

QUÍMICA

DE LOS COMPUESTOS

DE COORDINACION

Teoría y Práctica

Indice

Introducción	3
Los inicios de la Química de los Compuestos de Coordinación.....	4
Disociación de Compuestos de Coordinación.....	9
Nomenclatura.....	12
Tipos de Ligandos.....	13
Isomería.....	15
Relación entre el número de coordinación y la estructura.....	24
Estabilidad de los compuestos de coordinación.....	26
Reactividad de los compuestos de coordinación.....	29
Naturaleza del enlace metal-ligando.....	36
Bibliografía.....	50

Introducción.

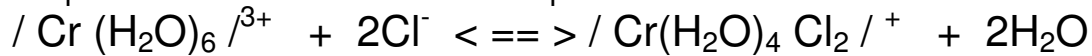
Los Compuestos de Coordinación (C.C.) son llamados con frecuencia Compuestos Complejos debido a que es difícil explicar en forma simple la estructura de estos compuestos, que contienen enlaces de coordinación y forman las más variadas estructuras cristalinas y llamativos colores. Las aplicaciones que presentan estos compuestos químicos son muy variadas, desde las médicas (muchos de ellos tienen comportamiento antitumoral, antifúngico o antitóxico) hasta las industriales (formación de pigmentos, extracción de metales nobles, en la industria electroquímica, tratamiento del agua, etc.). El papel de los biometales en el organismo humano, es incuestionable, así por ejemplo, el hierro forma un complejo con el grupo hemo, que es la base de la vida misma.

Algunos fenómenos que se presentan con frecuencia en el laboratorio de química, sólo pueden ser explicados recurriendo a la química de los compuestos de coordinación, así por ejemplo, los diversos colores que se observan en las soluciones de sales de metales de transición, decimos simplemente "las moléculas de agua han formado un complejo con el ión metálico" o si producto de un simple calentamiento una solución cambia de color, decimos que "se ha formado un compuesto complejo que tiene otra estructura". Esquemáticamente podríamos explicar estos fenómenos de la siguiente manera.

Experimentalmente:

Una solución de cloruro de cromo (III) es de color violeta, cuando se calienta se torna de color verde. Si enfriamos esta solución, recupera su color inicial verde.

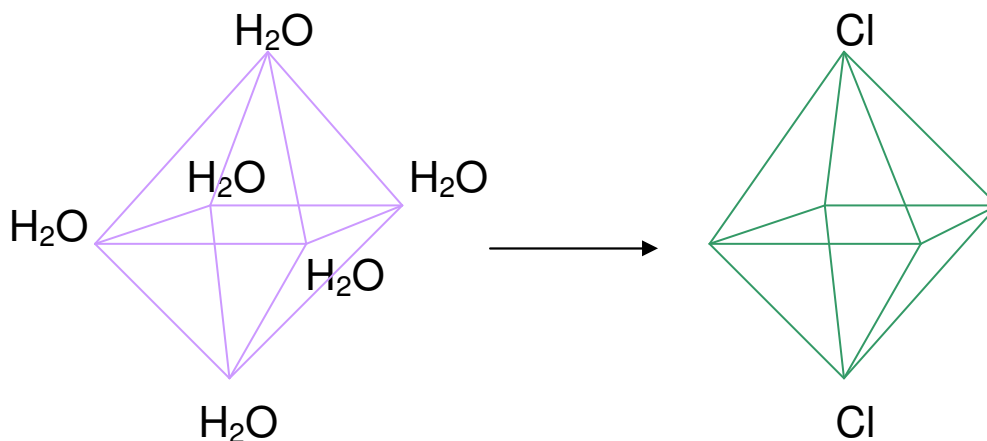
Interpretación mediante una reacción química:



violeta

verde

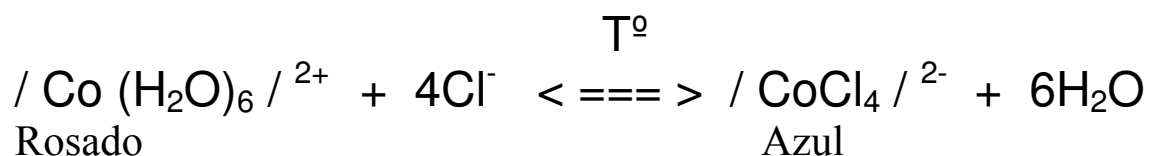
Interpretación estructural:



Interpretación en el lenguaje de la química de los compuestos de coordinación: En una solución acuosa de cloruro de cromo (III), el cromo (III) se encuentra rodeado de seis moléculas de agua, ordenadas estructuralmente en forma de ión octaedro regular, en cuyo centro se encuentra el ión metálico. Al calentarse la solución, dos moléculas de agua son desplazadas por el cloro, cambiando así el entorno del ión atómico central y trayendo como consecuencia el cambio de color de la solución.

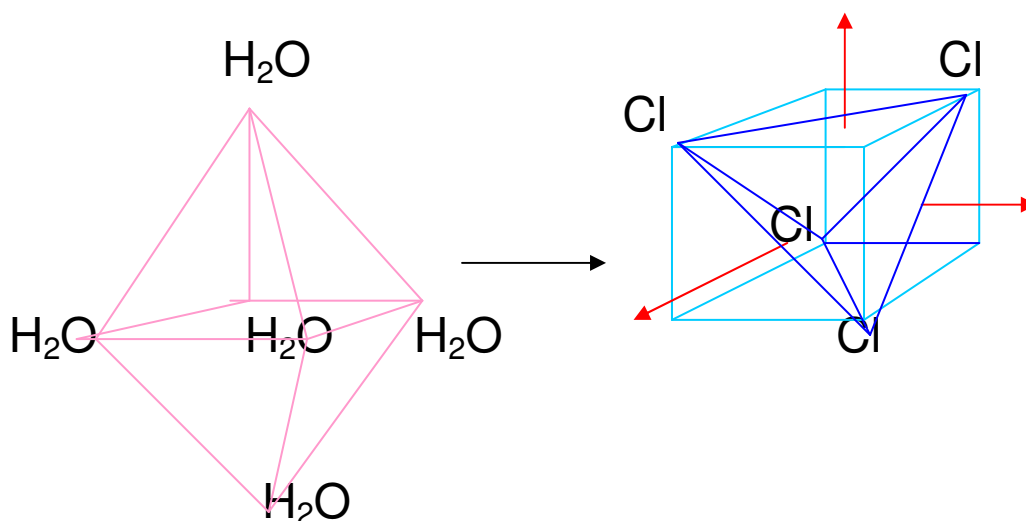
Otro ejemplo.

Si tomamos una solución de $CoCl_2$ (0,5 M) y le adicionamos unas gotas de HCl (conc.), esta solución es de color rosada.



Interpretación estructural:

Los iones cloruro desplazan todas las moléculas y en este caso el entorno del ión metálico central cambia de octaédrico a tetraédrico:

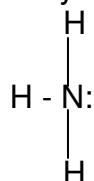


1. Los inicios de la Química de los Compuestos de Coordinación.

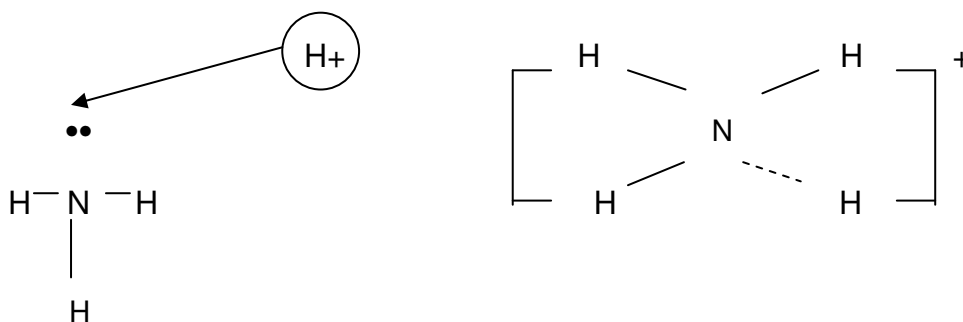
En 1893 el químico suizo Werner presentó las bases de la teoría moderna de los compuestos de coordinación, de acuerdo con estos principios, se establecen los siguientes conceptos:

- 1.- Formación de un ión complejo.
a) El caso del complejo de amonio:

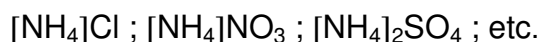
El nitrógeno, en relación al hidrógeno, tiene número de oxidación 3. Por consiguiente, el átomo de nitrógeno es capaz de formar tres enlaces químicos y a aceptar tres átomos de hidrógeno, para formar la molécula de amoníaco:



Definición: Los enlaces químicos que se forman de acuerdo al número de oxidación del elemento dado, los llamaremos **enlaces químicos ordinarios** y los representaremos como **líneas continuas**.



Este ión complejo de amonio puede formar compuestos complejos con iones negativos:

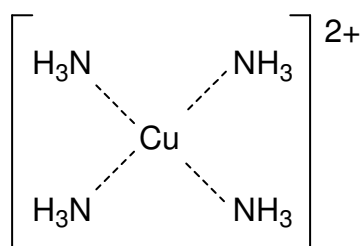


El átomo de nitrógeno en el ión de amonio forma cuatro enlaces químicos. El cuarto enlace es la razón de la formación del ión complejo, y se llama **enlace de coordinación** y se representa por una línea punteada.

b) El caso de un complejo de cobre:

Generalmente el ión de cobre Cu^{2+} es capaz de reaccionar con iones que tienen carga negativa. Sin embargo, este mismo ión es capaz de reaccionar con moléculas neutras tales como las del amoníaco y como resultado de esa reacción se forma: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

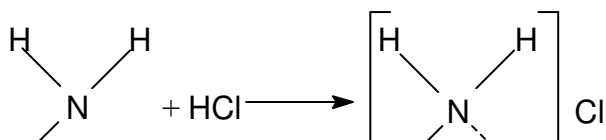
Cada molécula de amoníaco está enlazada químicamente con iones de cobre. Los enlaces ordinarios, el ión de cobre los puede formar, por supuesto con iones negativos y no con moléculas neutras. Por consiguiente, los enlaces químicos entre iones de cobre y las moléculas de amoníaco son enlaces de coordinación. De acuerdo con esto, la fórmula del ión complejo sería:

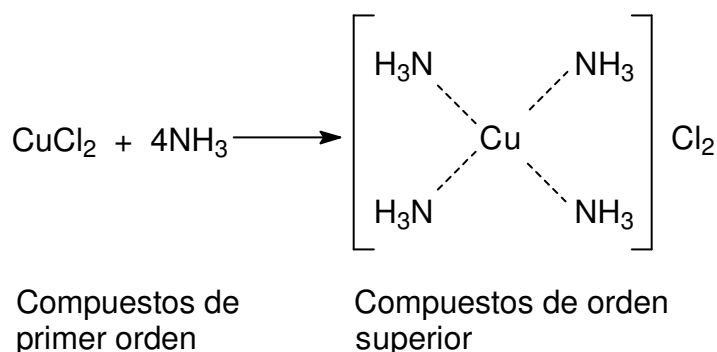


Con iones que tienen carga negativa, este ión forma compuestos complejos: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, etc.

Se puede, a esta altura, definir el concepto de “**enlace coordinativo**” – es aquel cuya formación no está determinada por el número de oxidación del elemento dado.

De aquí en adelante distinguiremos dos clases de enlaces: **enlace principal** y **enlace secundario** y nos referiremos fundamentalmente a los enlaces de los compuestos ordinarios y compuestos de orden superior. Los primeros se representarán con líneas continuas y los segundos con líneas punteadas.





Estos últimos enlaces son los que hoy llamamos “de coordinación”. Si observamos el ion de amonio NH_4^+ y el ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ fácilmente podemos distinguir en ambos casos un átomo o ion que ocupa una posición central. En el ion de amonio es el átomo de **nitrógeno**, mientras que en ion de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es el **ión de cobre**.

Tales átomos centrales o iones se encuentran presentes en todos los complejos. Ellos se llaman “formadores de complejos” o átomos centrales (a veces “núcleo”, si hay varios átomos o iones centrales).

Alrededor del complejo formador se agregan (o en el lenguaje de la Teoría de Coordinación – “coordinan”) otros átomos, iones o moléculas. Por ejemplo, son los átomos de hidrógeno en el ion de amonio o moléculas de amoniaco en el ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Estos se denominan “**ligandos**” (o adendos).

El complejo formador es generalmente un ion positivo. Los negativos son muy poco frecuentes (hidroxonio $[\text{OH}_3]^+$, amonio $[\text{NH}_4]^+$, fosfonio $[\text{PH}_4]^+$ y otros).

El número que muestra cuántos iones o moléculas (ligandos) se unen al complejo formador dado se llama “**número de coordinación**”. El número de coordinación depende tanto de la naturaleza del complejo formador así como de la naturaleza de los ligandos.

Los compuestos complejos más difundidos son los que tienen número de coordinación 6. Frecuentemente se encuentran complejos con n.c. = 4, por ejemplo: $[\text{NH}_4]^+$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. El n.c. = 2 es poco frecuente, otros n.c. se observan con menos frecuencia.

Los ligandos forman alrededor del ion central la “**esfera interna**”. Por ejemplo, en el ion de amonio esta esfera está formada por 4 átomos de hidrógeno y en el ion de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ son 4 moléculas de amoniaco. De esta forma, cada ion complejo tiene dos partes componentes – el complejo formador y la esfera interna.

Además de la esfera interna en los compuestos de coordinación existe la “**esfera externa**”. Por ejemplo, el ion de cloro en el cloruro de amonio $[\text{NH}_4]\text{Cl}$, los iones nitrato en el complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, etc. Los iones de la esfera externa se enlazan de forma mucho más débil que los iones o moléculas que se encuentran en la esfera interna. Este hecho controla el carácter de disociación de los complejos en soluciones acuosas, por ejemplo, en soluciones acuosas de cloruro de amonio existen los iones de amonio y los iones de cloro:

Es decir, cuando se disocia, el complejo libera los iones que se encuentran en la esfera externa de coordinación, en cambio, el complejo formador junto con los ligandos existe independientemente en la solución, como ion complejo.

La **carga del ion complejo** es la suma algebraica de las cargas de sus partes componentes –ion central y ligandos. Por ejemplo, $K_2[PtCl_6]$, está compuesto por el ion complejo: $[PtCl_6]^{2-}$ y en la esfera externa tiene 2 iones de K^+ . El ion central es el Pt, la molécula es neutra, es decir, su carga es cero,

$$2 (+1) + 1 \times Z_{Pt} + 6 (-1) = 0$$

$$Z_{Pt} = +4$$

Por lo tanto, el grado de oxidación del complejo formador es +4. Los ligandos son 6 iones de cloro, que componen la esfera interna de coordinación. Cuatro de ellos se enlazan con el complejo formador con enlaces ordinarios, los otros 2 son enlaces de coordinación. El n.c. del Pt es, en este caso, 6. Los iones de cloro están enlazados en forma no iónica y su concentración en la solución es tan pequeña que con el nitrato de plata **no** se detectan (no se precipitan). Los iones de K se enlazan iónicamente.

- $[Cr(SCN)_3(NH_3)]$; en este caso, no hay esfera externa de coordinación. El complejo formador es el cromo. Los ligandos son 3 iones de tiocianuro y 3 moléculas de amoníaco. El grado de oxidación del ion central es:

$$1 \times Z_{Cr} + 3 (-1) + 3 \times 0 = 0 \quad ; \quad Z_{Cr} = +3$$

Los iones de tiocianuro se enlazan ordinariamente, las moléculas de amoníaco están enlazadas coordinativamente. El número de coordinación del Cromo es 6. Debido a que no hay iones enlazados iónicamente, el complejo es un **no electrolito**.

- $[Co(NH_3)_5 Cl]Cl_2$; en la esfera externa se encuentran dos iones negativos de cloro. La carga del ion complejo es +2. El complejo formador es el cobalto, su grado de oxidación es:

$$1 \times Z_{Co} + 5 \times 0 + 1 (-1) + 2 (-1) = 0 \quad ; \quad Z_{Co} = +3$$

Los ligandos son 5 moléculas de amoníaco y un ion de cloro. El ion de cloro con el complejo formador está enlazado ordinariamente, las moléculas de amoníaco con enlaces de coordinación. El número de coordinación del cobalto es 6. Los iones de cloro en la esfera externa se enlazan iónicamente, por esto, el nitrato de plata puede precipitar 2/3 de todo el cloro que contiene el complejo.

- $K_2[Hgl_4]$; en la esfera externa tiene 2 iones de K. La carga del ion complejo es 2, el grado de oxidación del mercurio $Z_{Hg} = +2$. Los ligandos son los iones de yodo. Dos de ellos están enlazados con el formador de complejo con enlaces ordinarios, los otros dos son de coordinación. El n.c. del Hg es 4. Todos los iones de yodo están enlazados no iónicamente, el nitrato de plata no precipita al yodo. Los iones de K están enlazados iónicamente.

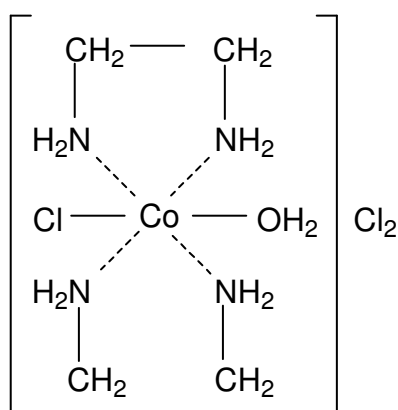
- $[PdI_2(NH_3)_2]$; como no existe la esfera externa, es un compuesto complejo neutro (no electrolítico). El complejo formador es el Pd, los ligandos son iones de yodo y moléculas de amoníaco. El n.c. del Paladio es 4, el grado de oxidación es +2. Los iones de yodo están enlazados con el complejo formador

complejos formadores con enlaces de coordinación. El ion de cloro está enlazado ionicamente.

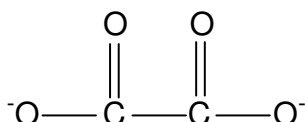
La formación del enlace químico en los ligandos puede realizarse a través de varios átomos que forman parte de ellos. En función de la cantidad de tales átomos, los ligandos se dividen en **monodentados** y **polidentados**.

Un ejemplo de ligando monodentado es el NH_3 , esta molécula se une al complejo formador a través del nitrógeno. Como en la molécula NH_3 tiene sólo un átomo de nitrógeno, el amoniaco puede ser sólo monodentado.

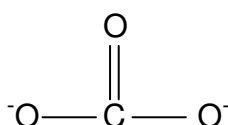
Si el ligando tiene varios átomos de nitrógeno, capaces de enlazarse al complejo formador, son polidentados: etilendiamina $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ es bidentado.



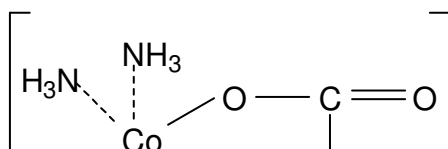
Los ligandos bidentados pueden ser también iones oxalato:

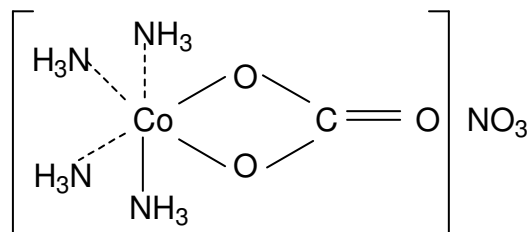


y el carbonato;



Estas moléculas tienen capacidad de formar enlaces ordinarios con iones cargados positivamente (del complejo formador).

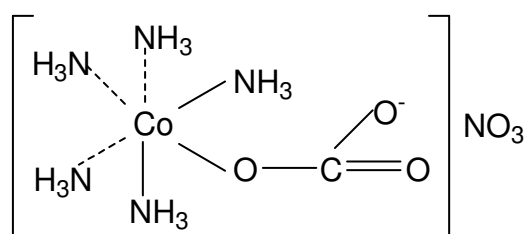




Nitrato - tetraamino - carbonato - cobalto (3+)

Sin embargo, es necesario recalcar que los ligandos polidentados pueden actuar como ligandos monodentados:

(*)



Nitrato pentaamino - carbonato - cobalto (3+)

Como se observa, en la determinación del n.c., en el caso de ligandos polidentados hay que considerar, la **cantidad de enlaces químicos** entre el complejo formador y los ligandos y en este caso, el n.c., **no** corresponde al número de ligandos . Por esto, el n.c. aquí, se determina por el **número de enlaces** y no por la cantidad de ligandos.

Definición:

“La cantidad de enlaces químicos entre el complejo formador y los ligandos, sin considerar si son ordinarios o de coordinación, es el número de coordinación.”

Así, el n.c. de los complejos anteriores es 6 y no 4 ni 5.

2. Disociación de los Compuestos de Coordinación.

- ♦ ¿Qué métodos se utilizan para el estudio de los complejos?
- ♦ ¿Cuál es el complejo formador?
- ♦ ¿Qué iones se encuentran en la esfera interna y externa?

En soluciones acuosas generalmente se utilizan métodos de investigación de **conductividad electrolítica**. Las medidas se llaman conductividad molar.

Los valores numéricos de la conductividad molar dependen tanto del

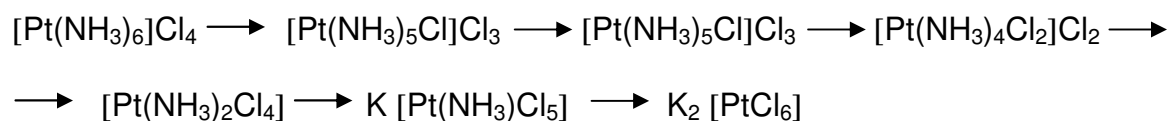
Tipo de disociación del electrolito.	N° de iones que se forman cuando disocian las moléculas.	Conductividad molar $\text{Ohm}^{-1} (\Omega^{-1})$.
$\text{KA} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{A}^-$	2	100
$\text{K}_2\text{A} \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{A}^{2-}$	3	250
$\text{KA}_2 \rightleftharpoons \text{K}^{2+} + 2\text{A}^-$	3	250
$\text{K}_3\text{A} = 3\text{K}^+ + \text{A}^{3-}$	4	400
$\text{KA}_3 = \text{K}^{3+} + 3\text{A}^-$	4	400
$\text{K}_4\text{A} = 4\text{K}^+ + \text{A}^{4-}$	5	500
$\text{KA}_4 = \text{K}^+ + 4\text{A}^-$	5	500

- K = catión A = anión.

Si comparamos los valores experimentales con los de esta tabla, se puede determinar en cuantos iones se disocian las moléculas del complejo. Por ejemplo, dado un complejo cuya concentración es 1/1024 molar. De acuerdo con los datos del análisis químico contiene 1 átomo de cobalto, 3 átomos de cloro y 6 moléculas de amoníaco; se encontró el valor de $432 \Omega^{-1}$ de conductividad eléctrica molar. Al comparar, observamos que cuando se disocian las moléculas se forman 4 iones. Sin embargo, son posibles dos casos: la molécula consiste de 3 iones cationes monovalentes y 1 anión trivalente. En otro caso, consiste de 3 aniones monovalentes y 1 catión trivalente. Se puede presumir que el cloro se encuentra como tres aniones monovalentes. Esto se puede demostrar por medio de una titulación con nitrato de plata.

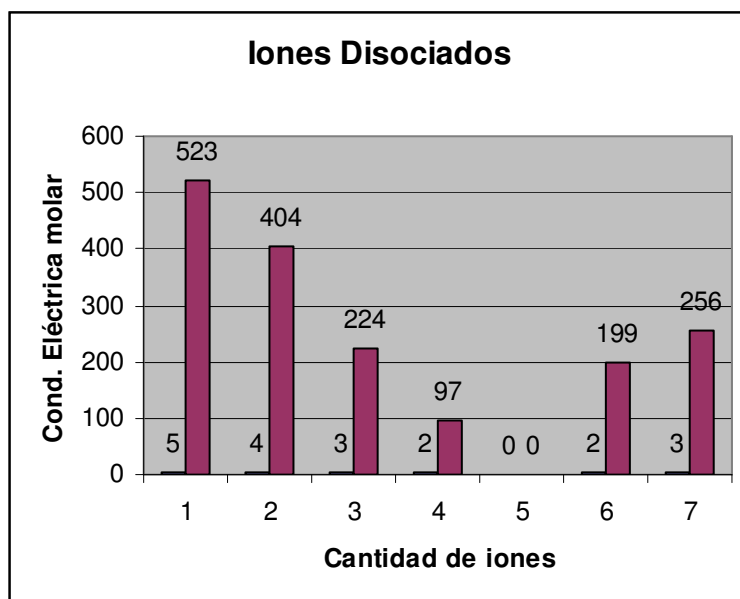
El cobalto y las moléculas de amoníaco en tal caso, deben formar un catión trivalente $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. La segunda posibilidad se descarta debido a que no existen tres cationes monovalentes. Por lo tanto, la conductividad eléctrica molar nos dio la posibilidad de formular el complejo: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Observemos que sucede cuando desplazamos el amoníaco en el siguiente complejo.



Como se observa, la cantidad de iones en las cuales se disocia el complejo, al comienzo disminuye y luego aumenta.

Tipo de complejo	Cantidad de iones	Conduct. Eléctrica molar
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	5	523
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	4	404
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	3	224



En estado cristalino, los complejos se estudian por ejemplo, con rayos X. Cuando pasan los Rayos X a través de la sustancia cristalina, los rayos X difractan, el difractograma depende de cuales átomos, iones o moléculas que forman el retículo cristalino y además de cómo se encuentran dispuestos en el espacio. Es decir, los rayos X nos permiten saber cual átomo es el complejo formador y cuales son los ligandos, además de la distancia entre el ion central y los ligandos y cómo se encuentran a su alrededor.

Es necesario tomar en cuenta no sólo el número de iones en los cuales se disocia la molécula, sino también su carga. El método sirve sólo cuando las moléculas disocian en el ion complejo e iones monovalentes (positivos o negativos): Me^+X^- , $Me^{2+}X_2^-$, $Me_2^+X^{2-}$, etc. Si se tiene, por ejemplo, una sal como $CdSO_4$, esta, a pesar que se disocia en dos iones, no tendrá una conductividad eléctrica molar de 100, en este caso será 268 (a 25°C), debido a la movilidad de estos iones. Por esto siempre se debe comparar con la suma de la movilidad de los iones que se obtienen cuando disocia el electrolito. Sin embargo, si calculamos no la conductividad eléctrica molar, sino, la equivalente, entonces los valores serán cercanos a la norma establecida.

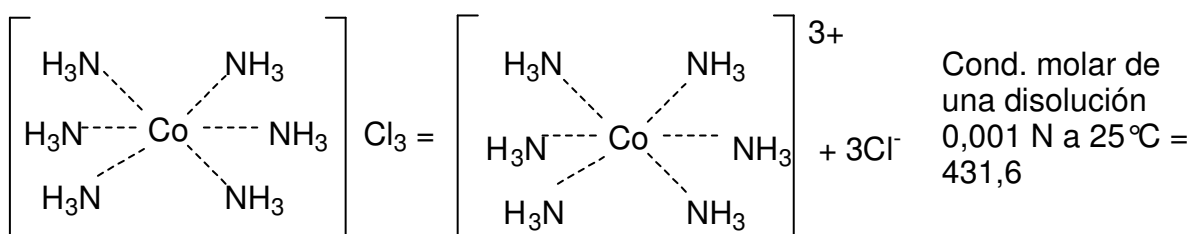
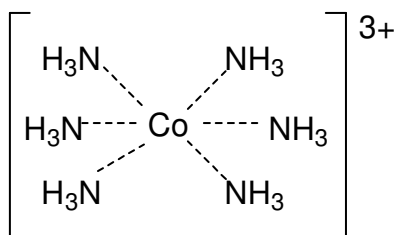
Si la solución acuosa del complejo es ácida o básica, es necesario introducir un factor de conexión. Es necesario combinar las mediciones de la conductividad eléctrica molar con las mediciones de pH.

Por ejemplo, para los iones de H^+ , el factor se calcula por:

$$\mu_{H^+} = \frac{[H^+] 350}{C}$$

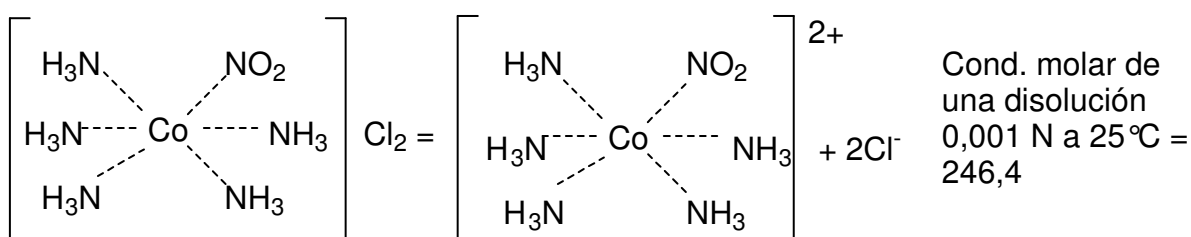
Donde:

- μ_{H^+} es la cantidad que se debe agregar a las mediciones de conductividad eléctrica molar.
- C es la concentración del complejo (molar).
- 350 es la movilidad de los iones H^+ a 25°C.



Cond. molar de una disolución 0,001 N a 25 °C = 431,6

Cloruro de hexammin cobalto (III)



Cond. molar de una disolución 0,001 N a 25 °C = 246,4

Cloruro de nitropentaammin-cobalto (III)

Existe un número definido de posiciones en la esfera de coordinación de cada átomo central, que pueden ser ocupados por ligandos adecuados, sean neutros o cargados. Por ejemplo, el Co (III), Ir (III), Pt (IV), poseen en sus complejos el índice de coordinación 6. El Pt (II), en cambio es 4.

3. Nomenclatura de los compuestos de coordinación

Durante muchos años los complejos recibieron el nombre del investigador que los sintetizaba, pero a partir de 1953 la IUPAC presentó un proyecto de nomenclatura que se publicó en 1963. De acuerdo con esta publicación se debe respetar el siguiente orden:

1. Se da primero el nombre del anión y después del catión.
2. Se nombran los iones negativos que están enlazados no ionicamente, llamándolos con nombres latinos terminados en o: Cl⁻ (cloro), NO₂⁻ (nitro), C₂O₄²⁻ (oxalato), CO₃²⁻ (carbonato), CN⁻ (ciano), SCN⁻ (tiocianato), O₂²⁻ (peroxo), O²⁻ (oxo), OH⁻ (hidroxo), SO₃²⁻ (sulfito), S²⁻ (tio), etc.

En cada caso se indica el número de grupos que se coordinan mediante los prefijos: di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, etc.

3. Se nombra por último, el complejo-formador y se escribe entre paréntesis el estado de oxidación de este. Si el ión complejo es catión o anión se procede así. Si es catión, se procede a nombrarlo y colocar entre paréntesis el estado

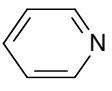
Ejemplos tipos:

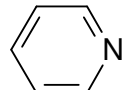
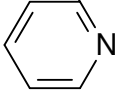
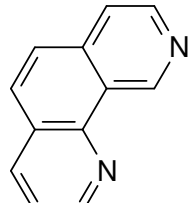
$\text{Cl}_3 / \text{Co}(\text{NH}_3)_6 /$	Cloruro de hexammin cobalto(III)
$/ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 / ^+$	Ión dicloro tetrammin cobalto(III)
$/ \text{Cr}(\text{en})_3 / ^{3+}$	Ión tris(etilendiamin) cromo (III)
$/ \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 / ^{3-}$	Ión trioxalato cobalto (III)
$/ \text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_4 /$	Tetraclorodiammin platino(IV)
$/ \text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl}(\text{NH}_3) / ^{2+}$	Ión cloro bis(etilendiamina) ammino cobalto(III)
$/ \text{Co}(\text{CN})_6 / / \text{Cr}(\text{NH}_3)_6 /$	Hexacianocobaltato(III) de hexammincromo(III)
$/ (\text{NH}_3)_5 \text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5 / ^{4+}$	Ión decaammina- μ - peroxodicobalto(III)
$/ \text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl} \text{NO}_2 / ^+$	Ion cloronitro bis(etilendiamina)cobalto (III)
$/ \text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 /$	Dicloro diamminplatino(II)
$/ \text{Cu}(\text{NH}_3)_4 / \text{SO}_4$	Sulfatotetrammin cobre(II)
$/ \text{Ag}(\text{NH}_3)_2 / \text{Cl}$	Clorurodiammin plata (I)
$/ \text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3 / \text{Cl}$	Cloruro triammin-aquo-diclorocobalto(III)
$/ \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 / \text{Cl}_2$	Cloruro tetrammin platino (II)
$\text{K}_2 / \text{HgI}_4 /$	Tetrayodomercuriato(II) de potasio
$\text{K}_2 / \text{PtCl}_6 /$	Hexacloro platinato(IV) de potasio
$\text{K}_3 / \text{Fe}(\text{CN})_6 /$	Hexaciano ferrato(III) de potasio
$\text{K}_4 / \text{Fe}(\text{CN})_6 /$	Hexacianoferrato(II) de potasio
$\text{NH}_4 / \text{Cr}(\text{SCN})_4 \text{NH}_3)_2 /$	Diammintetratiocianato cromato(III) de amonio
$\text{H}_2 / \text{PtCl}_6 /$	Acido Hexacloroplatínico(IV)
$\text{H}_2 / \text{SnCl}_6 /$	Acido hexacloroestánico
$/ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4 / (\text{NO}_3)$	Nitrato de sulfatotetrammin cobalto (III)
$\text{K} / \text{Co}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_4 /$	Tetranitrodiammincobatato (III) de potasio
$\text{K}_4 / \text{Ni}(\text{CN})_4 /$	Tetracianoniquelato(0) de potasio

4. Principales tipos de ligandos

No es sorprendente que los grupos que pueden funcionar como ligandos sean, con pocas excepciones, los que poseen uno o más pares electrónicos no compartidos en la capa de valencia, pudiendo actuar como dadores de pares electrónicos. En una gran proporción de estos ligandos, el átomo que realmente

esta molécula tiene un par de electrones no compartidos y la molécula puede formar muchos complejos con iones metálicos, en los que desempeña el papel equivalente al de dos moléculas de amoníaco.

UNIDENTADOS	
Moléculas Neutras	Iones Negativos
CO	CN ⁻
NH ₃	NO ₂ ⁻
	OH ⁻
NH ₂ OH	HCO ₃ ⁻
P (C ₂ H ₅) ₃	CH ₃ COO ⁻
As (CH ₃) ₃	NO ₃ ⁻
H ₂ O	BO ₂ ⁻
(C ₂ H ₅) ₂ S	S ₂ O ₃ ⁻
	SO ₃ ²⁻
	F ⁻
	Cl ⁻
Etc.	Br ⁻

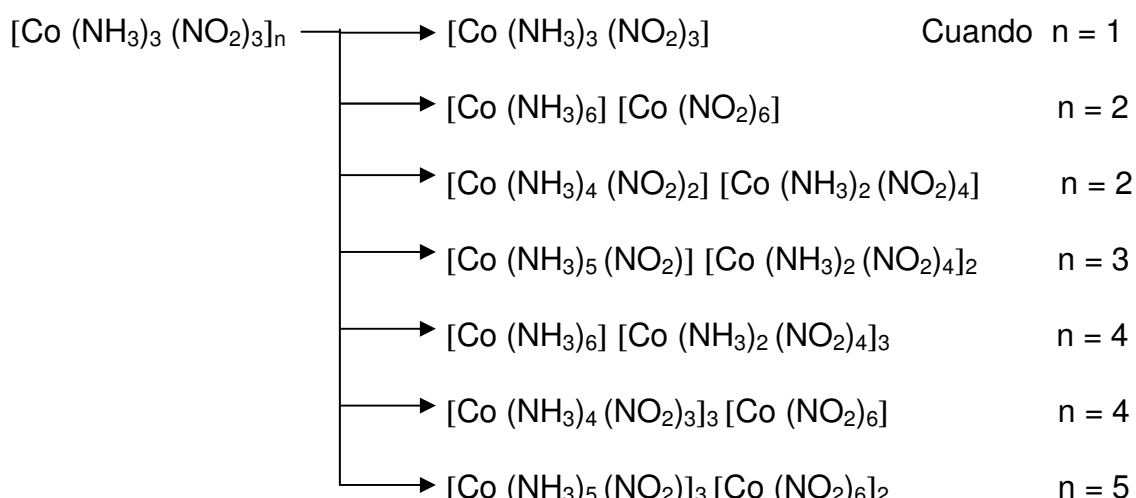
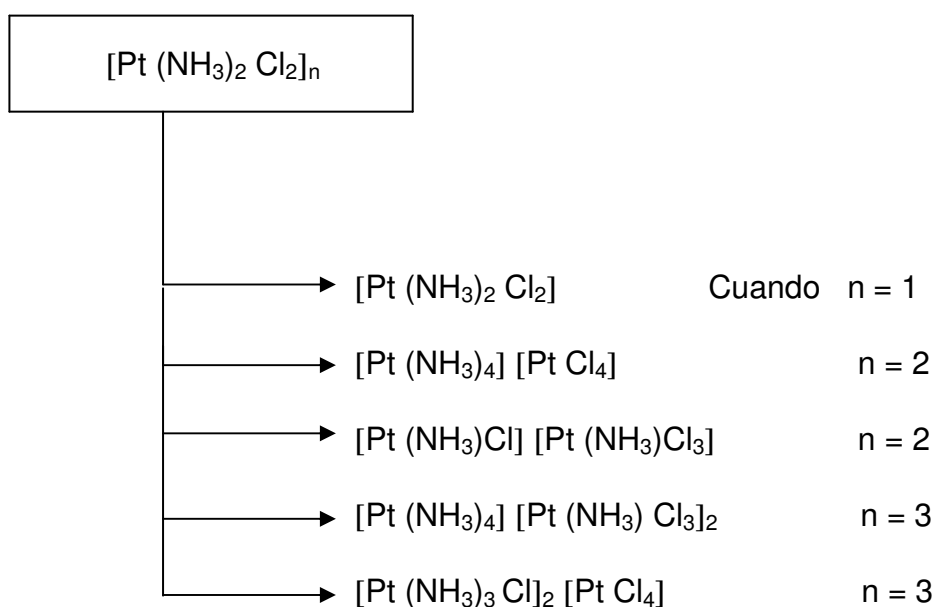
BIDENTADOS	
Moléculas Neutras	Iones Negativos
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{---NH}_2 \end{array}$	COO ⁻
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{---CH---NH}_2 \end{array}$	COO ⁻
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH---NH}_2 \\ / \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH---NH}_2 \\ \backslash \quad \\ \text{CH}_2\text{---CH---NH}_2 \end{array}$	CO ₃ ²⁻
	SO ₃ ²⁻
	SO ₄ ²⁻
	S ₂ O ₃ ²⁻
	COO ⁻
	H ₂ C---NH ₂
	CH ₃ ---C=O
	CH
	CH ₃ ---C---O ⁻
	CH ₃ ---C=NOH
	CH ₃ ---C=NO ⁻

5. Isomería en los compuestos de coordinación

Muchos son los compuestos de coordinación que se han obtenido en dos o más formas isómeras.

- Clasificación de los casos de isomería: polimería, Isomería de Ionización, Isomería de Hidratación, Isomería de los Ligandos, Isomería de Coordinación, Isomería de Enlaces y Estereoisomería.

Polimería: (No es una verdadera isomería). Compuestos de igual composición, pero distintos pesos fórmula.



Isomería de Ionización:

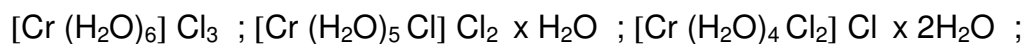
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH})_2$: Base fuerte, no da reacción del ion sulfato.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$: Compuesto neutro, da una precipitación inmediata con las sales de bario.



Isomería de Hidratación:

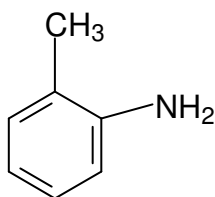
Aquí hay intercambio de un grupo neutro por un ion negativo.



*Caso especial: Isomería de hidratación y de ionización simultánea:



Isomería de los Ligandos:



o-toluidina
o - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$ depende de la posición puede ser *o* - , *m* - , *p* - toluidina.



pn (1,2 – diaminopropano o propilendiamina) y tmen (1,3 – diaminopropano o trimetilenodiamina) son isómeros, todo depende en la posición.

Isomería de Coordinación:

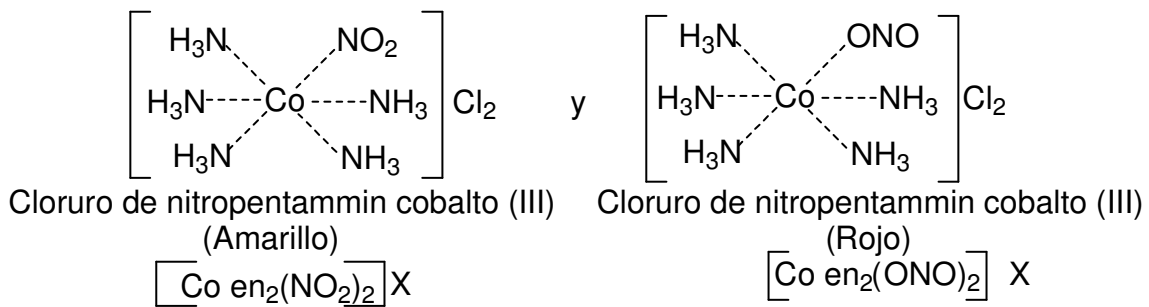




Cuando una sal compleja está formada por un catión complejo y un anión complejo también es posible que se produzca un intercambio de ligandos entre los centros de coordinación.

Isomería de Enlaces:

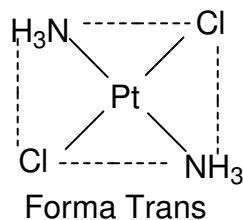
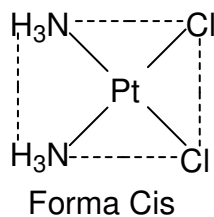
Nace la posibilidad de que un ligando se una al centro de coordinación por uno de los dos átomos del mismo (cualquiera). Por ejemplo, el ion cianuro puede enlazarse con el metal por coordinación del átomo de nitrógeno o de carbono. Esto también se cumple para el monóxido de carbono, el tiocianato, el nitrito, etc.



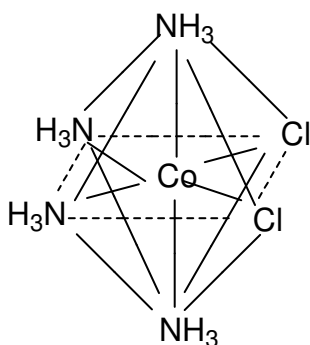
Estereoisomería:

Se refiere a la posibilidad de **isomería geométrica** y **óptica**, en los complejos en que el índice de coordinación del átomo central es igual o mayor a cuatro (≥ 4).

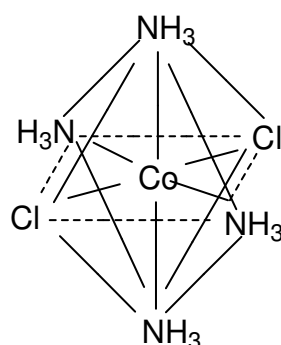
Isomería Geométrica del complejo plano.
diclorodiaammin platino (II).



Los complejos hexacoordinados son, generalmente octaédricos:



ion cis - diclorotetrammin cobalto (III)
(Violeta)

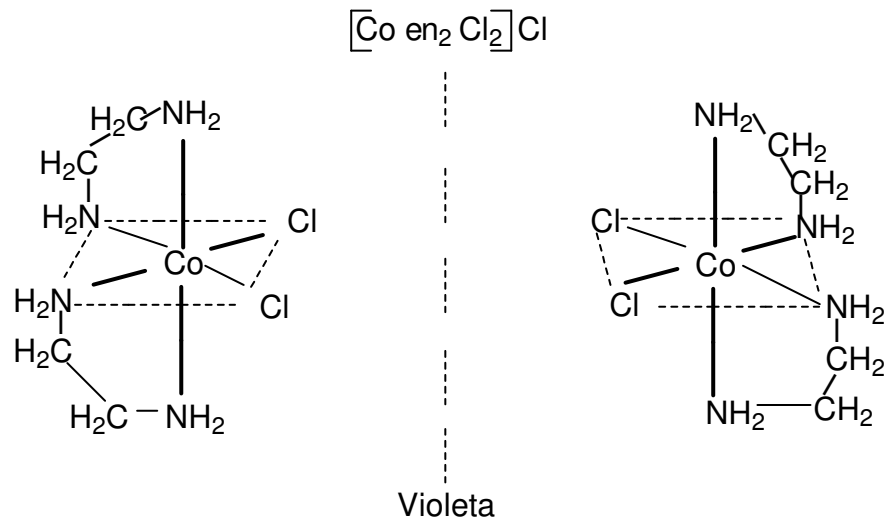


ion trans - diclorotetrammin cobalto (III)
(Verde)

Isomería Óptica:

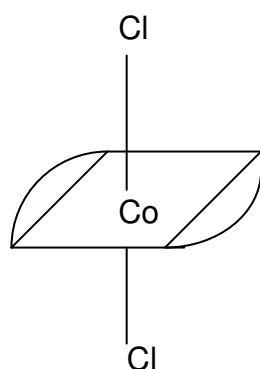
Los complejos hexacoordinados que contienen dos o tres moléculas de un agente de quelación bidentado como ligandos:

Isomería óptica en el ion complejo:
Cis – dicloro **bis** (etilendiamina) cobalto (III)



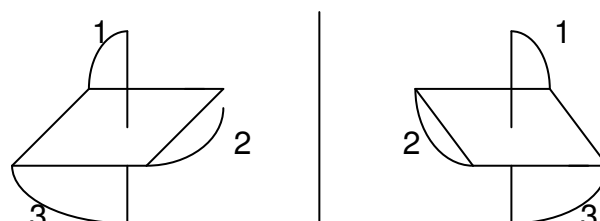
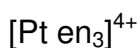
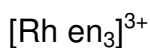
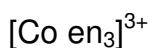
Estos ligandos quelados (en), ocupan posiciones adyacentes a la esfera de coordinación. Generalmente estos complejos se presentan como mezclas llamadas racémicas y pueden resolverse en antípodas ópticas.

Cuando los ligandos ocupan posiciones adyacentes, en la esfera de coordinación, como en el caso del complejo trans- dicloro bis-(etilendiamina)cobalto (III), no presentan isómeros ópticos.



Color verde: no pueden ser desdoblados (ordenación trans de los átomos de cloro)

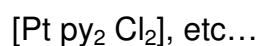
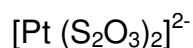
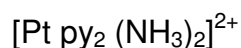
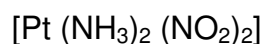
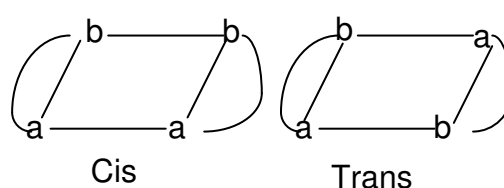
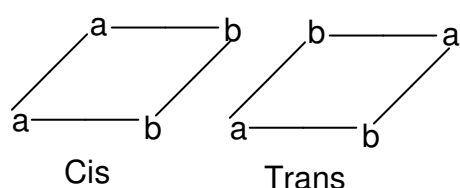
Los complejos octaédricos que contienen tres moléculas de un ligando quelado bidentado, deben presentar igualmente dos configuraciones no superponibles, que se comportan como un objeto y su imagen en el espejo, tal como:



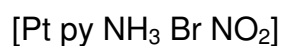
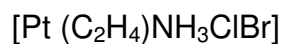
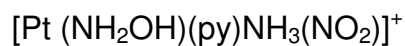
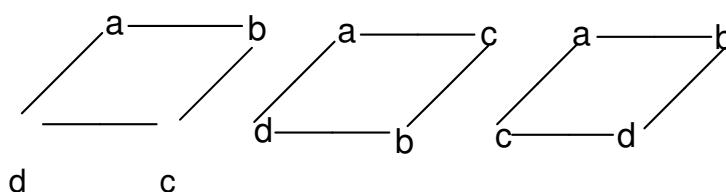
establecer también el carácter quelado de los ligandos bifuncionales que intervienen en su formación.

Tipos de compuestos de coordinación que presentan isomería geométrica.

Complejos con número de coordinación 4. Los más simples son los cuadrados – planos de tipo: Ma_2b_2 y $M(ab)_2$, donde a y b son ligandos monodentados, moléculas neutras o radicales ácidos, ab es un ligando bidentado no simétricos que se coordinan al ion metálico a través de átomos donantes diferentes.



En los complejos de forma $[Mabcd]$, el modelo cuadrado plano presenta tres isómeros geométricos:



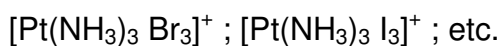
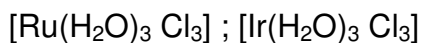
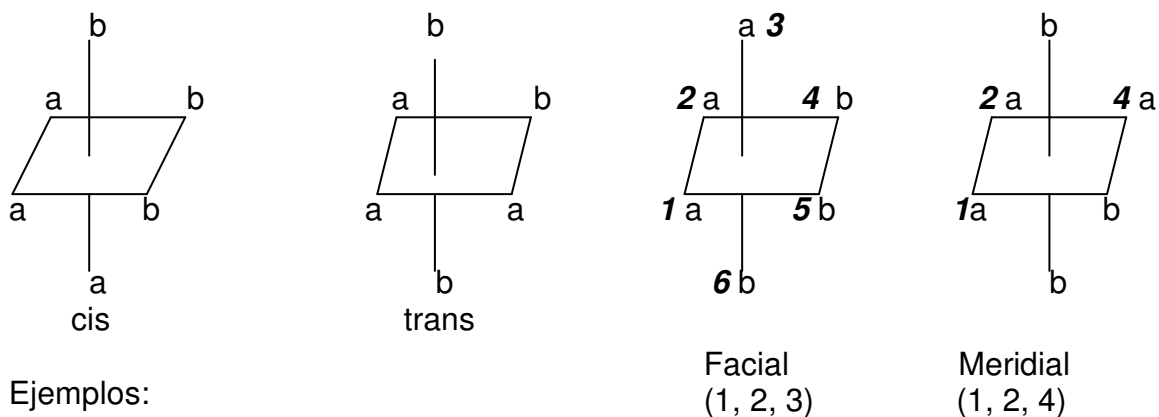
Complejos con número de coordinación 6:

- Complejos con ligandos mono y bidentados:

Ligandos Monodentados:

En los complejos de tipo $Ma_n b_{6-n}$; donde $n = 2, 3, 4$

Por ejemplo, en el caso de los complejos de tipo $Ma_3 b_3$, tenemos:



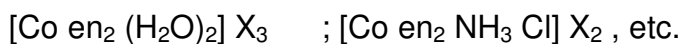
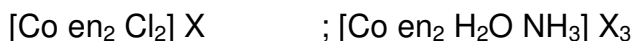
El nombre de este segundo par de isómeros es “facial” o 1,2,3 y “meridial” ó 1,2,4. Para los complejos $Ma_3 b_3$ no existe ninguna posibilidad más. Para el tipo $Ma_2 b_4$ y $Ma_4 b_2$ se han preparado un gran número de isómeros (cis y trans), por ejemplo:

- $[Co(NH_3)_4 Cl_2] X$
- $[Co(NH_3)_4 (NO_2)_2] X$
- $[Pt(NH_3)_2 Cl_4]$

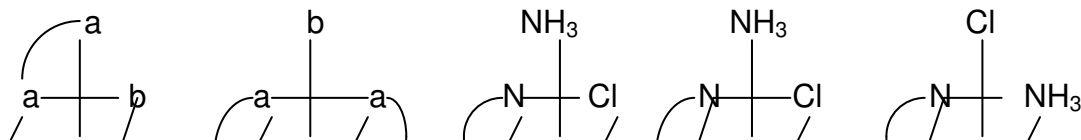
Ligandos Bidentados:

Los ligandos de tipo $M(aa)_2 b_2$; $M(aa) b_2 c_2$; $M(aa)_2 bc$; $M(ab)_3$.

Donde aa, representa una amina bidentada, b y c, son los ligandos, moléculas neutras diferentes o una molécula neutra y un radical ácido; a y b, son ligandos bidentados no simétricos (aminoácidos) coordinados por átomos donadores diferentes.



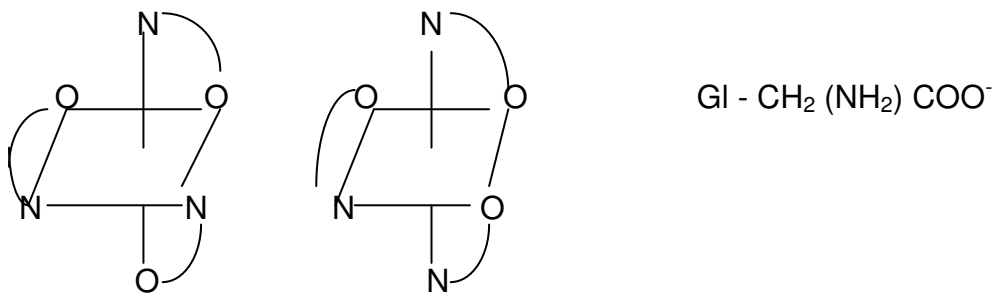
Estos pueden existir en forma de dos isómeros geométricos, cis y trans, con estructuras:



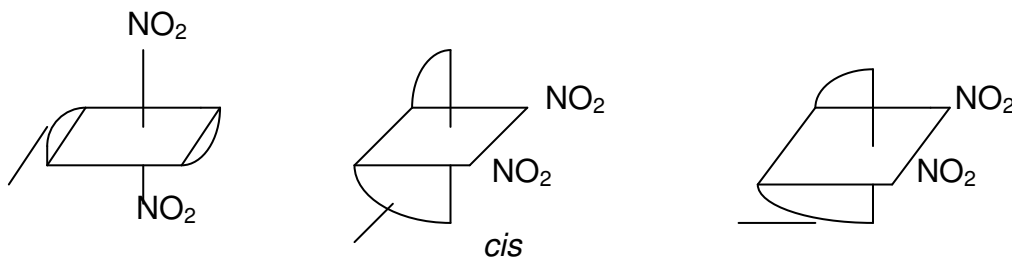
El caso del complejo / Co en $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ / X de tipo / M a a b₂ c₂ /

El tercero se llama: Trans-diammino Cis-dicloro
 El cuarto se llama: Cis-dicloro Cis-diammino
 El último se llama: Cis-diammino trans-dicloro

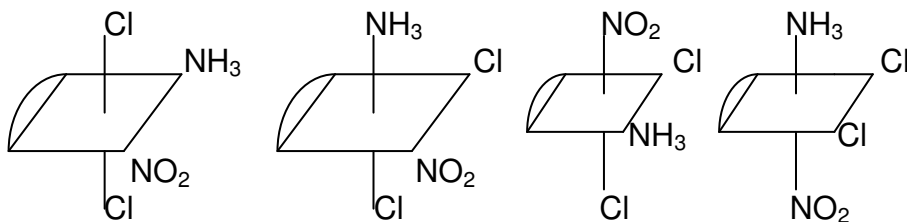
El último grupo, de tipo M(ab)₃ son los que contienen aminoácidos como ligandos: [Co Gl₃]



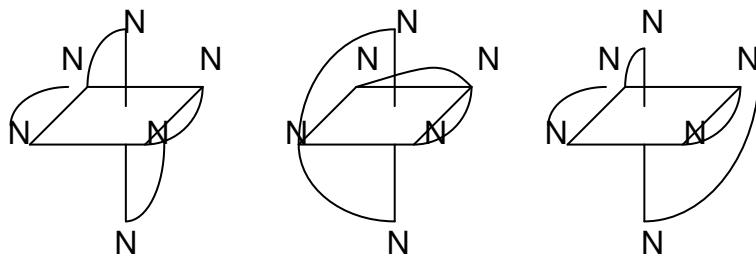
Por ejemplo, en el complejo / Co en pn (NO₂)₂/ Br, donde pn es el ligando H₃N(CH₃)CH-CH₂-NH₂, aquí el grupo metilo es importante y se debe representar, como sigue:



El grado de complejidad de los compuestos aumenta en la función del ligando, el número de isómeros geométricos teóricamente posibles es extremadamente grande, por ejemplo: [Pt en NH₃ NO₂ Cl₂]_x el modelo octaédrico presenta cuatro modificaciones:



Si el ión metálico central coordinara ligandos distintos [M abcdef] el modelo octaédrico prevee 15 isómeros geométricos.



Trans (facial)
(I)

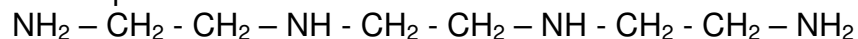
Trans (meridial)
(II)

Cis
(III)

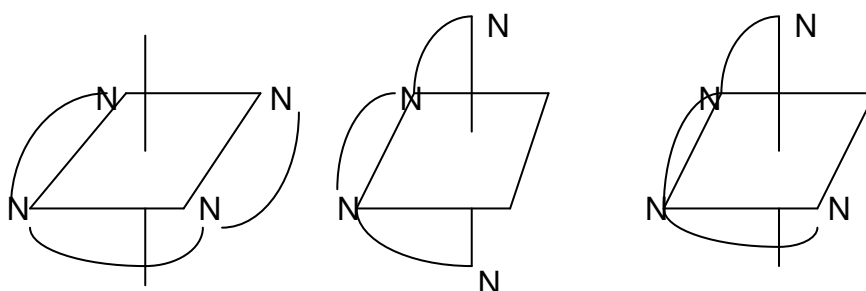
En II las moléculas están situadas en dos planos ecuatoriales habiendo entre ellas un ángulo de 90° . Es la menos estable de las tres.

Ligandos Tetradentados:

El ligando más simple es el trietilentetramina:



Debido a la flexibilidad de la molécula este ligando se puede coordinar a un ion metálico hexacoordinado ya sea en forma plana o no plana:



Trans (simétrico)

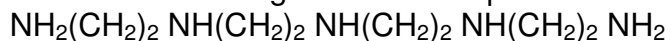
Cis (ópticamente activo)

Cis (ópticamente inactivo)

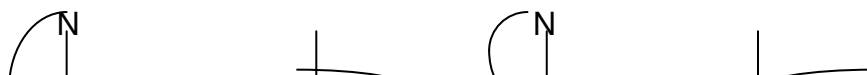
Como en el caso de los complejos de tipo: $[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $[\text{Rh}(\text{trien})\text{Cl}_2]^+$

Ligandos Pentadentados:

En este caso el ligando más simple es la Tetraetilenpentamina (tetren):

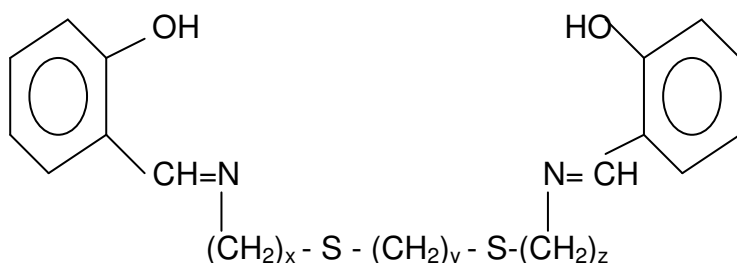


Con este tipo de ligando son posibles cuatro isómeros geométricos:



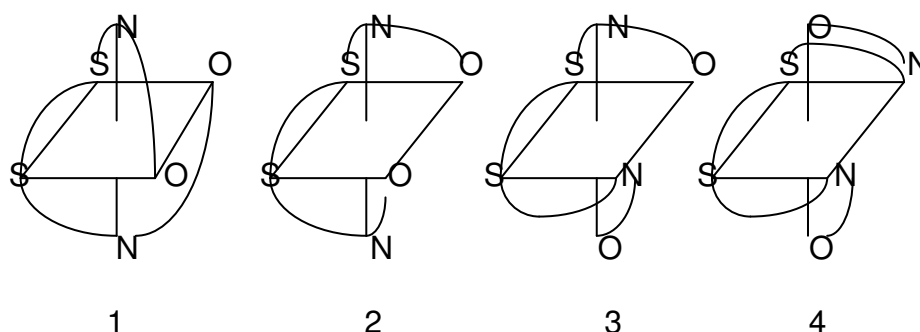
$[\text{Co tetren X}]^{2+}$; donde $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{ONO}^-, \text{NO}_2^-$

Ligandos Hexadentados: Las bases de Schiff son ligandos pertenecientes a esta categoría



Donde x, y, z pueden ser: 222, 232, 323, 223, 233.

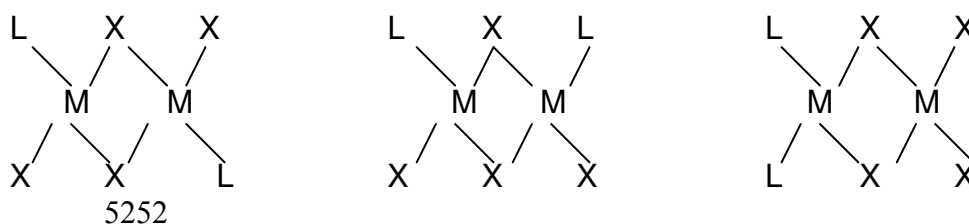
Para el modelo octaédrico hay cuatro posibilidad de coordinación:



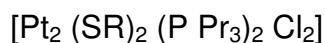
En el complejo 1 la deformación es menor.

Complejos Polinucleares

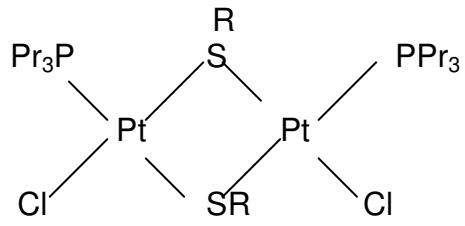
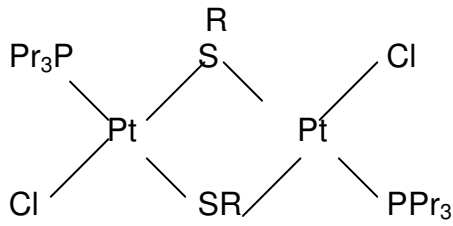
Complejos Binucleares: Entre los binucleares con n.c. = 4, el complejo de tipo $\text{M}_2\text{L}_2\text{X}_4$ presenta isomería geométrica, en este caso, pueden existir en tres formas:



Como por ejemplo, en los complejos:

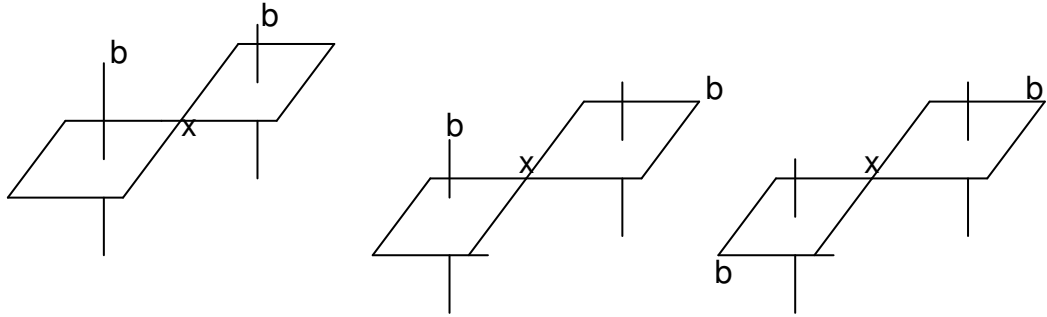


(P Pr₃ = trinpropilfosfina)

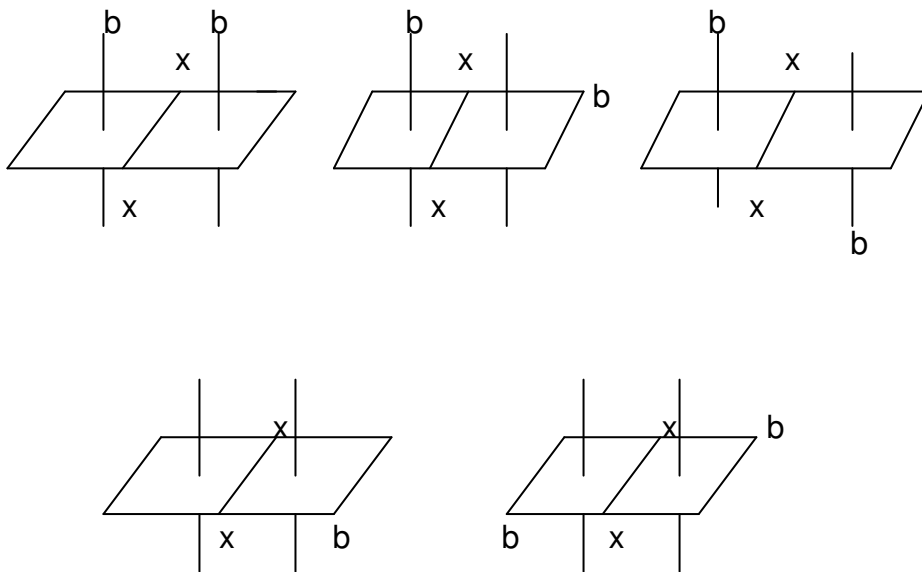


Complejos Binucleares:

Entre los complejos con número de coordinación 6, de tipo $[ba_4 M - X - Ma_4b]$, se pueden considerar aquellos que presentan una punta:



Con dos puntas:

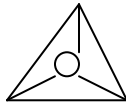
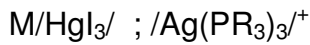


6. Relación entre el número de coordinación y la estructura.

El nc depende de la técnica de síntesis, la temperatura, la naturaleza del disolvente, el pH, la concentración y otros factores.

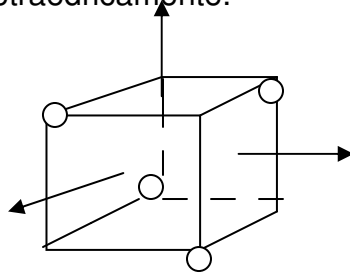
- Índice de coordinación 2: Lineales, $Ag(CN)_2^-$, $Ag(NH_3)_2^+$, $Au(CN)_2^-$, $AuCl_2^-$, $/Hg(CN)_2/^\ominus$; $/Cu(NH_3)_2/Cl$; $M/CuCl_2/$; $/Ag(NH_3)_2/OH$; $M/Ag(CN)_2/$; $M/Au(CN)_2/$ Interpretados de acuerdo a la teoría de los enlaces covalentes dirigidos, esta estructura implica el uso de orbitales híbridos sp , ds , dp , sf o df por parte del ion metálico. El $Cu(I)$, $Ag(I)$, $Au(I)$ y $Hg(I)$ elementos con carga y

- Índice de coordinación 3: son muy poco estudiados. Es característico de complejos con átomo central liviano (B, Al, etc.) Presenta estructura trigonal realizada por hibridación sp^2 , d^2s , dp^2 , con tres enlaces coplanares de 120°



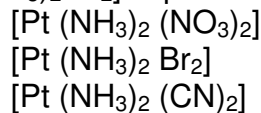
- Índice de coordinación 4:

1.- Estructura Tetraédrica (predomina) $[Be F_4]^{2-}$, $[Co Cl_4]^{2-}$, $[Cu (CN)_4]^{3-}$, $[Zn (CN)_4]^{2-}$, $[Cd (CN)_4]^{2-}$ y $[Hg (CN)_4]^{2-}$, utilizan orbitales híbridos sp^3 , spd^2 , d^3s , sf^3 dirigidos tetraédricamente.



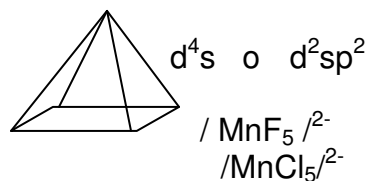
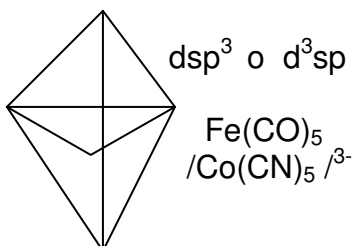
2.- Estructura cuadrada plana: Un número relativamente pequeño de metales, en los que los cuatro átomos dadores de los ligandos se encuentran sobre las diagonales de un cuadrado en el mismo plano que el átomo central. Esta estructura se realiza por hibridación de tipo dsp^2 , d^2p^2 , dsf^2 , se presentan en complejos de Mn(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(II), Ir(II), Cu(II), Au(III) y otros. Por ejemplo: $Mn(H_2O)_4^{2+}$, $/Ni(CN)_4^{2-}$, $/Pd(CN)_4^{2-}$, $/Pt(CN)_4^{2-}$, $/Au(CN)_4^-$,

α - $[Pt (NH_3)_2 Cl_2]$ a partir de este complejo, se obtienen:



$K_2 [Pt Cl_4]$, $[Pt (NH_3)_4] Cl_2 \cdot H_2O$, $K_2 [Pt (C_2O_2S_2)_2]$, $K_2 [Pd Cl_4]$, $[Pd (NH_3)_4] Cl_2$, $K_2 [Pd (C_2O_2S_2)_2]$, $Na_2 [Ni (CN)_4] \cdot 3H_2O$, $K_2 [Cu Cl_4] \cdot 2H_2O$, $[Cu pi_2 Cl_2]$, $[Pt (C_2O_2S_2)_2]$, $K [Au Br_4] \cdot 2H_2O$.

- Índice de coordinación 5: Son muy poco frecuente. Se presenta en dos formas espaciales: Bipiramide trigonal y pirámide cuadrada:

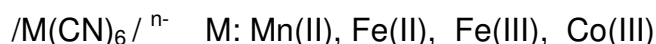
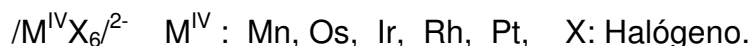
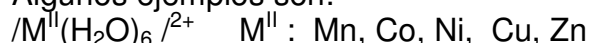


- Índice de coordinación 6: Este n.c es el que presentan la mayoría d los elementos de las series de transición y también un gran número de elementos representativos. Las hibridaciones son d^2sp^3 , d^2sf^3 , sp^3d^2

Estructura	Nombre	Características
	Hexágono	En los vértices de un

		octaedro regular que rodea el metal.
--	--	--------------------------------------

Algunos ejemplos son:



- Índice de coordinación 7: Son muy poco frecuentes: Bipiramide pentagonal (d^3sp^3), Octaedro (mono) piramidal (d^5sp). Prisma trigonal(mono) piramidal (d^4sp^2)
- Índice de coordinación 8: Determina cinco tipos de poliedros de coordinación: Cúbica (d^5sp^2), Antiprisma cuadrada (d^4sp^3), Dodecaedro trigonal (d^4sp^3), Prisma trigonal dipiramidal (d^4sp^3). Ej.: $[Ta F_8]^{3-}$, $[Mo (CN)_8]^{4-}$
- n.c 9 = Corresponde a una estructura de prisma tripiramidal d^5sp^3 : $[Re Hg]^{2-}$, $[Tc H_9]^{2-}$, $[Nd (H_2O)_9](BrO_3)_3$.

7. Estabilidad de los compuestos de coordinación.

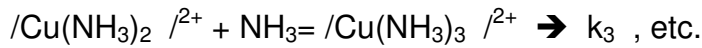
Una de las propiedades de importancia para determinar la existencia y comportamiento de un ión o de una molécula de complejos, en determinadas condiciones es su estabilidad termodinámica, con respecto a la disociación en sus componentes.

La gran proporción de datos que se dispone se refieren a la estabilidad de los complejos en disoluciones acuosas.

La indicación cuantitativa de la estabilidad de un complejo en disolución viene dada por la Constante de Equilibrio correspondiente a la formación del complejo a partir de sus componentes, se llama "Constante de estabilidad" del complejo. Así por ejemplo, cuando se forma el complejo: $Cu^{2+} + 4NH_3 = /Cu(NH_3)_4/^{2+}$; la constante K se escribe:

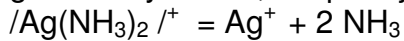
$$K = \frac{/Cu(NH_3)_4/^{2+}}{/Cu^{2+}/ /NH_3/^4}$$

La inversa, se llama "constante de inestabilidad" del complejo.



$K_1, K_2, K_3, K_4 \dots$ son las "constantes de formación del complejo". La constante de inestabilidad del complejo $K_{inest} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots K_n$

La disociación de los iones complejos, en soluciones acuosas sucede en grado muy ínfimo, así por ejemplo, en el complejo:



$$K_{dis} = \frac{/Ag^+ / / NH_3 /^2}{/Ag(NH_3)_2 /^+} = 4 \times 10^{-7}$$

Y se caracteriza por la constante de disociación (constante de inestabilidad).

Las constantes de inestabilidad tabuladas en la literatura, generalmente se expresan en $pK = -\lg K$

Complejo	K	pK
$Cu(NH_3)_2^{2+}$	$2,24 \times 10^{-8}$	7,65
$Cu \text{ en}^{2+}$	$1,74 \times 10^{-11}$	10,76
$Cu \text{ oxin}^+$	$3,24 \times 10^{-14}$	13,49

La estabilidad de los complejos depende de: la naturaleza del metal y de la naturaleza de los ligandos:

Naturaleza del metal.

En los elementos de transición, especialmente en el Co (III), este enlace es excepcionalmente fuerte. Sin embargo, en el Mg el enlace es tan débil que en soluciones acuosas el ion complejo prácticamente esta totalmente disociado en sus componentes:

$$/Co(NH_3)_6 /^{3+} \quad K_{inest} = \frac{/Co^{3+} / /NH_3 /^6}{/Co(NH_3)_6 /^{3+}} = 7,1 \times 10^{-36}$$

$$/Mg(NH_3)_6 /^{2+} \quad K_{inest} = \frac{/Mg^{2+} / /NH_3 /^6}{/Mg(NH_3)_6 /^{2+}} = 2,0 \times 10^3$$

Cuando el enlace entre el ión central y el ligando en un complejo es predominante electrostático (ión – ión o ión – dipolo), los enlaces más fuertes deben ser los formados por aquellos iones que posean los campos eléctricos periféricos más intensos, (radios iónicos pequeños y cargas elevadas), es decir, por su potencial iónico:

$$P.i = \text{carga del ion} / \text{radio cristalino}$$

Por lo tanto, los iones que posean P.i. elevados deben ser los mejores formadores de complejos (en cuanto a la contribución de la interacción electrostática a la fuerza de enlace metal – ligando). Los iones de la serie 3d son pequeños y están

complejo – formadores el Cu y el Co, esto se debe a que el Mg y el Al poseen una estructura externa correspondiente a gas inerte con 8 electrones.

En muchos complejos, el enlace existente entre el átomo central y los ligandos posee un marcado carácter covalente.

En la práctica se observa lo siguiente:

Na^+ ($r = 0.95$) : 5.12 eV

Cu^+ ($r = 0.93$) : 7.74 eV

Potenciales de ionización que ponen en evidencia la diferencia que presentan estos iones en sus atracciones sobre un electrón.

K^+ ($r = 1.33$) : 4.32 eV

Au^+ ($r = 1.37$) : 9.18 eV

Por lo tanto, al compararse dos iones que tengan el mismo tamaño y la misma carga debe esperarse que el ión cuya formación a partir del átomo correspondiente exija más trabajo y por lo tanto tenderá a la formación de enlaces covalentes más fuertes con el ligando.

Naturaleza del Ligando.

La influencia de la naturaleza del ligando se puede observar de los siguientes ejemplos:

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $K_{\text{inest}} = 8,0 \times 10^{-22}$

$[\text{AgBr}_2]^-$ $K_{\text{inest}} = 7,8 \times 10^{-8}$

$[\text{AgCl}_2]^-$ $K_{\text{inest}} = 2,7 \times 10^{-6}$

$[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$ $K_{\text{inest}} = 2,2 \times 10^{-1}$



Como se observa, el enlace más fuerte para el ion de plata se observa con el ion de cianuro. Los iones de bromo se enlazan muy débilmente, aunque un poco más fuerte que con el cloro. Totalmente débil el ion de plata se enlaza con los iones acetato y en las soluciones acuosas los iones libres de plata y los iones de acetato son más numerosos que los iones complejos.

También, en la estabilidad del complejo influye la naturaleza y propiedades del ligando, los complejos más estables se forman con ligandos de gran carga y pequeños radios. La capacidad coordinativa del sustituyente (por ejemplo, cuando el ligando forma ciclos). Los más estables son los de 5 ó 6 miembros. Por ejemplo, la constante de inestabilidad del complejo $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es 3.3×10^{-7} en cambio el complejo de Cd con en es sólo de 6.7×10^{-13} . Este último forma ciclo de 5 miembros: un quelato (es más estable).

La estabilidad de los complejos queda afectada por la quelación, por el número, tamaño y naturaleza de los anillos quelados formados y por los efectos estéricos que puedan surgir a consecuencia de los rasgos estructurales de los ligandos.

/Ni en $3/2^+$	$2,52 \times 10^{-8}$	$8,32 \times 10^{-15}$	$7,76 \times 10^{-20}$		
/Ni dien $2/2^+$	$2,0 \times 10^{-11}$	$1,21 \times 10^{-19}$			
/Nitrien $(H_2O)_2/2^+$	$1,0 \times 10^{-14}$				

Aunque poseen estructuras muy parecidas, pero el número de anillos quelados presentes es distinto, el último complejo con trien es el más estable de todos, para el k_1

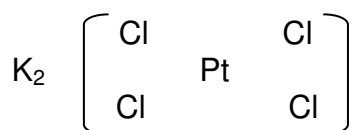
8. Reactividad de los complejos

Como habíamos mencionado los complejos clásicos tienen una serie de características:

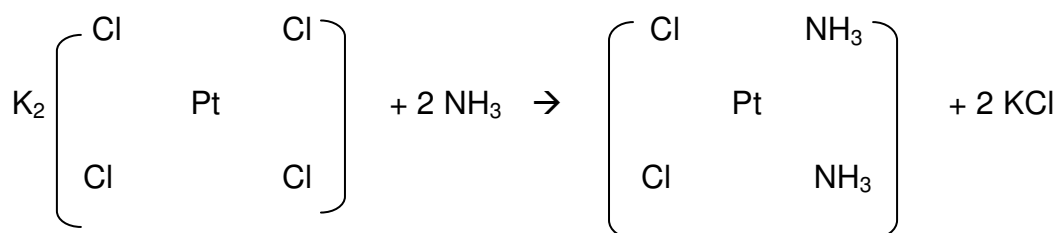
- 1) El átomo central del complejo es poco reactivo por esto muchas reacciones sensibles a un determinado elemento no son capaces de descubrirlo, si es que este átomo se encuentra enlazado como complejo.
- 2) No sólo el átomo central se encuentra en condiciones "inertes", también lo están los ligandos que rodean al núcleo, ellos hasta cierto punto pierden su identidad y no reaccionan, en estas condiciones, con reactivos con los cuales comúnmente se unen fácilmente.
- 3) En los complejos las reacciones son específicas. Por causa de la poca reactividad del núcleo y los ligandos de la esfera interna de coordinación, las reacciones químicas suceden en condiciones especiales:

Regla de Peironé:

Los ácidos complejos reaccionan con amoníaco a aminas, convirtiéndose en Cis – aminas.



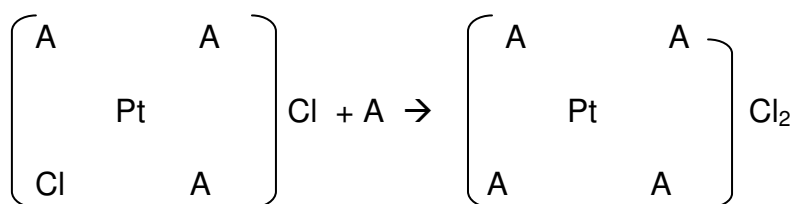
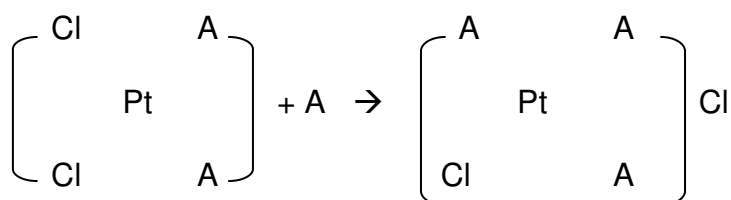
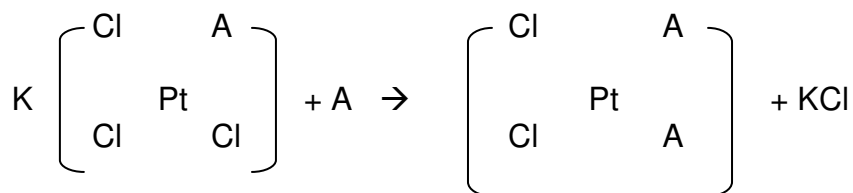
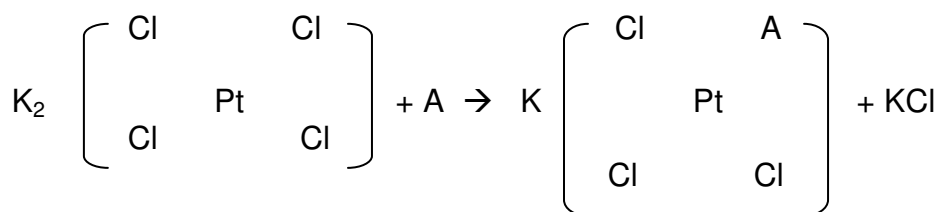
Es ácido complejo, porque el núcleo está rodeado de 4 radicales ácidos.



Cis- diclorodiamminoplatinato(II)
Amarillo, poco soluble en agua
"Sal de Peironé"

Con aminas: piridina, metilamina, hidrazina, etc, sucede lo mismo:

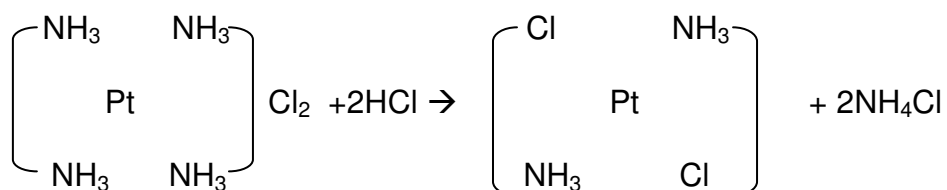
La reacción puede ir hasta desplazar todos los radicales ácidos de la esfera interna de coordinación:



De esta forma, de acuerdo con Peironé, los radicales ácidos pueden ser desplazados del interior de la esfera de coordinación, en forma escalonada por aminogrupos, primero ocupando posiciones Cis y sólo después, tomando exceso de aminas, sobre el complejo Cis, el resto de los radicales ácidos y se obtienen la tetrammina correspondiente.

Regla de Joergenson:

En la inmensa mayoría de los casos los amino complejos pueden ser tratados con ácidos resultando la acción inversa, pero esta vez obteniendo los trans ácido complejos.

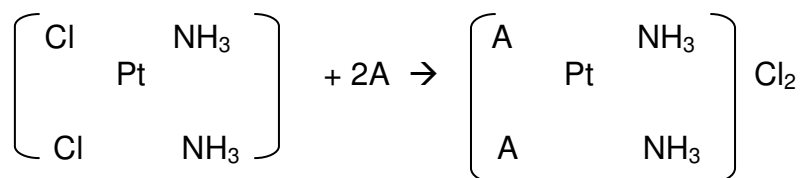


De esta manera en la síntesis de complejos desplazando aminas de las tetramminas se pueden obtener complejos con diferentes aminas (mezclados") CH_3NH_2 , $C_6H_5NH_2$, NH_2OH , NH_3 .

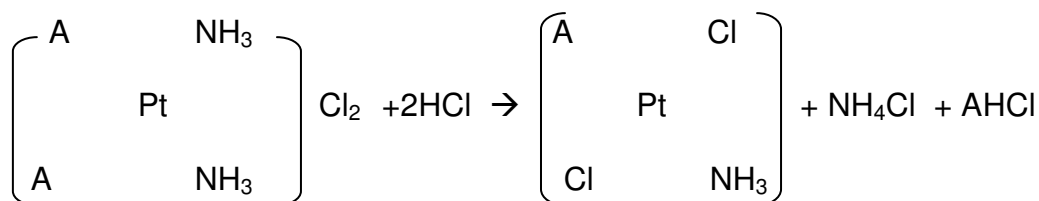
Con un exceso de amoniaco (A) u otra amina, se puede obtener:

Pero siempre se obtendrán los Trans – complejos.

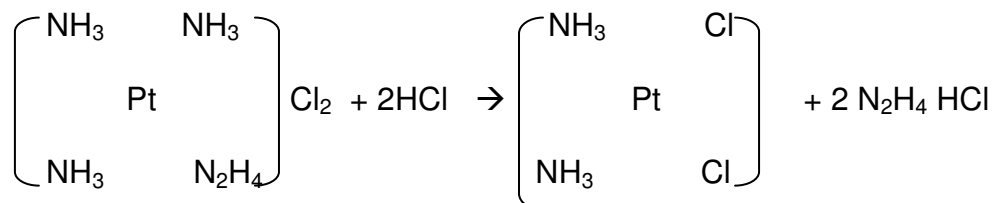
También usando la Regla de Peironé se puede desplazar con amina y obtener complejos de diferentes aminas, de esta manera de se puede tener el Cis – complejo.



Y, si a este tipo de complejo le aplicamos la Regla de Joergensen:



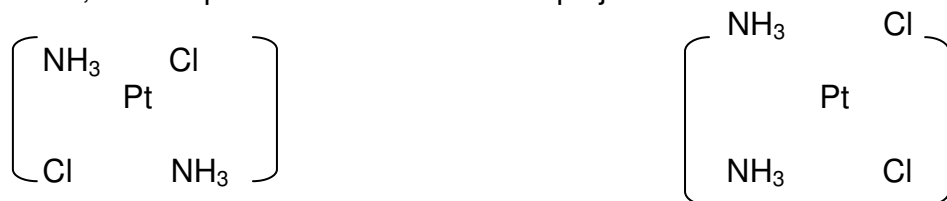
Sólo se observaron excepciones a esta regla cuando la amina forma complejos en los cuales el enlace metal – ligando es débil, en este caso, cuando se trata al complejo con ácido se desprenderá la amina débilmente ligada al átomo central. Por ejemplo, la hidrazina N_2H_4 se liga al Pt débilmente:



Regla de Kurnakof:

A medida que la cantidad de complejos crecía, se hacia más necesario tratar de reconocer experimentalmente los complejos cis y trans. Para esto se tuvo que recurrir a métodos físicos y físico-químicos.

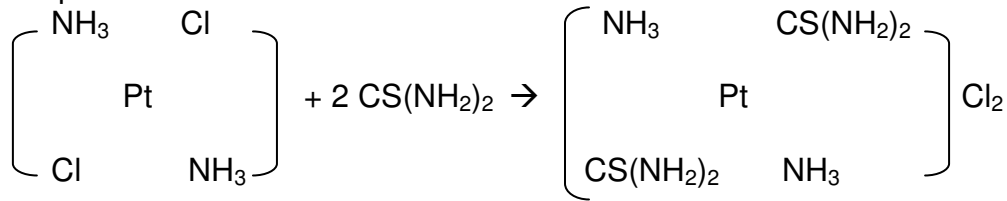
Si se compara la solubilidad de los complejos, se observa que los trans-isómeros son menos solubles que los cis. Los trans no electrolitos muestran una alta conductividad eléctrica, en comparación con los cis- no electrolitos, esto se debe a que en los trans-complejos hay una mayor movilidad de uno de los radicales ácidos, en comparación con los cis-complejos.



Kurnakof logró identificar los complejos cis- y trans-diammina de platino con tiourea, estableciendo así un método de reconocimiento de cis- y trans-isómeros

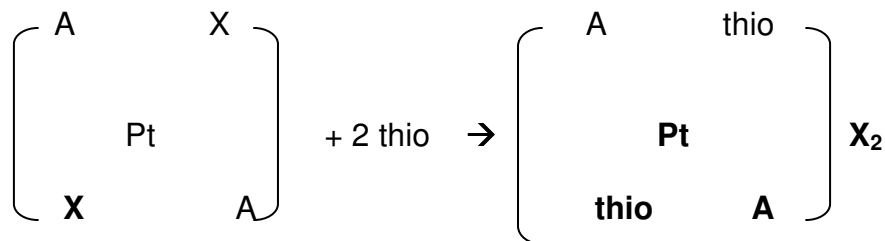
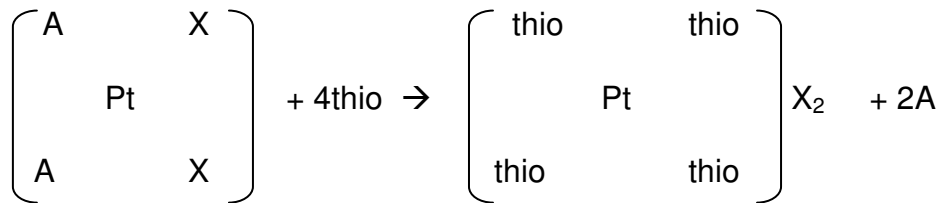
La formación de este complejo: cloruro de tetratiourea Pt(II), es fácilmente observable debido a que son láminas amarillas hexagonales.

En cambio, si se realiza la reacción con el complejo trans, se produce un precipitado blanco:



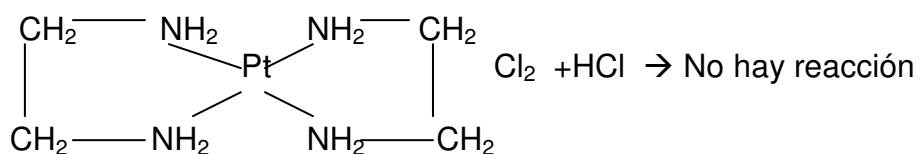
En este caso solo dos de los radicales ácidos son desplazados por la tiourea, dejando inalterables las moléculas de amoniac. Este complejo es de color blanco y sus cristales son en forma de agujas. El análisis químico elemental, demuestra la existencia de la fórmula $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2] / \text{Cl}_2$

De esta manera se pueden reconocer muchos complejos cis, trans-isómeros (no solo con amoniac):

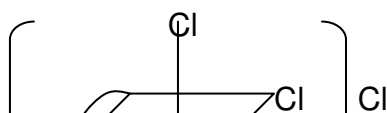


Regla de los anillos de Chugaef

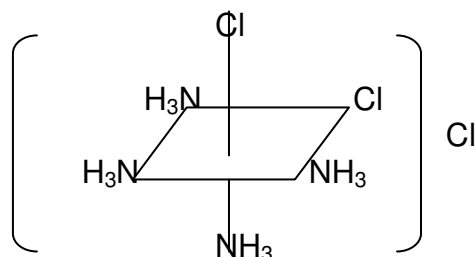
Los complejos más estables son aquellos formados por moléculas orgánicas, capaces de formar anillos de 6 o cinco puntos. Los anillos de cuatro son menos estables y los de tres son inestables. Estos complejos son más estables ("inertes") que los complejos "abiertos". Los ciclos ekranan al átomo central impidiendo el intercambio con el exterior. Por ejemplo, en complejos de cinco miembros:



De igual forma, si se toma el complejo octaédrico:

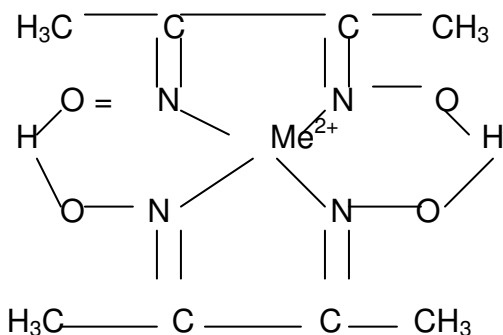


Este no hidroliza, en cambio el complejo octaédrico de tipo:



Hidroliza con facilidad hasta: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{Cl}_3$

Además, son muy estables los complejos formados por las glicoximas con el Ni(II) y el Pt(II):



Sólo el agua regia o el ácido nítrico concentrado, son capaces de destruirlos. El complejo de $(\text{DMG})_2\text{Pt}$ se destruye con agua regia, pasando a $\text{H}_2/\text{PtCl}_6/$ También son muy estables los oxalatos y los complejos formados con glicohol:

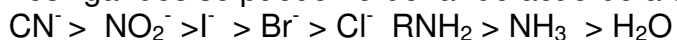
Regla de Cherniaef

El efecto trans.

La fuerza del enlace entre los ligandos y el complejo-formador depende no solo de su naturaleza, sino también de la naturaleza del ligando, que se encuentra en la posición trans con respecto al primero. La naturaleza del trans-ligando tiene importancia fundamental en la fuerza relativa del enlace con el complejo-formador.

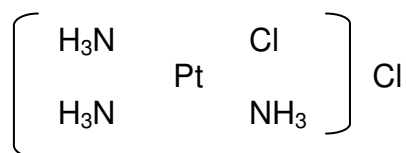
Esta regla se aplica a todos los complejos planos y octaédricos (nc: 4 y 6) y da la posibilidad de predecir el orden de ocurrencia en las reacciones de desplazamiento, en una esfera interna heterogénea y de seleccionar como se desee la ruta de síntesis de los isómeros espaciales, además permite explicar el mecanismo de las reacciones con compuestos complejos. Cuando se aplica esta regla, se pueden sintetizar complejos con cuatro o seis diferentes ligandos.

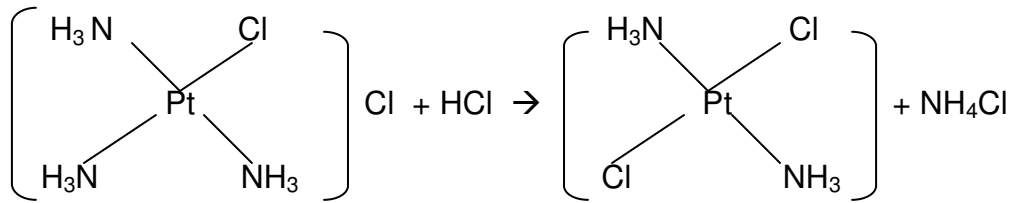
Los ligandos se pueden ordenar de acuerdo a su actividad trans:



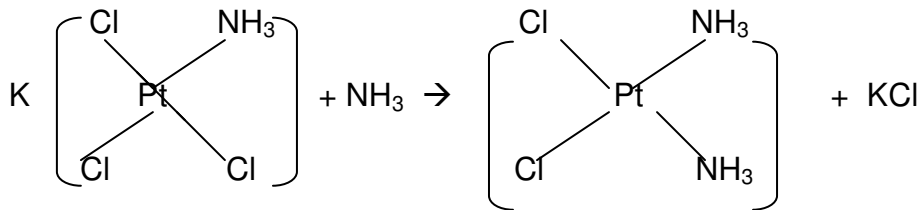
Mientras mayor sea la trans-actividad de los ligandos, más débil será el enlace del complejo-formador con el ligando que se encuentra en su posición trans y más fácilmente este último será desplazado por otros ligandos.

Así por ejemplo, en el compuesto:



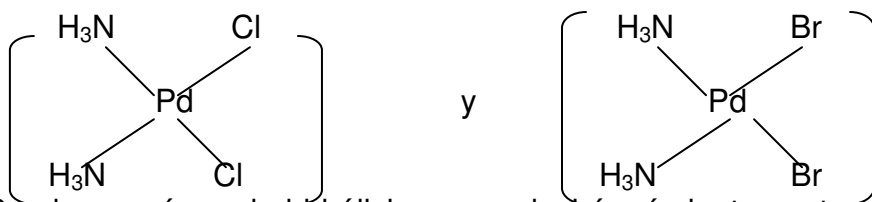


Así también en la reacción:



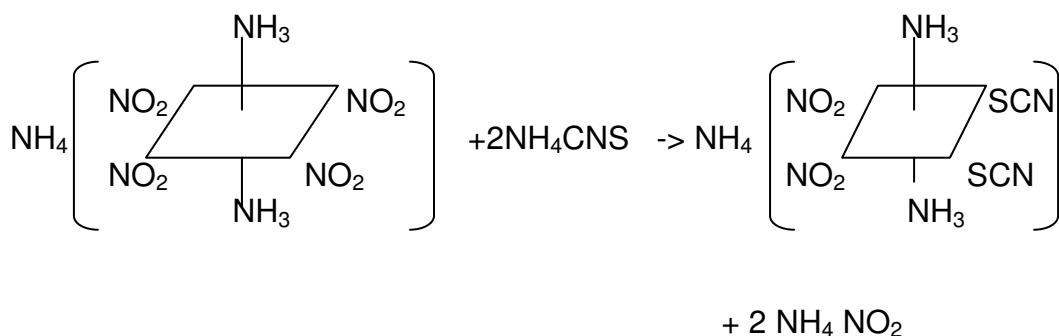
Los iones de cloro que se encuentran en la línea Cl-Pt-Cl son más lábiles que el otro.

Similarmente, si se compara la capacidad de hidrólisis de los complejos:



Se observará que la hidrólisis se producirá más lentamente en el complejo 1 que en 2, ya que el bromo tiene una actividad trans más activa que el clor y el amoniaco, que se encuentra en posición trans, con respecto al bromo y será más labil que el otro.

En los complejos de cobalto(III), el grupo NO_2^- tiene mayor trans-efecto que el grupo SCN^- . Por este motivo, cuando reaccionan el tetranitrodiammincobaltato y el sulfocianuro de amonio, se produce el desplazamiento sólo de dos grupos NO_2^- por grupos SCN^- :



Si se utiliza un exceso de sulfocianuro de amonio, no sucede el desplazamiento de más grupos NO_2^- en el complejo, porque el grupo SCN^- es más labil. Al mismo tiempo, gracias a la mayor trans-actividad de los grupos NO_2^- el proceso contrario sucederá fácilmente:



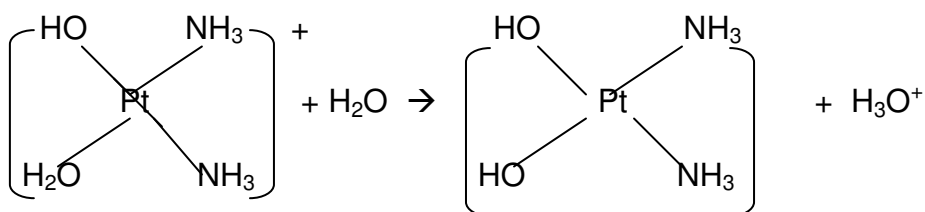
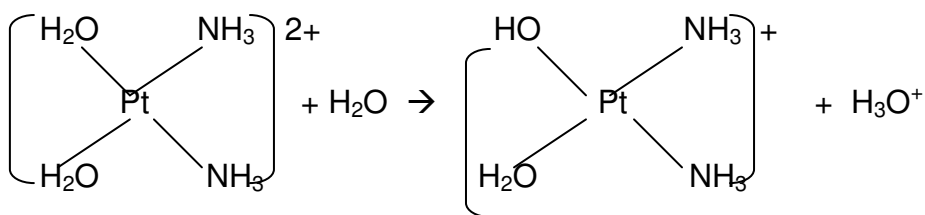
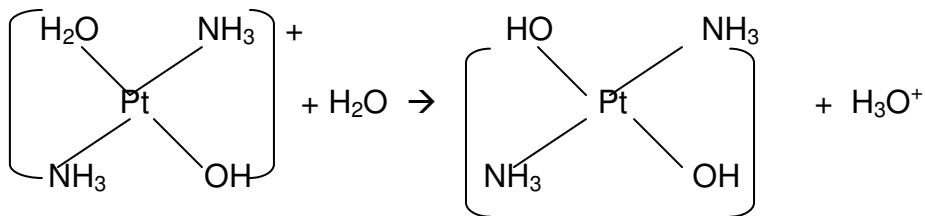
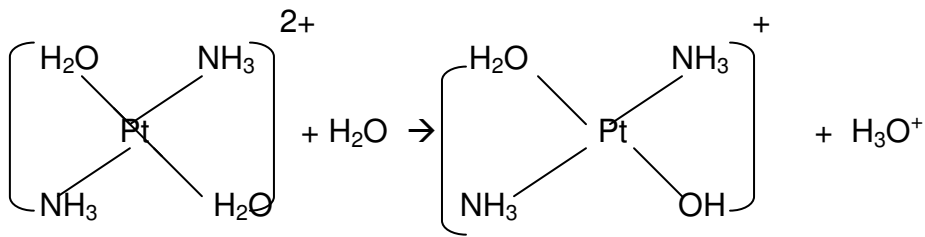


Utilidad del efecto trans en el estudio de la acidez de los complejos.

La capacidad de los ligandos que contienen hidrógeno, de perder (entregar) un protón, depende del efecto trans (del ligando que se encuentra en posición trans).

Mientras mayor sea la actividad trans del desplazador (que se encuentran diagonalmente opuesto al ligando que contiene hidrógeno), menor será la capacidad de este último a la pérdida del protón, es decir, más débil se expresan las propiedades ácidas del complejo. Por esto, las moléculas de agua que se encuentran en posición trans, al frente de otra molécula de agua, generalmente tiene mayores propiedades ácidas que las moléculas de agua que se encuentran en posición trans frente a moléculas que tienen mayor actividad trans (iones de cloro, bromo, hidroxilo grupos, nitro grupos, amoníaco, etc.)

Desprendimiento de protones del cis y trans diaquodiammin platino:

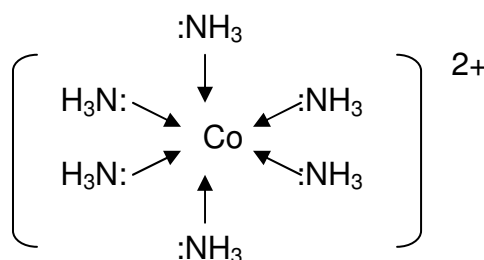


El isomero trans tiene mayores propiedades ácidas que los cis-isómeros. Esto se

9. Naturaleza del enlace químico en los compuestos de coordinación

De acuerdo con las teorías de Werner-Sidgwick-Lewis: “ los ligandos, donando de a un par de electrones, forman con el átomo central enlaces covalentes de dos electrones denominados enlaces de coordinación”. “Los iones generadores de complejos tienden a aceptar tantas parejas de electrones de los donantes, hasta que el número de electrones aceptados corresponda a la configuración del gas noble siguiente en el periodo.” Por ejemplo:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ El ión Co^{3+} tiene $z=24$, podrá aceptar seis parejas de electrones: $24 + (2 \times 6) = 36$, lo que corresponde al Kr



Hay excepciones, como en el caso del complejo:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ El ión Co^{2+} tiene $z=25$, podrá aceptar seis parejas de electrones: $25 + (2 \times 6) = 37$, lo que no corresponde a la configuración de un gas inerte.

Actualmente, para el estudio de la naturaleza del enlace M-L, se utilizan cuatro teorías, con métodos mecánico-cuánticos:

- Teoría de enlaces de valencia (Teoría de Pauling),
- Teoría de Orbitales Moleculares (Teoría de Mulliken),
- Teoría del Campo Cristalino (Teoría de Bethe) y
- Teoría del Campo de Ligandos.

Teoría de enlace de valencia.

Desarrollada por Linus Pauling (1931). Las ideas de hibridación de las orbitales atómicas, del carácter donador-aceptor del enlace M-L, de la posibilidad de formación de enlaces π , se explican con esta teoría.

Esta teoría permite, además, permite explicar la estructura, las propiedades magnéticas y los espectros de absorción de los complejos.

Por ejemplo, si se comparan las propiedades magnéticas de dos complejos del Fe(III): $[\text{FeF}_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Se observa que en el primer complejo se tiene un momento magnético $\mu = 5,9$ MB (Magnetones de Bohr), en cambio en el segundo $\mu = 1,8$ MB.

La EV explica estos datos de la siguiente manera:

El átomo de hierro (III) tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$. Los 5 electrones que se ubican en las orbitales 3d no están apareados (de acuerdo a la regla de Hund). El momento magnético del Fe(III) se calcula con la fórmula:

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{5(5+2)} = 5,9 \text{ MB}$$

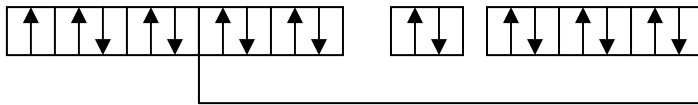
donde n- número de electrones no apareados;

Este valor coincide con el obtenido en el complejo de $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Sin embargo en el complejo cianurado el valor del momento magnético es 1,8 MB, es decir, responde a 1 electrón no apareado.

De acuerdo con la teoría EV, el enlace M-L es covalente. En la mayoría de los complejos con $n = 6$ (octaédricos), los seis ligandos ocupan los ejes de los

3d 4s 4p

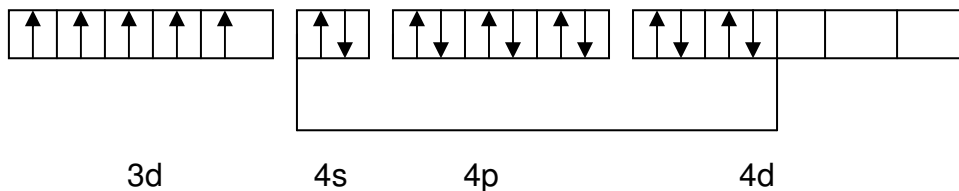
En el caso del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ el ión de Fe^{3+} está rodeado por seis ligandos (iones de CN^-) que tienen pares de electrones no compartidos. En total 12 electrones que pueden ser colocados en las celdas:



Estos 12 electrones que pueden ser representados como $3d^4 4s^2 4p^6$ favorece la formación de seis enlaces híbridos $d^2 sp^3$. Un electrón queda no apareado.

En este caso en la formación del complejo toman parte los orbitales d con un número cuántico principal menor que los orbitales s y p (orbitales d internos), tales complejos reciben el nombre de "orbitales internos".

En el caso del complejo $[\text{FeF}_6]^{3-}$ se considera que los 12 electrones se colocan en los niveles de tal manera que no se utilizan los niveles 3d, pero sí los 4d:



En este caso se forma la configuración $4s^2 4p^6 4d^4$ y enlaces híbridos sp^3d^2 . El número de electrones no apareados en este complejo es de 5 y en la formación de enlaces participan niveles 4d externos. Tales complejos se llaman de "orbitales externos".

De esta manera la teoría EV explica la disminución del valor del momento magnético de los átomos de hierro en el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en comparación con el complejo $[\text{FeF}_6]^{3-}$ o con el ión Fe^{3+} .

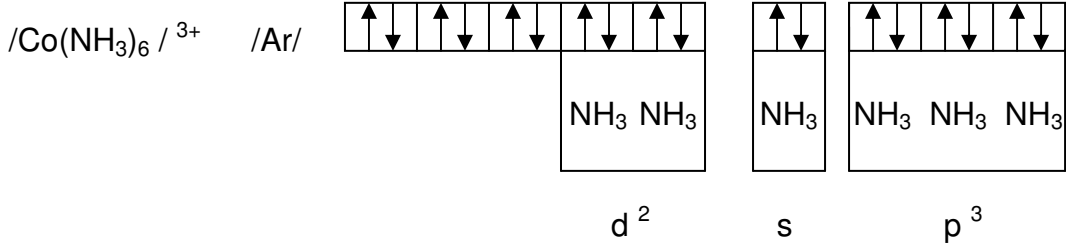
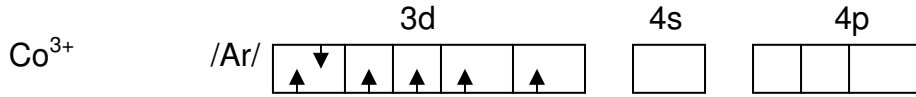
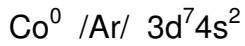
El método de enlace de valencia, se basa en el hecho que en un complejo el enlace M-donante es un enlace localizado por 2 electrones y el número de estos enlaces corresponde al número de coordinación del átomo central. El origen de la covalencia y la configuración espacial es explicada por la Teoría de la hibridación de los orbitales atómicos. Todos los ligandos están enlazados de la misma manera, al átomo central y ocupan posiciones equivalentes desde el punto de vista geométrico. Al mismo tiempo la orbital híbrida acepta un par de electrones de un ligando, formando, con cada ligando un enlace de valencia δ , estos son de tipo donante-aceptante. Los metales de transición pueden también formar enlaces múltiples π . En el caso en que el ión metálico central es donante y el ligando aceptante de electrones, el enlace se llama π -dativo.

Pauling clasifica los complejos en dos tipos: aquellos en los cuales los ligandos donan electrones, son enlaces coordinativos clásicos de tipo δ . Cuando son los metales los que donan electrones a los ligandos se producen enlaces múltiples π -dativos.

Por ejemplo, en el caso del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para formar los 6 enlaces δ usa dos orbitales d del Fe^{2+} , d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ los otros tres orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} no pueden participar en la formación de los enlaces δ (por su orientación). Sin embargo, estos están convenientemente orientados para realizar enlaces π -dativos con orbitales p o d vacantes de los ligandos, estos enlaces son más débiles que los δ .

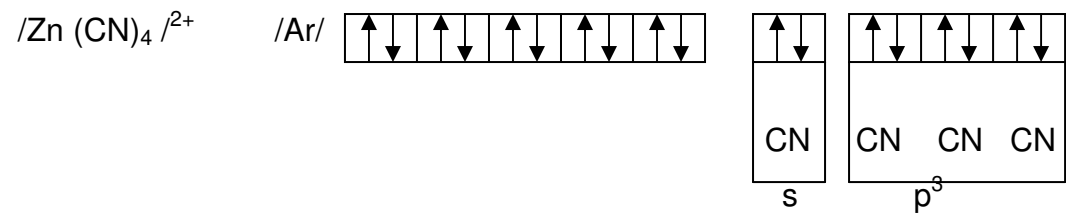
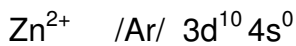
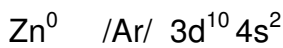
Hibridación octaédrica.

La Hibridación octaédrica más frecuente es la d^2sp^3 que se realiza por la participación de dos orbitales $(n-1)d$ vacantes, uno de tipo ns y tres de tipo np del metal. Los 6 orbitales equivalentes que resultan de la Hibridación, se orientan



Hibridación tetraédrica

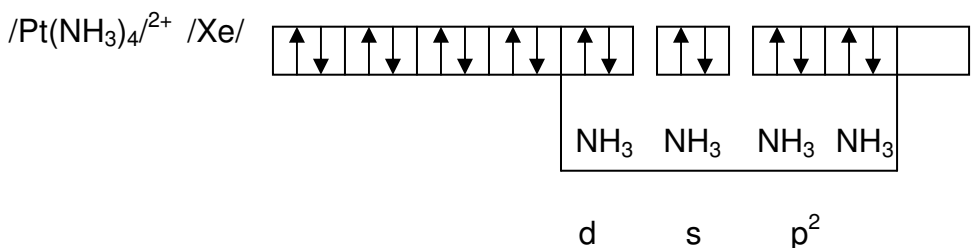
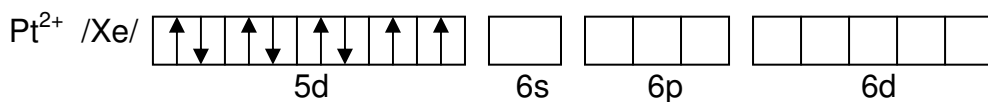
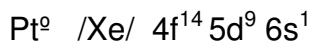
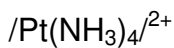
Los átomos que tienen los orbitales d total o parcialmente ocupados, como el Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(I), Ag(I), Au(I) forman complejos con estructura espacial tetraédrica, en especial por hibridación de tipo sp^3 , por ejemplo en $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$



Hibridación cuadrada-plana

Otro grupo considerable de complejos con $nc:4$ presenta una estructura cuadrada plana, a la cual le corresponde una hibridación de tipo dsp^2 . A este grupo pertenecen complejos de níquel (II), PD(II), Pt(II), Au(III) y otros.

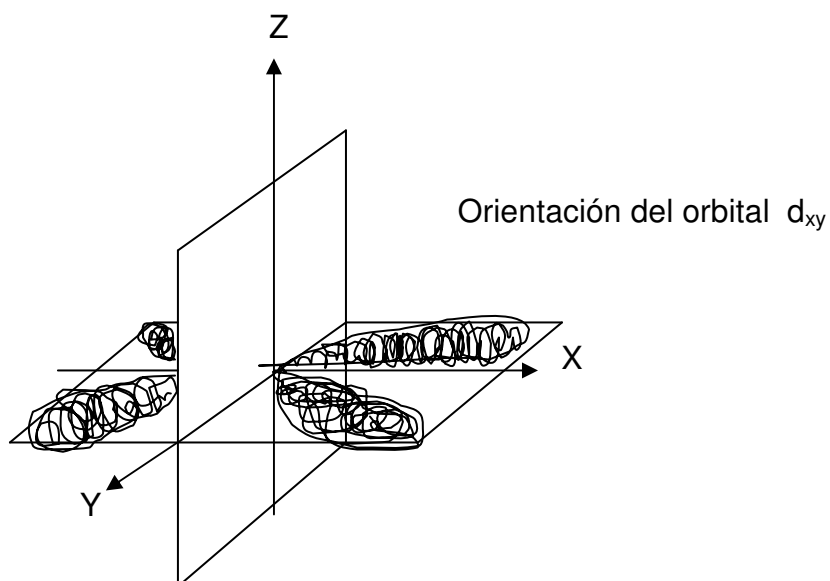
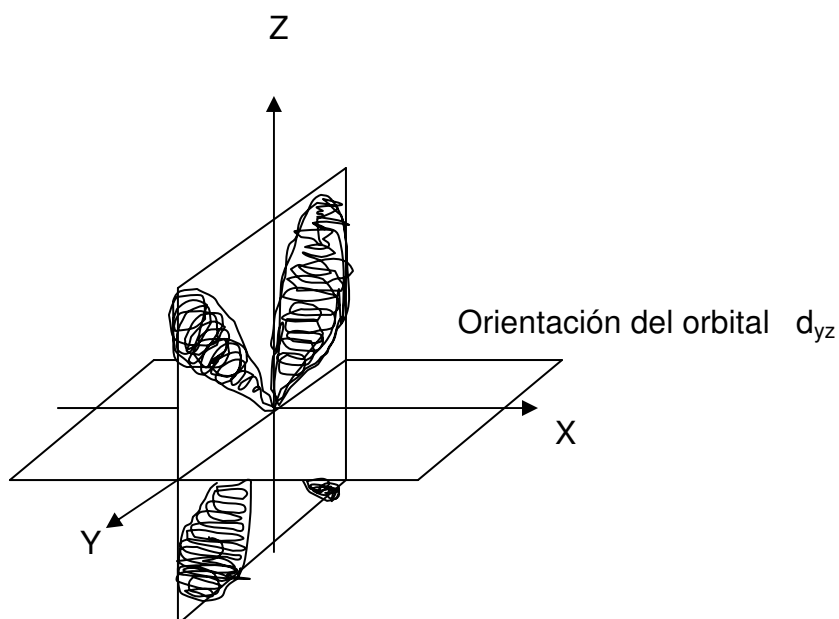
Por ejemplo:

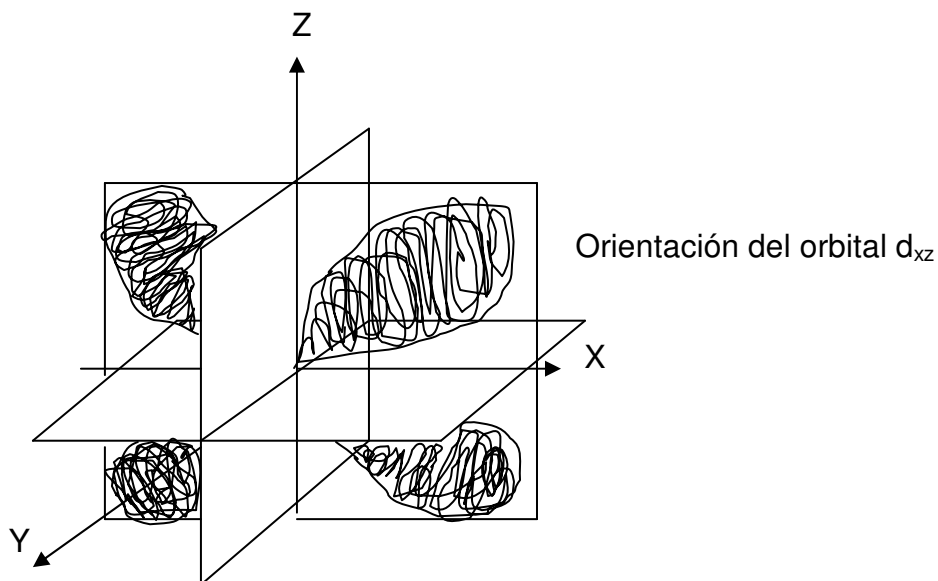


Enlaces π - dativos

Pauling clasifica los complejos en dos tipos: aquellos en los cuales los ligandos donan electrones, en los cuales se producen enlaces coordinativos clásicos de tipo δ , y aquellos en los cuales son los metales los que donan electrones a los ligandos, en este caso se producen enlaces múltiples π -dativos.

Por ejemplo en el complejo: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, para formar los seis enlaces δ se usan dos orbitales d del Fe^{2+} , d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ los otros tres orbitales (d_{xy} ; d_{xz} ; d_{yz}) no pueden participar en la formación de enlaces δ (por su orientación). Sin embargo, estos están convenientemente orientados, para realizar enlaces π - dativos con orbitales p o d vacantes de los ligandos, estos enlaces son más débiles que los δ . De manera semejante se forman los enlaces π - dativos, en los carbonilos metálicos y en los complejos con hidrocarburos no saturados (complejos π)





Este fenómeno de donación inversa entre el átomo central hacia el ligando, tiene doble importancia: determina la formación de un nuevo tipo de enlace (que influye en el fortalecimiento del enlace M-L) y disminuye la carga negativa acumulada por el átomo central formador del complejo, aceptando pares de electrones de los ligandos, carga que posteriormente se difunde por el ligando, contribuyendo al aumento de la estabilidad del complejo.

Teoría del campo cristalino (TCC).

Bethe mostró que los estados que resultan de una configuración electrónica dada, degenerada en el ión libre, se separa en dos o más estados no equivalentes, cuando el ión es introducido en una red cristalina. La TCC considera el enlace M-L esencialmente iónico.

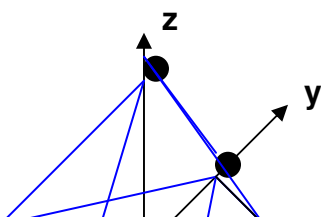
Utilizando métodos de la Teoría de grupos, demostró cómo pueden ser determinados los estados resultantes bajo esta condición. El contorno de un catión determina esta separación solo mediante fuerzas electrostáticas. Es decir, los ligandos son representados por cargas puntiformes (dipolos puntiformes). Aquí se desprecia totalmente la interacción covalente y los ligandos juegan un papel muy limitado: sólo crean un campo eléctrico ("campo cristalino") cuyo efecto es la destrucción de la simetría esférica del ión libre. Por consiguiente, matemáticamente hablando, la interacción del ión metálico central con los ligandos puede ser descrita como una "perturbación" de los niveles energéticos bajo la acción de un campo de cargas puntiformes. El potencial creado por los ligandos esta comprendido en el hamiltoniano del ión libre bajo un término V .

Se trata siempre de establecer el origen y las consecuencias del desdoblamiento de los orbitales del ión metálico central.

Aplicaciones de la TCC.

Caso del desdoblamiento de los términos del ión central en campo de simetría cúbica.

Dado del complejo octaédrico $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ en el cual el ión metálico tiene configuración d^1 . El entorno puede ser esquematizado de la siguiente manera:

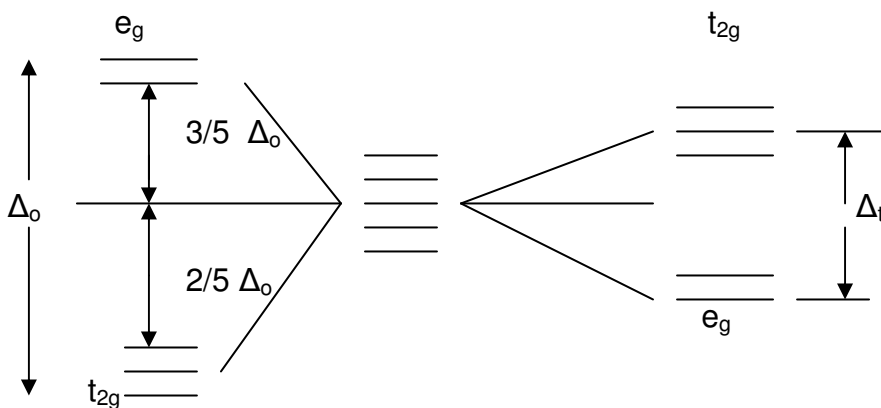


En el ión libre este electrón puede encontrarse, con la misma probabilidad, en cualquiera de las cinco orbitales d, porque todos son equivalentes.

Cuando el ión se encuentra rodeado de ligandos (en un campo cristalino) la situación cambia. La interacción conduce a la desestabilización de los orbitales d. Si estos ligandos se encuentran a igual distancia de los 5 orbitales d, el campo creado por los ligandos afectará de la misma forma a cada uno de ellos. En este caso, los orbitales d continuarán degenerados, por causa de la interacción con los ligandos, su energía será considerablemente mayor.

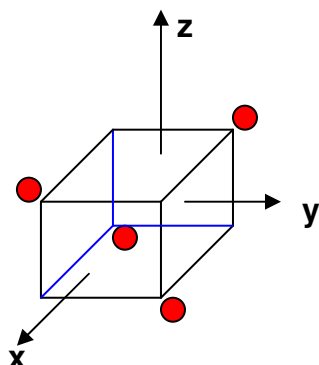
Pero si los 6 ligandos se encuentran, en las cúspides de un octaedro y el ión metálico en el centro de él, entonces los orbitales d no continuarán siendo equivalentes energéticamente.

La interacción con los ligandos que se encuentran en la dirección de los ejes x, y, z será mucho mayor. Por consiguiente los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} se afectarán en mayor grado que los otros cuyas densidades máximas de carga están orientadas a lo largo de las bisectrices de los ángulos formados por las direcciones de enlaces. Esto significa que en un campo octaédrico, los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} serán más altos en energía que los d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} . Esto se muestra esquemáticamente de la siguiente manera:



Cuantitativamente los parámetros Δ_o y Δ_t se determinan experimentalmente por la posición de los máximos, mediante los espectros de absorción de los respectivos complejos.

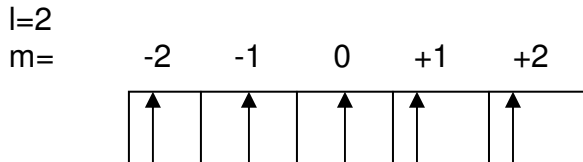
Como se observa, en los complejos tetraédricos se produce la inversión de la posición de los niveles energéticos. En esta estructura, ninguno de los 4 ligandos no está orientado directamente a lo largo de ninguno de los orbitales d del metal.



La dirección de los orbitales e_g pasa a través de las caras del cubo y aquellas de

directamente en contra de los ligandos , el valor de Δ_t es menor que en los octaédricos: $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$

Dado un átomo o ión aislado que tiene una configuración $3d^5$. Para estos electrones, se tiene que $l=2$; $m= -2,-1,0,+1, +2$. Por la regla de Hund, los cinco electrones deben estar desapareados:

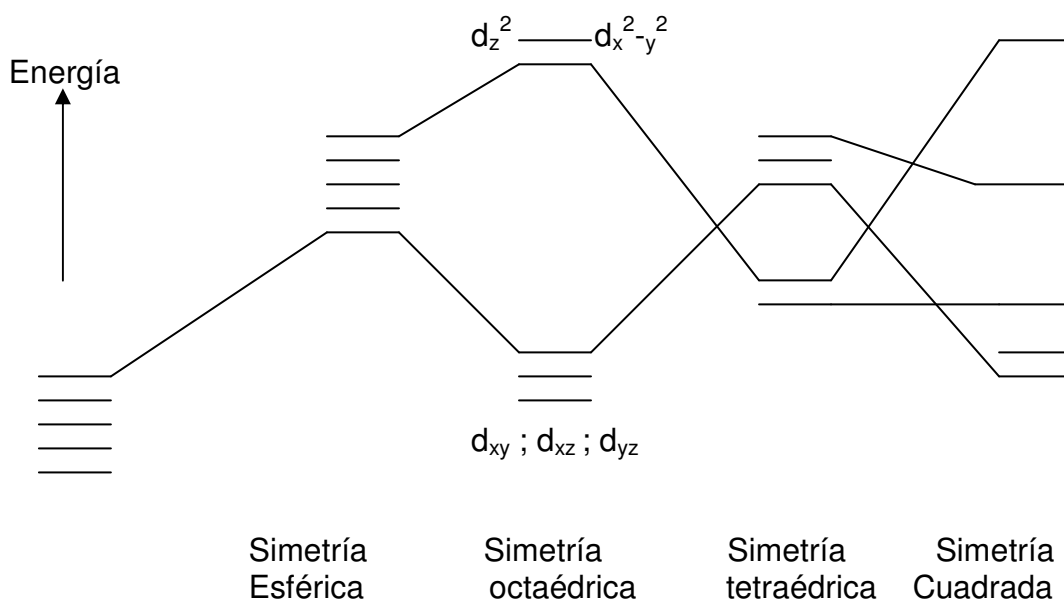


Estos cinco electrones se encuentran a igual distancia del núcleo y tienen igual espín, pero diferente orientación en el espacio, creada por las nubes de carga negativa. La densidad electrónica máxima para tres orbitales esta orientada por las bisectrices de los ángulos entre los ejes de las coordenadas y los dos restantes a través de los ejes.

Si el átomo o ión, que tiene 5 electrones d, se encuentra en el espacio exento de un polo eléctrico exterior, la energía de los cinco orbitales d será igual, es decir, los 5 orbitales d, responderán a un nivel energético, representado por un grupo de líneas juntas. Si este átomo o ión se encontrara en un campo de simetría esférica (cargas negativas equidistantes). Entonces sobre las cinco nubes electrónicas actuará la misma fuerza de repulsión, como resultado, los cinco electrones d, responderán a un nivel energético, que se encontrará a una energía mayor al caso anterior.

Si el mismo átomo o ión, se colocara en el interior de un campo creado por partículas negativas , colocadas en las cúspides de un octaedro regular, que pasan a través de los ejes X, Y, Z . En este caso las tres orbitales d : d_{xy} ; d_{xz} ; d_{yz} , se encontrarán en condiciones más cómodas (energéticamente hablando), por cuanto las nubes electrónicas no se encuentran orientadas directamente hacia las partículas negativas, sino entre ellas. Las otras dos, en cambio, se orientan directamente en contra de las partículas negativas, por consiguiente, la repulsión será mayor. Estas orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ son energéticamente más altas.

En el siguiente esquema se representa el desdoblamiento de las cinco orbitales d en campos de diferente simetría.



campo cuadrado, si el cuadrado se describe en el plano xy, alrededor de la partícula que tiene electrones d, estos se distribuirán en cuatro niveles, de los cuales el inferior está doblemente degenerado.

Distribución electrónica de en complejos octaédricos.

A continuación se distribuirán los electrones en los casos de complejos de alto spin y de bajo spin.

Configuración electrónica	Nº de electrones			
	Configuración de bajo spin		Configuración de alto spin	
	En el nivel t_{2g}	En el nivel e_g	En el nivel t_{2g}	En el nivel e_g
1	1	0	1	0
2	2	0	2	0
3	3	0	3	0
4	4	0	3	1

Si se tiene 1 electrón este caerá en el nivel t_{2g} (por ser el inferior de menor energía). Lo mismo sucederá para el 2do y 3er electrón. El problema se complica con el 4to. Electrón, que se situará en el nivel energético superior (e_g), debido a que en este caso, el Nº de electrones desapareados será el máximo. La regla de Hund se cumple porque entre dos electrones, que se encuentran en un orbital, tiene lugar una repulsión. En efecto, en un átomo libre o ión libre, en el caso de la degeneración quintuple, el 4to. Electrón caerá en la orbital no ocupada. En este caso, cuando se desdoblán los niveles, el nivel e_g tiene tal energía, que en él no habrá repulsión de otro electrón, pero en cambio el nivel t_{2g} , tiene tal ventaja que será energéticamente más bajo. Por esto si la diferencia en energía de los niveles t_{2g} y e_g ($10Dq$) es mayor que el aumento de energía, producto de la repulsión de dos electrones en un orbital, entonces el 4to. Electrón caerá en el nivel t_{2g} , si es menor, caerá en el nivel e_g . De esta manera, se realizan dos casos: uno corresponde a 4 electrones desapareados y otro a 2 electrones desapareados.

El 5to. Electrón análogamente al cuarto, en función al valor de $10 Dq$ puede caer tanto en t_{2g} ($10 Dq$ grande) o bien en e_g ($10 Dq$ pequeño).

El 6to. Electrón en cualquier caso caerá en el nivel t_{2g} , porque en el nivel e_g ya hay dos electrones.

El 7mo. Y 8vo electrón, si $10Dq$ es grande, caerán en el nivel e_g , porque el nivel t_{2g} en este caso ya está ocupado, si $10 Dq$ es pequeño, caerá en t_{2g} (en él hay lugar para dos electrones)

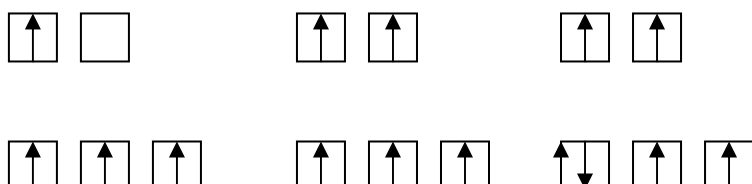
El 9mo. y 10mo. electrón se distribuirán en los niveles t_{2g} y e_g respectivamente.

Configuración electrónica	Nº de electrones					
	Configuración de bajo spin			Configuración de alto spin		
	En el nivel t_{2g}	En el nivel e_g	Nº de e desapareados	En el nivel t_{2g}	En el nivel e_g	Nº de e desapareados
1	1	0	1	1	0	1
2	2	0	2	2	0	2
3	3	0	3	3	0	3
4	4	0	2	3	1	4
5	5	0	1	3	2	5
6	6	0	0	4	2	4
7	6	1	1	5	2	3
8	6	2	2	6	2	2
9	6	3	1	6	3	1
10	6	4	0	6	4	0

De aquí se conoce una clasificación de los compuestos complejos, como “de campo debil” y “de campo fuerte”.

Un complejo octaédrico que tenga 4,5,6, o 7 electrones d, puede tener cualquiera de dos configuraciones electrónicas en su estado fundamental:

Campo debil- Esta desapareado el máximo número d electrones. Estas configuraciones se llaman de “alto spin”:



de 2 electrones (como en el caso de los Orbitales atómicos (OA)). A diferencia de los OA, los enlaces realizados por OM no son localizados entre 2 átomos, están deslocalizados y los electrones se mueven en un campo de muchos núcleos.

La teoría de los OM fue elaborada por: Hund (1926), R.S. Mulliken, Huckel y Van Vlack (1935)

En general un OM se puede representar en forma de una combinación lineal de OA:

$$\Psi = \sum_i a_i \psi_i$$

Donde ψ_i es la OA concentrada en el átomo i

a_i es el coeficiente numérico que indica la contribución relativa de diversos OA en la OM considerada.

De esta manera la OM correspondiente a un complejo octaédrico se representará por la siguiente combinación lineal:

$$\Psi = a \psi_0 + \sum_{i=1} a_i \psi_i$$

$$\Psi = a \psi_0 + b\Theta$$

Donde ψ_0 es el OA del ión central

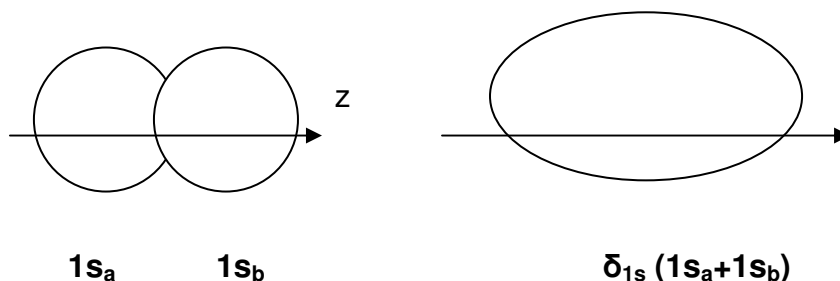
ψ_i es el OA del ligando

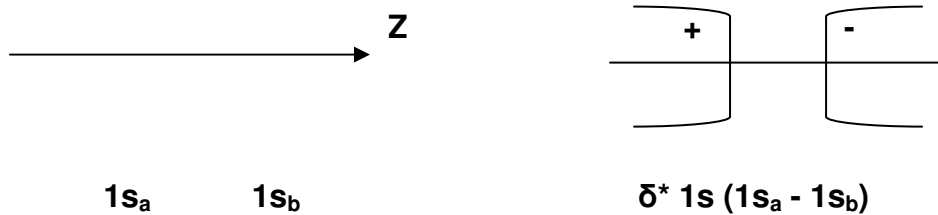
Θ es el OM del sistema de los 6 ligandos.

Por combinación lineal de los OA se obtienen dos tipos de OM:

OM de enlace o ligantes, resultantes por la suma de la superposición, caracterizados por tener energía menor que los OA, y la densidad máxima de las nubes electrónicas se encuentra dispuestas en el espacio entre los núcleos atómicos.

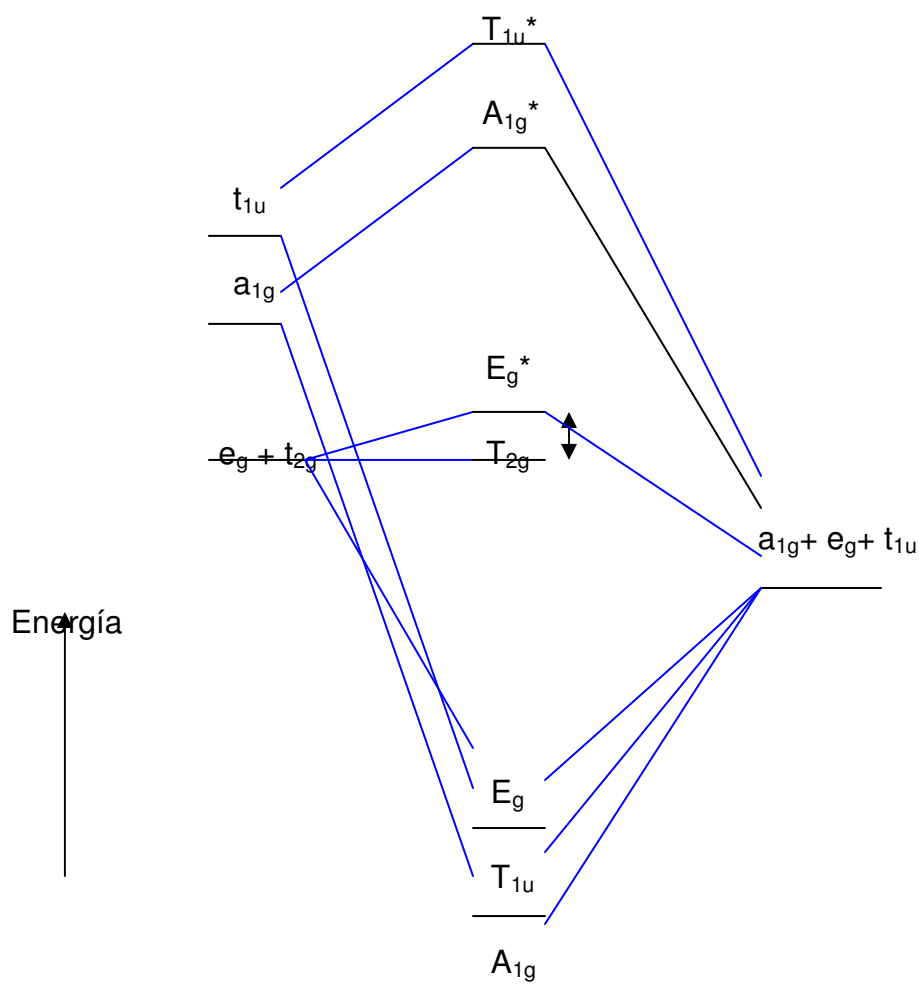
OM de antienlace o antienlazantes, resultantes de la resta de la superposición, en los cuales la energía es mayor que los OA y la densidad electrónica en la región entre los núcleos atómicos es nula. Así por ejemplo, las orbitales de enlace, se pueden esquematizar de la siguiente manera:





La ocupación de los OM con electrones se realiza en el siguiente orden: Primero se ocupan los orbitales de energía menor, luego los de energía mayor. Los OM degenerados, es decir, los de igual energía, se ocupan primeramente, cada uno con un electrón y luego con el segundo electrón.

En el caso de los complejos octaédricos con simetría O_h resultan 6 OM de enlace con simetría A_{1g} , E_g y T_{1u} y 6 OM de antienlace de la misma simetría.



Orbitales
generadoras de
complejos

OM de simetría
Octaédrica O_h

Orbitales de
los ligandos

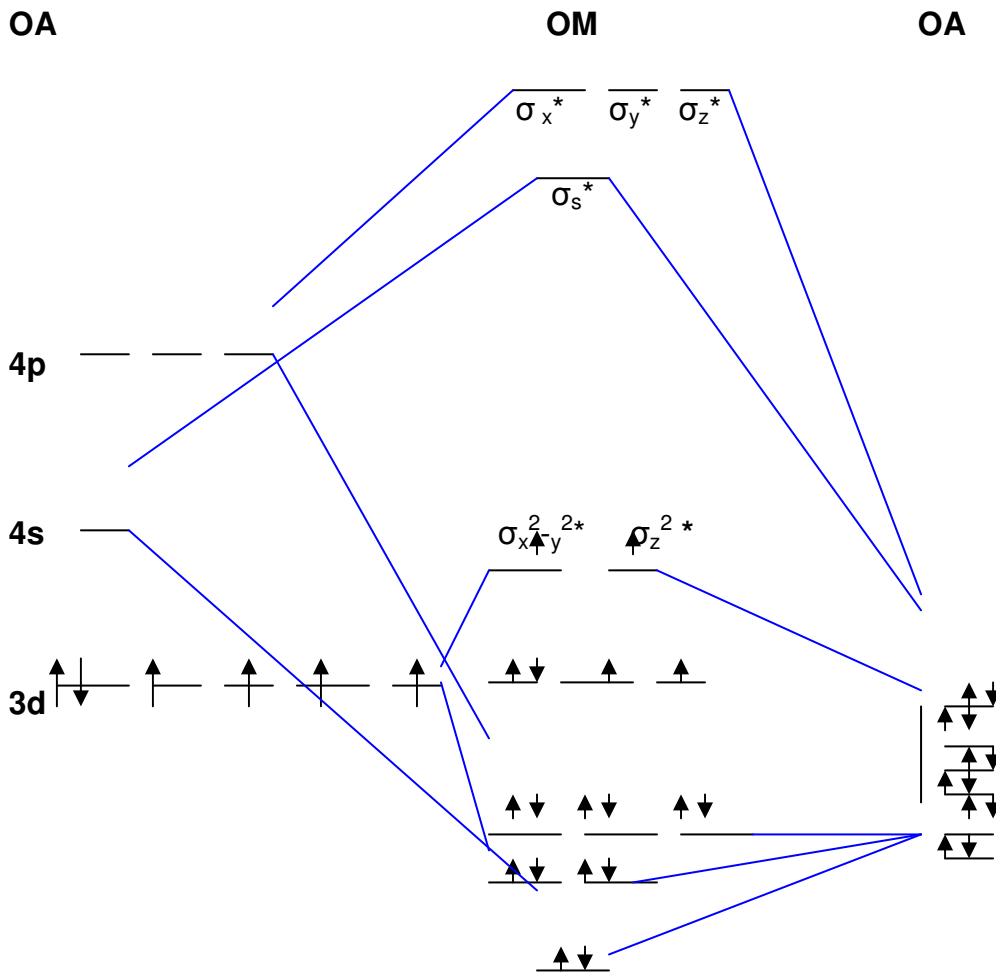


Orbitales del
Ión atómico
central

OM del complejo
Octaédrico

Orbitales de
los ligandos

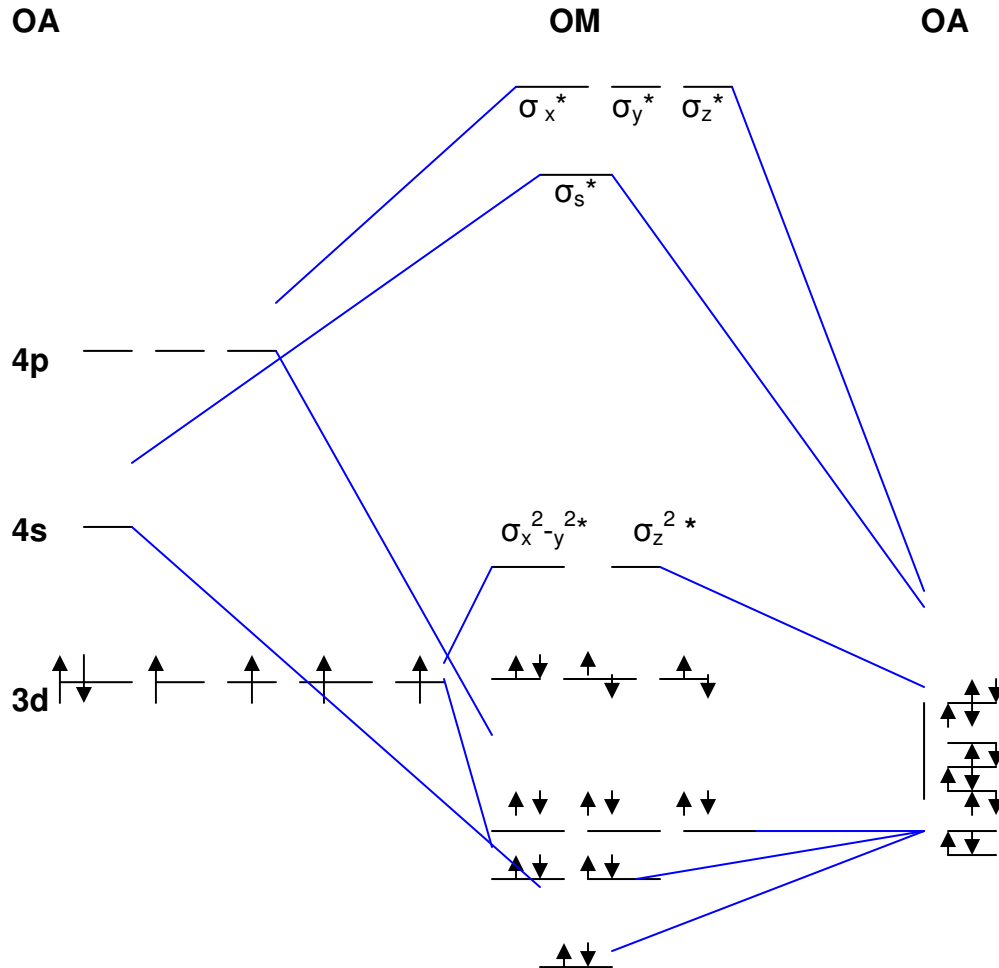
Esquema de distribución de los electrones de valencia en lo OM de un complejo octaédrico de alto spin.



Este diagrama corresponde a un complejo de alto spin, como por ejemplo al CoF_6^{3-} . En este, se observa que los 18 electrones de las OM, en las cuales participa el Co^{3+} , se distribuyen de la siguiente manera: 6 OM son de enlace, desde abajo hacia arriba corresponden a la σ_s con 2 electrones, σ_d (x^2-y^2 ; z^2) con 4 electrones, y luego σ_p (x; y; z) con dos electrones cada una. En total en estas orbitales se encuentran 12 electrones los que corresponden a los 6 enlaces M-L

Los restantes 6 electrones en el ión complejo de CoF_6^{3-} , se distribuyen 4 en los

Esquema de distribución de electrones en los OM de un complejo octaédrico de bajo spin $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Como se observa, a diferencia del caso anterior, los electrones se ubican en las OM no enlazantes (6 electrones) y los orbitales de antienlace carecen de electrones. Esto trae como consecuencia una notable diferencia en la magnitud del parámetro Δ_0 . Que se mide entre los niveles entre los niveles de los OM no enlazantes y el inmediatamente superior noenlazante.

Debido a la distribución simétrica de la densidad electrónica, los complejos más estables son los octaédricos, en los cuales, los tres orbitales π (d) contienen 1 o 2 electrones, cada uno; lo que corresponde a la configuración $t_{2g}^1 e_g^0$ o bien $t_{2g}^2 e_g^0$. Cuando el valor de Δ_0 es pequeño, son estables también los complejos con configuración $t_{2g}^3 e_g^0$ / $t_{2g}^2 e_g^1$

Factores que determinan las magnitudes de Δ_0 y Δ_t

1. Para los complejos de la primera serie de transición Δ_0 varía entre 7500 a 12500 cm^{-1} , para los iones $2+$ y entre 14000 y 25000 cm^{-1} para los iones $3+$

- Los ligandos pueden distribuirse en una serie en el orden de su capacidad para separar los niveles de los orbitales d, es decir, en el orden de los valores de Δ para los complejos de un ión metálico dado. Esta serie se llama "serie espectroquímica". Para algunos ligandos comunes, esta es: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} = H_2O < NCS^- < py = NH_3 < en < bipy < o-fenantren < NO_2^- < CN^-$
- El parámetro Δ está relacionado matemáticamente con la frecuencia en el máximo de absorción γ , por consiguiente, con la longitud de onda del máximo de absorción:

$$\gamma = \Delta / h \quad \text{y} \quad \text{como} \quad \lambda = c / \gamma$$

donde c- velocidad de la luz; h – constante de Planck y λ longitud de onda en el máximo de absorción.

Del espectro tendremos que: $\lambda = (c h) / \Delta$

Joergensen demostró que Δ_o puede calcularse aproximadamente a partir de la relación empírica $\Delta_o = f g$, donde f es un parámetro característico del ligando y g un parámetro característico del metal.

Valores de **f** y **g** para calcular Δ_o

Ligando	f	Ión metálico	g x10 ⁻³ , cm ⁻¹	Δ_o
Br ⁻	0.72	Mn ²⁺	8.0	5760
Cl ⁻	0.78	Ni ²⁺	8.7	6786
C ₂ O ₄ ²⁻	0.99	Ru ²⁺	20.0	19800
H ₂ O	1.00	Ag ³⁺	20.4	20400
py	1.23	Mo ³⁺	24.6	30258
NH ₃	1.25	Rh ³⁺	27.0	33750
CN ⁻	1.7	Ir ³⁺	32.0	54400
CN ⁻	1.7	Pt ⁴⁺	36.0	61200

Aplicaciones de la serie electroquímica

Antes del surgimiento de la teoría del CC, en los espectros de absorción de los complejos octaédricos, fueron observados una serie de regularidades. Por ejemplo, se observó que la sustitución sucesiva del I⁻ con Br⁻, Cl⁻ y H₂O determina el desplazamiento del sistema de bandas hacia λ progresivamente

Δ Crece más o menos independiente del ión metálico central de izquierda a derecha. En otras palabras para los compuestos de coordinación de un ión metálico dado, la energía de la primera banda de absorción debe crecer a lo largo de esta serie.

Cuanto más ancha sea la banda tanto tanto más desplazada estará, cuando se reemplacen los ligandos en un compuesto complejo dado, con ligandos situados cerca de ellos en la serie espectroquímica.

Para un ligando dado, el parámetro Δ varía en función de la naturaleza del ión metálico central, lo que permite que se defina la siguiente serie espectroquímica:

Mn(II) < Co(II) < Ni(II) < V(II) < Fe(III) > Cr(III) < V(III) < Co(III) < Mn(IV) < Mo(III) < Rh(III) < Ir(III) < Pt(IV)

Se observa un crecimiento de Δ a medida que aumenta el estado de oxidación del ión metálico (II) < (III) < (IV) al al pasar de una serie de transición a otra : $3d^n < 4d^n < 5d^n$

BIBLIOGRAFÍA.

1. Cotton And Wilkinson. Basic Inorganic Chemistry Wiley International Edition.
2. Hukeey, J.E. Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity. Harper and Row.
3. Moeller T. 1961. Química Inorgánica . Editorial Reverté, S.A.
4. Cotton, F.A. y Wilkinson, G. 1978(*). Química Inorgánica Básica. Limusa.
5. Dodd, R.E. 1965(*). Química Inorgánica Experimental. Reverté.
6. Jolly W. L. 1977(*). Principios de Química Inorgánica. McGraw-Hill
7. Lagowski J.J. 1984(*). Química Inorgánica Moderna. Reverté.
8. Manku G.S. 1961(*). Principios de Química Inorgánica. Reverté.
9. Rochow E.G. 1981(*). Química Inorgánica Descriptiva, Reverté.
10. Poterfiel W.W. 1984(*). Inorganic Chemistry. Addison Wesley.

