el objeto se verá de color naranja.

Se dice entonces que el azul y el naranja son *COLORES COMPLEMENTARIOS*

$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ absorbe luz de 510 nm y tiene un color púrpura intenso. El color púrpura que observamos al mirar una disolución de este compuesto es lo que queda cuando eliminamos el componente verde del espectro visible.



Absorbe en el verde (510 nm)



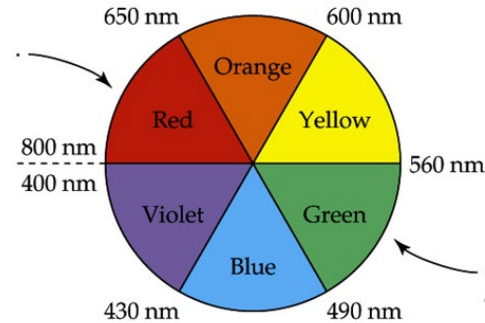
Para una longitud de onda de 510 nm,

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad \longrightarrow \quad \Delta E = 234 \text{ kJ/mol}$$

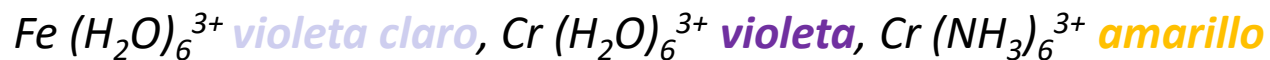
$$\nu = c / \lambda$$

Constante de Plank $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Velocidad de la luz $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

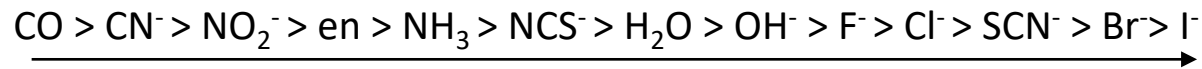


- ✓ Esta es la energía requerida para elevar el electrón 3d del nivel más bajo de energía al más alto.
- ✓ Δ_o vale 234 kJ/mol. Los dos grupos de orbitales d están separados por esta cantidad de energía.
- ✓ La magnitud de Δ_o determina la longitud de onda de la luz absorbida por un complejo, y de ahí, su color.
- ✓ Esta magnitud depende tanto del metal como de los ligandos. Para un mismo ligando, cabe esperar que el desdoblamiento sea mayor cuanto mayor sea el número de oxidación del ion central.



SERIE ESPECTROQUÍMICA

Los ligandos se ordenan según su capacidad para aumentar la diferencia de energía en orbitales d.



Absorción:
E mayor, λ menor

Δ_0 campo decreciente

Absorción:
E menor, λ mayor

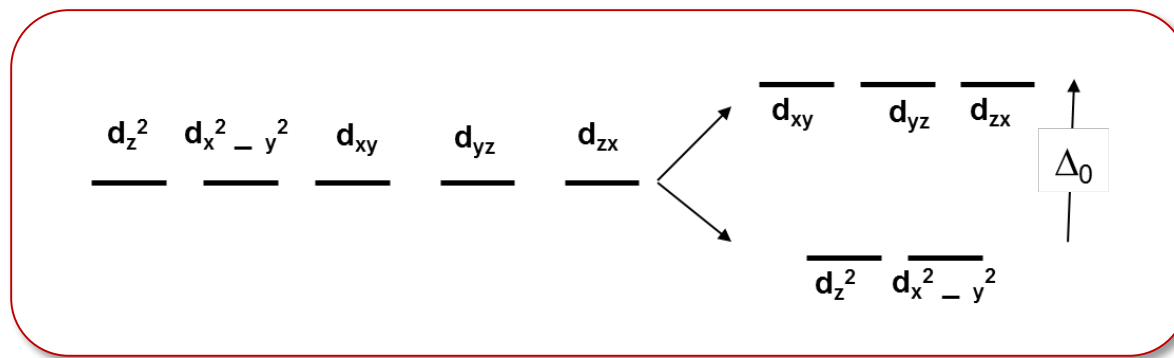


$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$



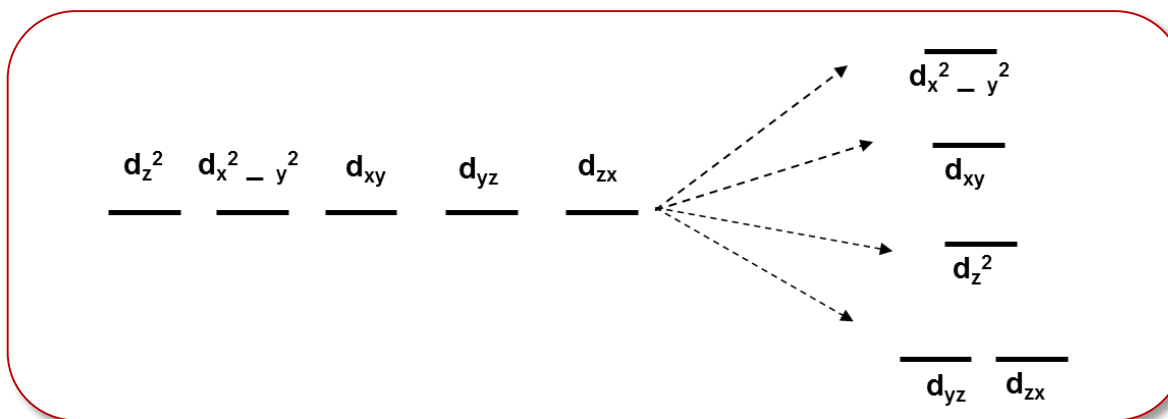
Color

Desdoblamiento de la energía de los orbitales d por efecto del campo cristalino en *complejos tetraédricos*



Los cuatro ligandos interactúan con el ion metálico central aproximándose a lo largo de los vértices de un tetraedro. En consecuencia, el desdoblamiento de los orbitales d del metal es precisamente el opuesto al que se produce en el caso octaédrico. Además, dado que hay sólo cuatro ligandos en vez de seis, el desdoblamiento del campo cristalino es mucho menor para los complejos tetraédricos. Por esta razón, todos los complejos tetraédricos son de **alto espín**.

Desdoblamiento de la energía de los orbitales d por efecto del campo cristalino en *complejos plano-cuadrados*



Se supone que el complejo plano cuadrado se forma al quitar dos ligandos en el eje vertical z del complejo octaédrico. Cabe esperar que el orbital $d_{x^2-y^2}$ sea el de mayor energía, seguido del d_{xy} . No es fácil determinar la posición relativa de los otros 3 orbitales.

Los complejos plano-cuadrado son característicos de los iones metálicos con una **configuración electrónica d^8** . Estos complejos son casi siempre de **bajo espín**; es decir, los ocho electrones d están apareados en cuanto a espín y forman un complejo diamagnético. Esta clase de disposición electrónica es particularmente común entre los iones de los metales más pesados, como Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ir^+ y Au^{3+} .

Los complejos de iones metálicos que poseen subcapas d totalmente vacías (Al^{3+} y Ti^{4+}) o completamente llenas (Zn^{2+}) son generalmente incoloros.

**$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $3d^{10}$, complejo tetraédrico incoloro
(la excitación al subnivel 4s requeriría luz UV)**

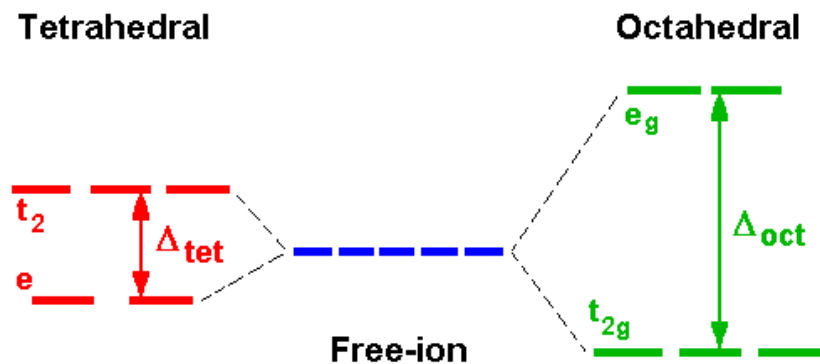
El modelo del campo cristalino proporciona una descripción adecuada y útil de los compuestos de coordinación, si bien no es una teoría del todo exacta. Por ejemplo, el modelo no puede explicar como ligandos que son solo ligeramente polares, como el CO, induzcan desdoblamiento del campo cristalino (es decir, que actúen como ligandos). Por otro lado, hay muchos indicios que sugieren que el enlace entre los iones metálicos y los ligandos debe tener cierto carácter covalente.

FACTORES QUE DETERMINAN EL VALOR DE Δ_0



Los valores de Δ_0 dependen de la naturaleza del **METAL** y del **LIGANDO**:

1. Geometría del complejo:



Los complejos tetraédricos siempre son de alto espín y bajo campo.

2. Estado de Oxidación del ión metálico: Δ_o aumenta con el aumento del estado de oxidación del ión metálico.

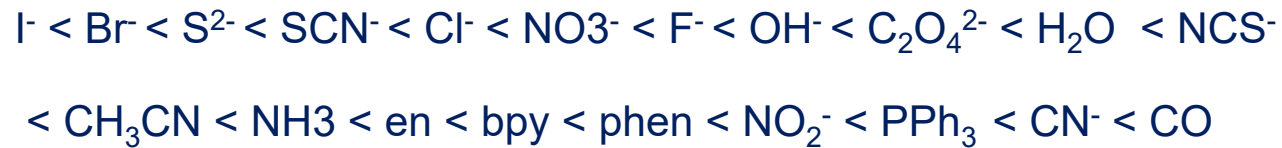


3. Naturaleza del ión metálico: Ubicación en la tabla periódica. Δ_o aumenta a medida que se baja en el grupo.



Los complejos de la segunda y tercera serie son siempre de bajo espín.

4. Naturaleza de los ligandos: Serie electroquímica.



Campo bajo
 λ grande

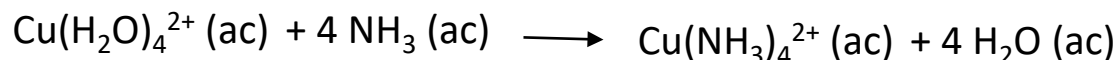
Δ_0 campo creciente

Campo alto
 λ pequeña

10. REACCIONES DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

☐ Reacciones de Intercambio de Ligandos

Los iones complejos experimentan reacciones de intercambio (o sustitución) de ligandos cuando están en disolución. Las velocidades de estas reacciones son muy variables, en función del ion metálico y los ligandos. **Labilidad cinética.**



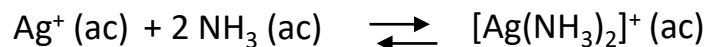
[Fe (CN)₆]³⁻ lábil, tóxico

[Fe (CN)₆]⁴⁻ inerte, no tóxico

- **Iones complejo lábiles:** intercambian ligandos casi instantáneamente.
- **Iones complejo no lábiles o inertes:** la sustitución de los ligandos se lleva a cabo de forma lenta.

La mayor parte de los iones complejos que contienen Co³⁺, Cr³⁺, Pt²⁺ y Pt⁴⁺ son cinéticamente inertes.

☐ Reacciones de Formación



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}$$

Una especie termodinámica estable (K_f alta) no es necesariamente inerte.

Es importante distinguir entre la **estabilidad** de un ion complejo y su **tendencia a reaccionar**.

11. APLICACIONES DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN



ALGUNOS USOS DEL EDTA:

. Industria Alimenticia:

Se usa como **secuestrante** para complejar los iones metálicos como cobre, hierro o níquel, que se encuentran en muy pequeñas cantidades y catalizan reacciones de descomposición.



. Agente quelante terapéutico:

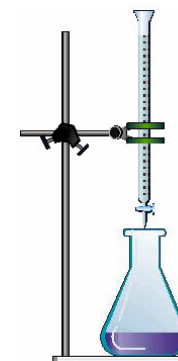
Se usa en medicina para el tratamiento del envenenamiento con Hg^{2+} , Pb^{2+} o Cd^{2+} . El EDTA forma un quelato muy estable con el plomo, que puede ser eliminado por la orina.



El EDTA también se utiliza para eliminar isótopos radiactivos de tejidos del cuerpo humano (plutonio) y en cardiopatía isquémica.

. Química Analítica:

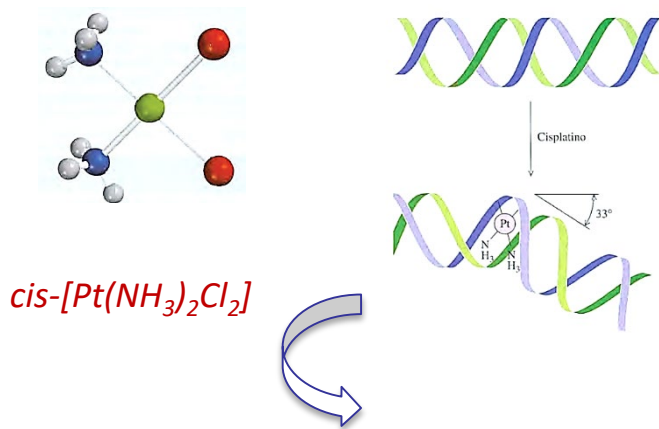
Se utiliza para determinar la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} en agua (dureza) y orina mediante valoraciones complexométricas.



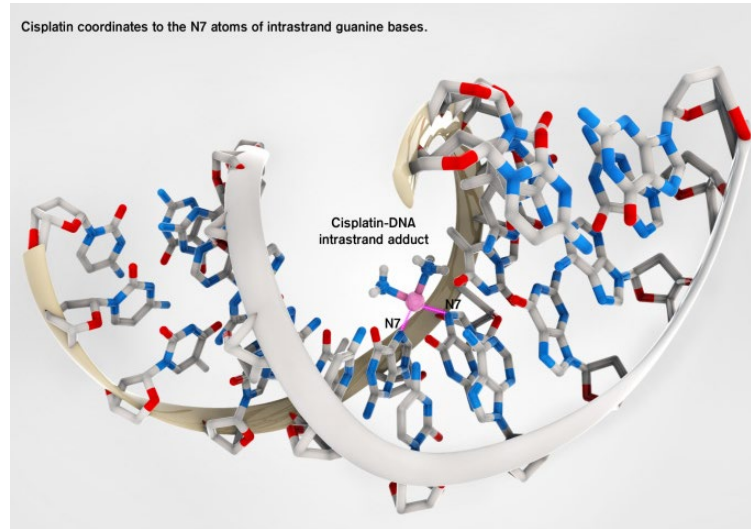
APLICACIÓN DEL CISPLATINO: Agente quimioterapéutico



Durante la división celular, la doble hélice del ADN, se divide en dos hélices individuales, las cuales deben ser copiadas precisamente para que las nuevas células sean idénticas a su célula madre. Los estudios por medio de rayos X muestran que el cisplatino se une al ADN mediante enlaces cruzados en los cuales los átomos de nitrógeno en las bases adyacentes de guanina en la misma hélice del ADN reemplazan a los dos cloruros en el cisplatino. En consecuencia, la estructura de doble hélice toma una configuración curva en el lugar de la unión. Se piensa que esta distorsión estructural es un factor clave para la inhibición de la replicación celular. El sistema inmunológico del organismo destruye la célula dañada.



Ambos átomos de Cl tienen que estar en el mismo lado. Por tanto, el isómero *trans* del compuesto es totalmente inefectivo como medicamento contra el cáncer.



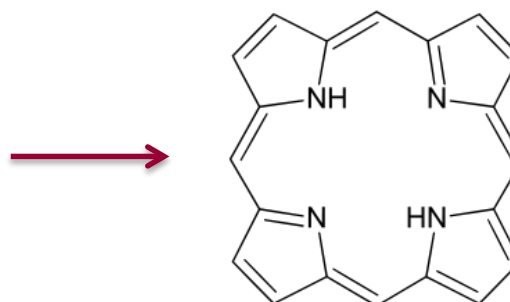
<http://3dciencia.wordpress.com/2012/06/29/hello-world/>

Inconveniente: el cisplatino puede ocasionar serios efectos colaterales, como graves daños renales. Las investigaciones en curso se están dirigiendo hacia la búsqueda de complejos relacionados con menos efectos secundarios.

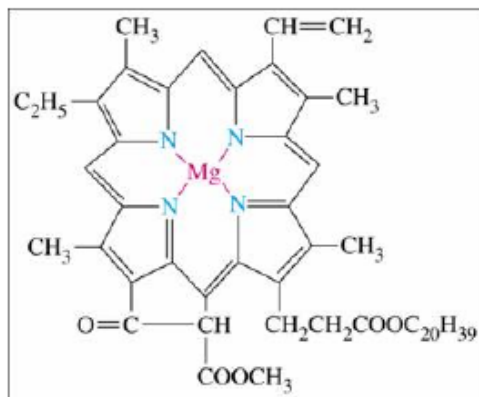
12. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN EN LOS SISTEMAS VIVOS

Son esenciales en el almacenamiento y transporte del oxígeno, como agentes de transferencia de electrones, como catalizadores y la fotosíntesis

Estructura de la molécula de **porfina**. Esta molécula forma un **ligando tetradentado** con la pérdida de dos protones unidos a los átomos de nitrógeno. Esta molécula se puede coordinar a un metal utilizando los 4 átomos de N como donadores. Al coordinarse a un metal, los dos H⁺ enlazados con el N son desplazados. Los complejos que derivan de la porfina se llaman **porfirinas**, compuestos cuyos complejos juegan diversos papeles importantes en la naturaleza.

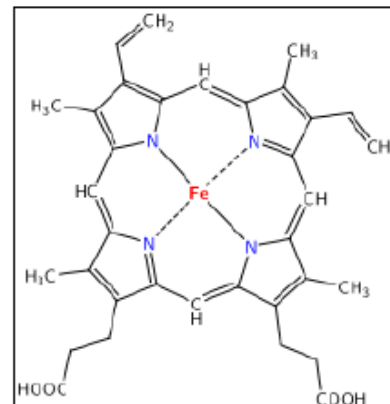


Clorofila



Porfirinas diferentes contienen metales diferentes.

Grupo Hemo

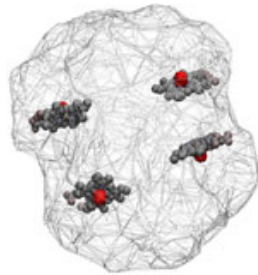


Dos de las porfirinas más importantes son el grupo hemo que contiene hierro (II) y la clorofila que contiene magnesio (II).

HEMOGLOBINA



El **grupo hemo** es la combinación Fe-porfirina.
El hierro está en un entorno octaédrico, coordinado a los 4 átomos de N de la porfirina y también a un átomo de N de la proteína que compone la mayor parte de la hemoglobina. La sexta posición alrededor del Fe está ocupada por O_2 (oxihemoglobina roja, que se encuentra en la sangre arterial).

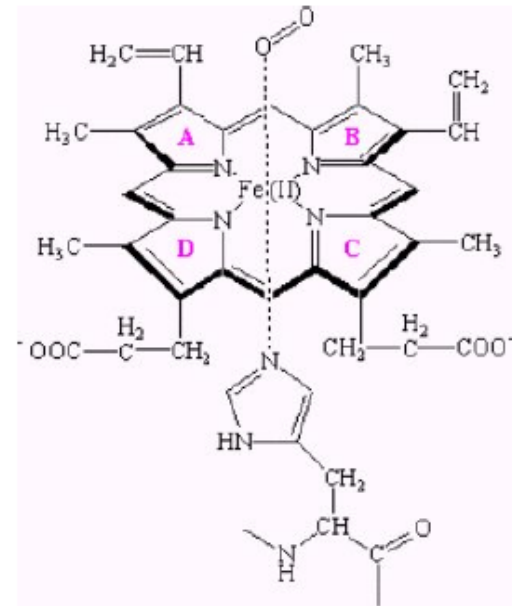


4 grupos hemo de la hemoglobina



Cada molécula de hemoglobina puede ligar hasta cuatro moléculas de O_2

Grupo Hemo



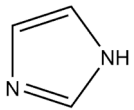
LIGANDOS BIOLÓGICOS:



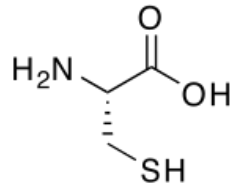
- ✓ Proteínas
- ✓ Nucleosidos
- ✓ Nucleótidos
- ✓ Acidos Nucleicos
- ✓ Macromoléculas

Proteínas como ligandos:

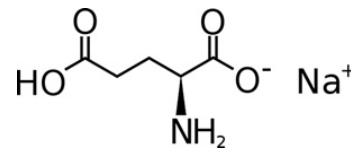
Las proteínas se coordinan con los iones metálicos a través de los grupos dadores presentes en el aa, que constituyen la cadena polipeptídica (nitrógeno, oxígeno u azufre).



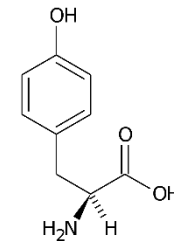
Imidazol



Cisteina

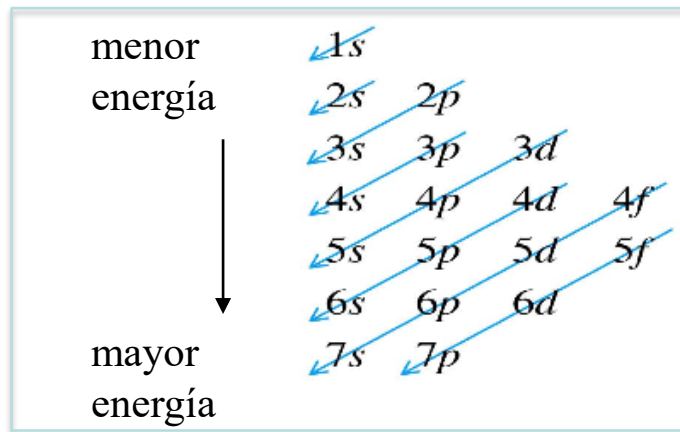


Glutamato



Tirosina

ANEXO I



IUPAC Periodic Table of the Elements

Key:
 atomic number
Symbol
 name
 standard atomic weight

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|--|---|--|---|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|--|--|
| 1 H hydrogen [1.007; 1.009] | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He helium 4.003 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li lithium [6.938; 6.997] | 4 Be beryllium 9.012 | | | | | | | | | | | 5 B boron [10.80; 10.83] | 6 C carbon [12.00; 12.02] | 7 N nitrogen [14.00; 14.01] | 8 O oxygen [15.99; 16.00] | 9 F fluorine 19.00 | 10 Ne neon 20.18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 Na sodium 22.99 | 12 Mg magnesium 24.31 | | | | | | | | | | | 13 Al aluminium 26.98 | 14 Si silicon [28.08; 28.09] | 15 P phosphorus 30.97 | 16 S sulfur [32.05; 32.08] | 17 Cl chlorine [35.44; 35.46] | 18 Ar argon 39.95 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 K potassium 39.10 | 20 Ca calcium 40.08 | 21 Sc scandium 44.96 | 22 Ti titanium 47.87 | 23 V vanadium 50.94 | 24 Cr chromium 52.00 | 25 Mn manganese 54.94 | 26 Fe iron 55.85 | 27 Co cobalt 58.93 | 28 Ni nickel 58.69 | 29 Cu copper 63.55 | 30 Zn zinc 65.38(2) | 31 Ga gallium 69.72 | 32 Ge germanium 72.63 | 33 As arsenic 74.92 | 34 Se selenium 78.96(3) | 35 Br bromine 79.90 | 36 Kr krypton 83.80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37 Rb rubidium 85.47 | 38 Sr strontium 87.62 | 39 Y yttrium 88.91 | 40 Zr zirconium 91.22 | 41 Nb niobium 92.91 | 42 Mo molybdenum 95.96(2) | 43 Tc technetium | 44 Ru ruthenium 101.1 | 45 Rh rhodium 102.9 | 46 Pd palladium 106.4 | 47 Ag silver 107.9 | 48 Cd cadmium 112.4 | 49 In indium 114.8 | 50 Sn tin 118.7 | 51 Sb antimony 121.8 | 52 Te tellurium 127.6 | 53 I iodine 126.9 | 54 Xe xenon 131.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 Cs caesium 132.9 | 56 Ba barium 137.3 | 57-71 lanthanoids | 72 Hf hafnium 178.5 | 73 Ta tantalum 180.9 | 74 W tungsten 183.8 | 75 Re rhenium 186.2 | 76 Os osmium 190.2 | 77 Ir iridium 192.2 | 78 Pt platinum 195.1 | 79 Au gold 197.0 | 80 Hg mercury 200.6 | 81 Tl thallium [204.3; 204.4] | 82 Pb lead 207.2 | 83 Bi bismuth 209.0 | 84 Po polonium | 85 At astatine | 86 Rn radon | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 Fr francium | 88 Ra radium | 89-103 actinoids | 104 Rf rutherfordium | 105 Db dubnium | 106 Sg seaborgium | 107 Bh bohrium | 108 Hs hassium | 109 Mt meitnerium | 110 Ds darmstadtium | 111 Rg roentgenium | 112 Cn copernicium | | | 114 Fl flerovium | | | 116 Lv livermorium | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 57 La lanthanum 138.9 | 58 Ce cerium 140.1 | 59 Pr praseodymium 140.9 | 60 Nd neodymium 144.2 | 61 Pm promethium | 62 Sm samarium 150.4 | 63 Eu europium 152.0 | 64 Gd gadolinium 157.3 | 65 Tb terbium 158.9 | 66 Dy dysprosium 162.5 | 67 Ho holmium 164.9 | 68 Er erbium 167.3 | 69 Tm thulium 168.9 | 70 Yb ytterbium 173.1 | 71 Lu lutetium 175.0 | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 89 Ac actinium | 90 Th thorium 232.0 | 91 Pa protactinium 231.0 | 92 U uranium 238.0 | 93 Np neptunium | 94 Pu plutonium | 95 Am americium | 96 Cm curium | 97 Bk berkelium | 98 Cf californium | 99 Es einsteinium | 100 Fm fermium | 101 Md mendelevium | 102 No nobelium | 103 Lr lawrencium | | | |



**Universidad
Europea**

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

Madrid

Valencia

Canarias