

Química de coordinación

Química General e Inorgánica

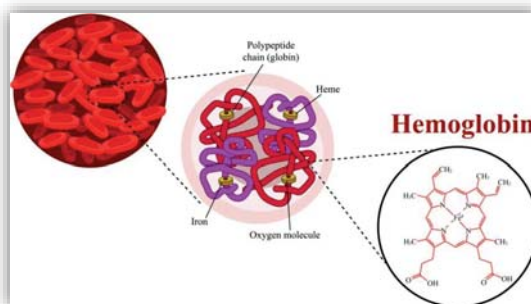
2026

Introducción a la Química de los iones metálicos de la primera serie de transición



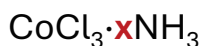
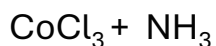
Profesora

Dra. Ma. Florencia Mangiameli



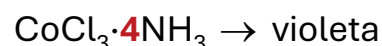
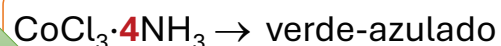
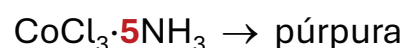
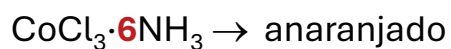
1

Contexto histórico: Desde finales del siglo XVIII hasta finales del XIX, se aislaron y estudiaron numerosos compuestos nuevos que mostraban propiedades “enigmáticas” a la luz de las teorías de enlaces de la época.



estables y neutros,
no se espera que
reaccionen

¡Reaccionan entre sí
formando 4 nuevos
compuestos de distintos
colores!



¡Misma fórmula y
distinto color!



2

Son electrolitos fuertes → se disocian completamente en agua en sus iones

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (anaranjado)

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (púrpura)

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (verde)

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (violeta)



Según la fórmula propuesta, tienen 1 Co^{3+} y 3 Cl^- indicando que se deberían formar **4** iones por fórmula unidad, sin embargo...

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$ se forman **4** iones por fórmula unidad

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$ se forman **3** iones por fórmula unidad

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$ se forma **2** iones por fórmula unidad

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$ se forman **2** iones por fórmula unidad

¡Producen diferentes números de iones al disolverse en agua!



Entonces... ¿Cómo están unidos los iones en cada uno?

3

Su reacción con un exceso de AgNO_3 (una técnica que suele emplearse para averiguar la cantidad de Cl^- “libres” de un compuesto iónico) da lugar a la precipitación de cantidades variables de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$.

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3(\text{ac}) + (\text{exceso}) \text{AgNO}_3(\text{ac}) \rightarrow 3 \text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{otros productos}$

→ Todos los Cl^- reaccionan
→ Todos están libres

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3(\text{ac}) + (\text{exceso}) \text{AgNO}_3(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{otros productos}$ → solo 2 Cl^- reaccionan

→ ¡Uno de los Cl^- no está libre para hacerlo!

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3(\text{ac, verde}) + (\text{exceso}) \text{AgNO}_3(\text{ac}) \rightarrow 1 \text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{otros productos}$

→ solo 1 Cl^- reacciona
→ ¡2 de los Cl^- no están libres para hacerlo!

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3(\text{ac, violeta}) + (\text{exceso}) \text{AgNO}_3(\text{ac}) \rightarrow 1 \text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{otros productos}$

Entonces... ¿Cómo están unidos los Cl^- en cada uno de estos compuestos?

4



Alfred Werner

1866 - 1919

En 1893 enunció la *teoría de la coordinación o de las valencias residuales*.

Los componentes moleculares inorgánicos funcionan como núcleo central; a su alrededor se ubica un número definido de otros átomos, radicales u otras moléculas según un patrón geométrico sencillo.

Descubrimiento de los isómeros de muchas combinaciones metálicas.

Propuso la configuración en octaedro de los complejos de los metales de transición (geometría molecular octaédrica).



En 1913 fue galardonado con el Premio Nobel de Química por teoría de la coordinación.

5

Werner postuló que la mayoría de los elementos presentan dos tipos de valencia:

Valencia primaria: corresponde al número de oxidación (número de electrones que pierde el átomo para formar el ion metálico).

Iones metálico con valencia primaria +1			
Valencia secundaria	Cu ⁺	Ag ⁺	Au ⁺
	2, 4	2	2, 4

Valencia secundaria: es el número de átomos donadores de electrones que rodean al ion metálico central y se denomina **número de coordinación**.

Iones metálico con valencia primaria +2						
Valencia secundaria	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pt ²⁺
	4, 6	6	4, 6	4, 6	4	4

Iones metálico con valencia primaria +3							+4
Valencia secundaria	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Co ³⁺	Sc ³⁺	Au ³⁺	Pt ⁴⁺
	4, 6	6	6	6	6	4	6

6

Los compuestos que forman complejos se conocen como **compuestos de coordinación**.

La mayoría de los compuestos de coordinación que estudiaremos contienen iones de metales de transición, aunque otros iones o metales también forman complejos.

Las *moléculas o iones que rodean el metal* en un ión complejo se denominan **ligandos**.

El ión central y los *ligandos enlazados a este*, constituyen la **esfera de coordinación primaria** del complejo.

Los *contraiones o moléculas próximas al compuesto de coordinación* constituyen la **esfera de coordinación secundaria** del complejo.

7

Para nuestro ejemplo de los compuestos de $\text{CoCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$



$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ - $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$
 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ - $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$

Las moléculas de NH_3 actúan como **ligandos** del ión Co^{3+} → si hay menos de seis moléculas de NH_3 , los ligandos restantes son iones Cl^- .

Los Cl^- que **no se liberan** cuando el compuesto es disuelto en agua están estrechamente ligados al ión metálico central. Por esta misma razón, no pueden reaccionar con el AgNO_3 .

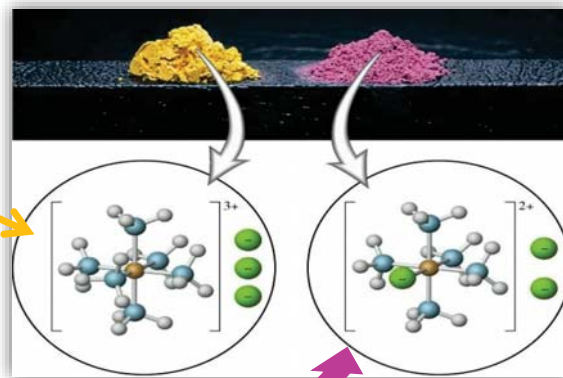
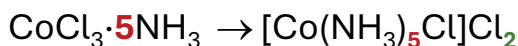
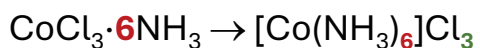
Están ligados/enlazados/coordinados con el ión central

Los Cl^- que **se liberan** al disolver en agua el compuesto *no están ligados al ión metálico central*. Por esta misma razón reaccionan con el AgNO_3 .

No están coordinados con el ión central, sino acompañando al ión metálico y las especies que este coordina.

8

Para escribir fórmulas de compuestos de coordinación, Werner sugirió usar paréntesis rectangulares para separar los grupos que están dentro de la esfera de coordinación de las otras especies que forman parte del compuesto.



Y estos dos complejos, ¿por qué tienen distinto color?

Volveremos más adelante con su explicación

9

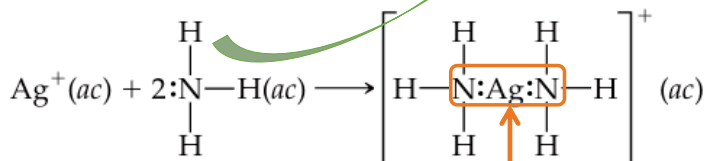
¿Cómo se enlazan los ligandos al ión metálico?



El enlace entre un ligando y un ion metálico es un ejemplo de interacción entre una base de Lewis y un ácido de Lewis.

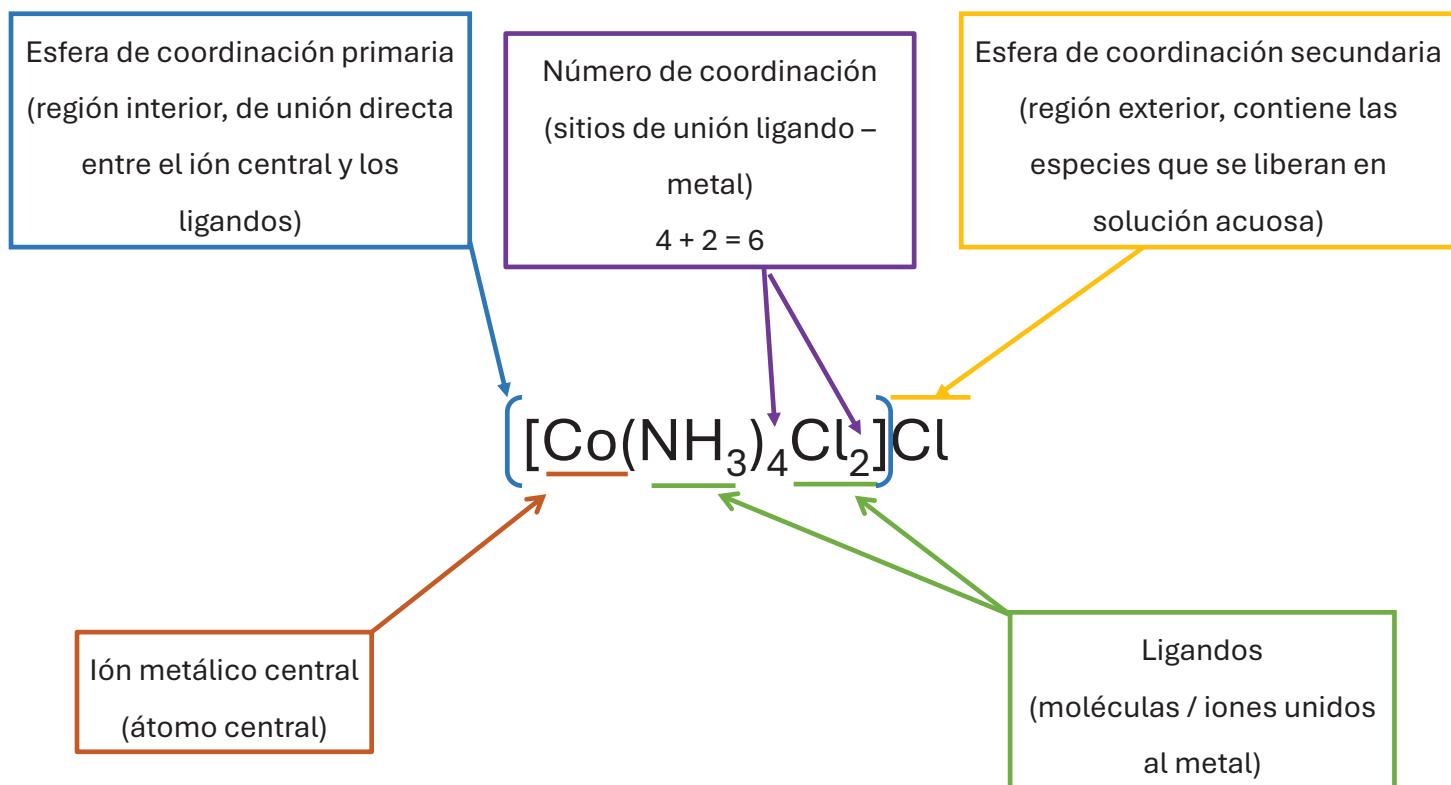
Los *iones metálicos* (en particular de metales de transición) tienen orbitales de valencia vacíos; pueden actuar como *ácidos de Lewis* (receptores de pares de electrones).

Los ligandos tienen pares de electrones no compartidos, pueden funcionar como *bases de Lewis* (donadores de pares de electrones).



El enlace entre el ión metálico y el ligando es resultado de compartir un par de electrones que inicialmente pertenecía al ligando. Es un *enlace covalente coordinado*.

10



11

La formación de enlaces metal-ligando altera notoriamente las propiedades del ión metálico. Un complejo metálico es una especie química definida cuyas propiedades químicas son diferentes de las del ion metálico y de los ligandos que la forman. Por ejemplo:

- ✓ Color
- ✓ Capacidad redox
- ✓ Magnetismo

12



¿Todos los complejos tiene carga? ¿Cómo saber la carga de un complejo?

La carga de un complejo es la suma de las cargas del átomo central y de los ligandos que lo rodean.

Complejos iónicos

Carga neta distinta de cero. Pueden ser:

- ✓ Aniónicos (carga negativa)
- ✓ Catiónicos (carga positiva)

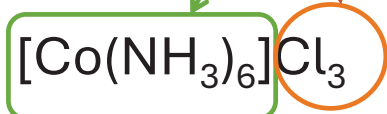
Complejos neutros

Carga neta igual a cero

Veamos unos ejemplos...

13

Recordemos que el **complejo** está dentro del corchete y lo que está por fuera es el **contraión**.



Todo el compuesto es neutro → el complejo debe tener carga positiva y de igual valor absoluto que los contraiones

El Cl^- tiene carga -1 y son 3 → los contraiones suman carga -3

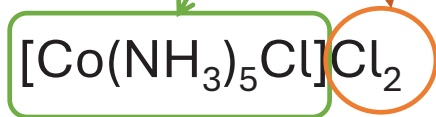
El complejo tiene carga +3

Si solo miramos el complejo, también podemos deducir su carga si conocemos el número de oxidación con el que actúa el ión central. Después solo resta sumar la carga de los ligandos unidos, tantas veces como estén presentes...

Ión central: Co^{3+}
Ligandos: NH_3 (neutro) (x 6)
→ el complejo tendrá una carga igual a la del ión central
 $[+3 + (6 \times 0) = +3]$

14

Recordemos que el **complejo** está dentro del corchete y lo que está por fuera es el **contraión**.



Todo el compuesto es neutro → el complejo debe tener carga positiva y de igual valor absoluto que los contraiones

El Cl^- tiene carga -1 y son 2 → los contraiones suman carga -2

El complejo tiene carga +2

Ión central: Co^{3+}

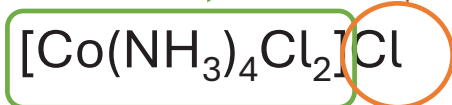
Ligandos:

- NH_3 (neutro) (x 5)
- Cl^- carga -1 (x 1)

→ el complejo tendrá una carga igual a $[+3 + (5 \times 0) + 1 \times (-1)] = +2$

15

Recordemos que el **complejo** está dentro del corchete y lo que está por fuera es el **contraión**.



Todo el compuesto es neutro → el complejo debe tener carga positiva y de igual valor absoluto que los contraiones

El Cl^- tiene carga -1 y es 1 → un solo contraión, con carga -1

El complejo tiene carga +1

Ión central: Co^{3+}

Ligandos:

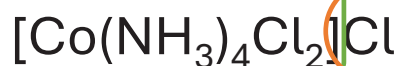
- NH_3 (neutro) (x 4)
- Cl^- carga -1 (x 2)

→ el complejo tendrá una carga igual a $[+3 + (4 \times 0) + 2 \times (-1)] = +1$

16

Alternativamente, si no conocemos el número de oxidación con el que actúa el ión central, podemos deducirlo de la carga del complejo.

Recordemos que el **complejo** está dentro del corchete y lo que está por fuera es el **contraión**.



Todo el compuesto es neutro → el complejo debe tener carga positiva y de igual valor absoluto que los contraiones

El Cl^- tiene carga -1 y es 1 → un solo contraión, con carga -1

El complejo tiene carga +1

Ligandos:

- NH_3 (neutro) (x 4)
- Cl^- carga -1 (x 2)

→ el complejo tendrá una carga igual a

$$[x + (4 \times 0) + 2 \times (-1)] = +1$$

Si x es la valencia del ión central, despejando obtenemos su valor

ión central: Co^{3+}

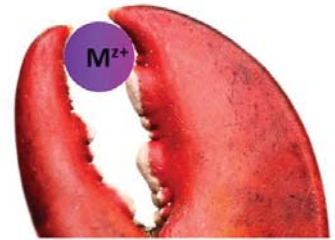
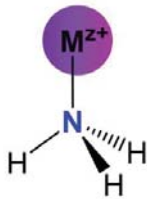
17

Ligandos

- ✓ Proviene de la palabra latina *ligare*, que significa “atar”.
 - ✓ Cuando forman un complejo, se dice que los ligandos se *coordinan* al metal.
 - ✓ Un ligando debe ser capaz de donar densidad electrónica a un centro metálico.
 - ✓ Son aniones o moléculas polares, con al menos un par no compartido de electrones de valencia.
-
- ✓ Monodentados: poseen un solo par de electrones para coordinar.
 - ✓ Bidentados: poseen dos pares de electrones para coordinarse, puede ocupar dos sitios de coordinación.
 - ✓ Polidentados: poseen mas de dos pares de electrones para coordinarse, puede ocupar más de dos sitios de coordinación.

18

Los ligandos bidentados y polidentados también se conocen como **agentes quelantes** debido a su capacidad para unirse al átomo de un metal como una “pinza”.



Chelate (from $\chi\alpha\lambda\epsilon$, “claw”)

19

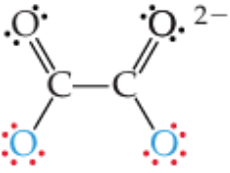
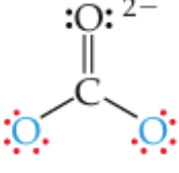
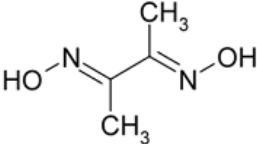
Ligandos monodentados más comunes

20

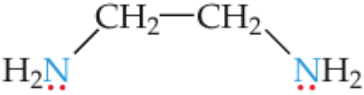
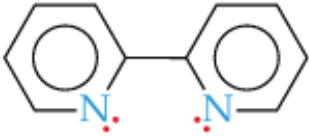
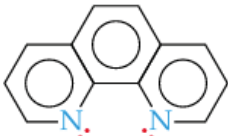
Agua	Amoniaco	Fluoruro	Cloruro

Cianuro	Tiocianato	Hidróxido	Nitrito

Atención: Ligandos monodentados con dos posibles sitios de unión, no simultáneos

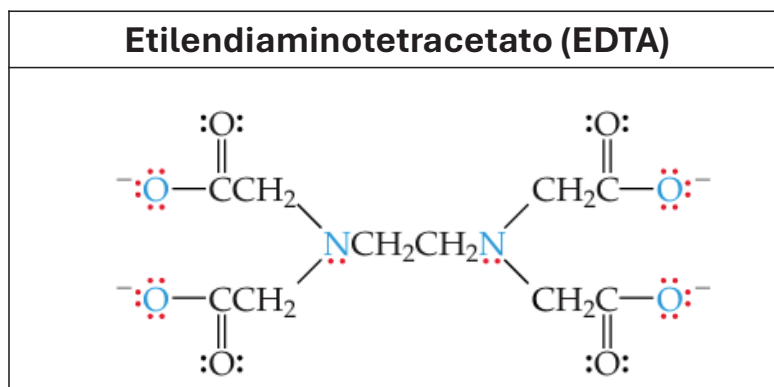
Oxalato	Carbonato	dimetilglioxima (DMG)
		

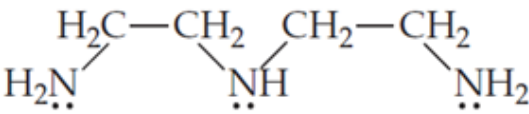
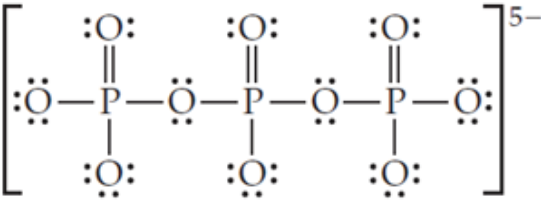
Ligandos bidentados más comunes

Etilendiamina (en)	Bipiridina (bipi o bpy)	Orto-fenantrolina (o-fen)
		

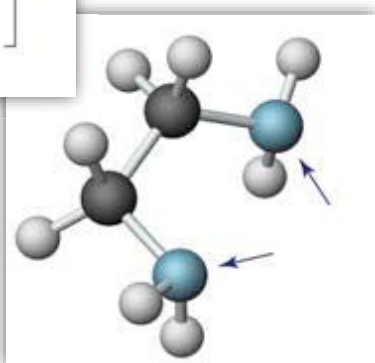
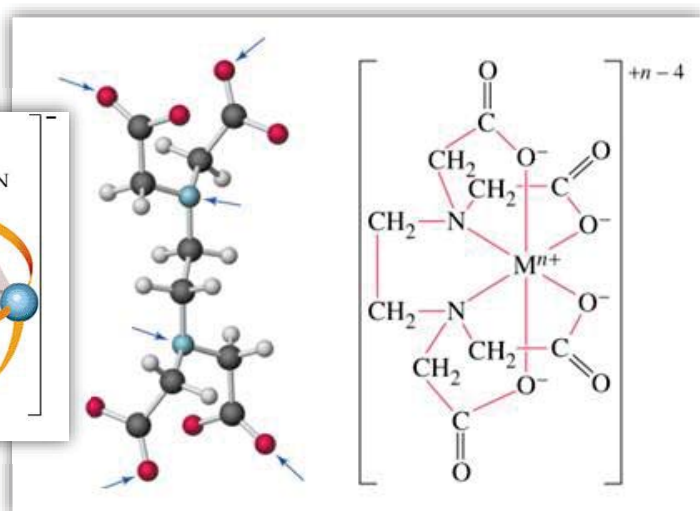
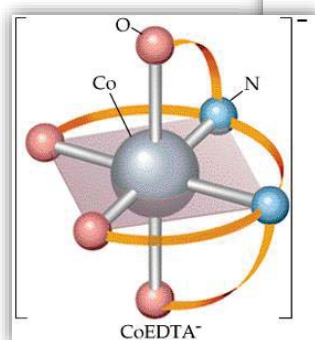
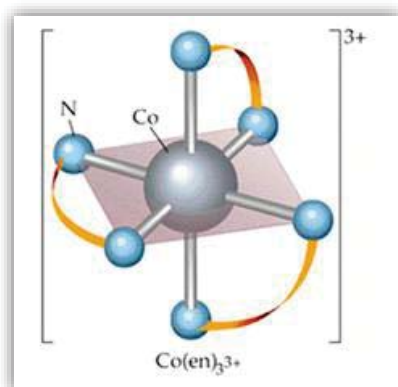
21

Ligandos polidentados más comunes



Dietilentriamina	Trifosfato
	

22



Ligandos quelantes

23

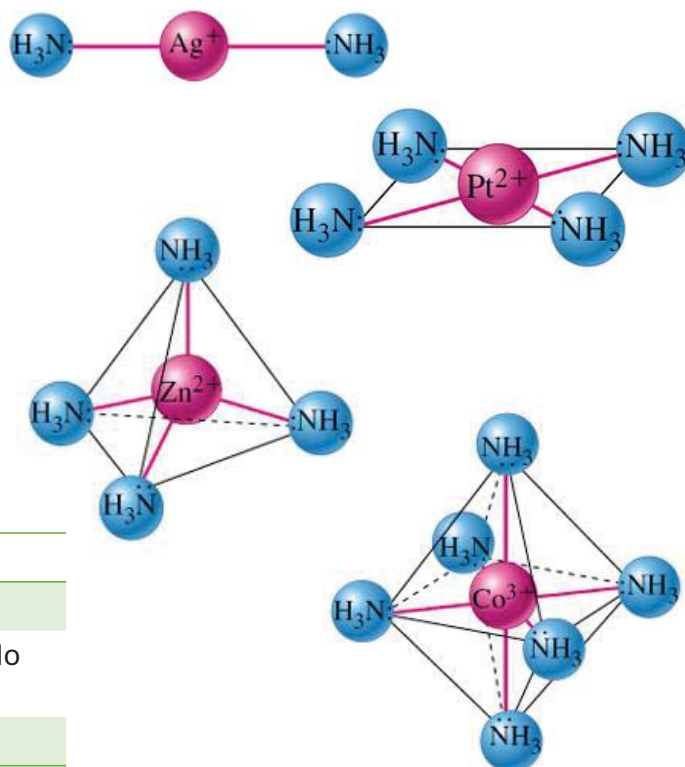
Geometría de los complejos

Existen diversas maneras de distribuir los ligandos alrededor del átomo central, dando lugar a distintas geometrías en los compuestos de coordinación.

Se relacionan con el número de coordinación.

Cada una de estas geometrías tiene distintas propiedades físicas y químicas.

Número de coordinación	Estructura
2	Lineal
4	Tetraédrica o cuadrado planar
6	Octaédrica



24

Nomenclatura

- ✓ Primero se escribe el catión y luego el anión. Cuando se los nombra, el anión se menciona antes que el catión, como en otros compuestos iónicos (ej. NaCl).
- ✓ Primero se nombran los ligandos, en orden alfabético, y al final el ion metálico.
- ✓ Los nombres de los ligandos aniónicos terminan con la letra **o** (terminaciones ito y ato no cambian).
- ✓ Un ligando neutro suele tomar el nombre de la molécula. Excepciones: H₂O (acuo), CO (carbonil) y NH₃ (amino)
- ✓ Cuando hay más de un ligando del mismo tipo, se nombran con los prefijos di-, tri-, tetra-, penta- y hexa- (los prefijos se ignoran cuando los ligandos se ordenan alfabéticamente).
- ✓ Si el ligando por sí mismo posee un prefijo, se utilizan los prefijos bis (2), tris (3) y tetrakis (4) para indicar el número.
- ✓ En complejos catiónicos, el número de oxidación del metal se escribe entre paréntesis y en números romanos después de su nombre.
- ✓ Si el complejo es un anión, su nombre termina en **-ato**

25

Fórmula	Nombre
H ₂ O	Acua o Acuo
NH ₃	Amin o Amino
CO	Carbonil
NO	Nitrosil
H ₂ NC ₂ H ₄ NH ₂	Etilendiamina
OH ⁻	Hidroxio
O ²⁻	Oxo
F ⁻	Fluoro
Cl ⁻	Cloro
Br ⁻	Bromo
I ⁻	Iodo
CN ⁻	Ciano

Nombres y fórmulas de algunos ligandos comunes

Fórmula	Nombre
-NCS ⁻	Isocianato
-SCN ⁻	Tiocianato
SO ₄ ⁻²	Sulfato
SO ₃ ⁻²	Sulfito
NO ₃ ⁻	Nitrato
-NO ₂ ⁻	Nitro
-ONO ⁻	Nitrito
CO ₄ ⁻²	Carbonato

26

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

Ejemplos de complejos neutros

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)_2]$
Bis(bisulfito)tetraminorutenio (II)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
Diamindicloroplatino(II)

Ejemplos de complejos iónicos

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
Sulfato de tetramincobre(II)
Complejo catiónico

$\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Hexacianoferrato de potasio
Complejo aniónico

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoCl}_6]$
Hexaclorocobaltato(II) de hexacuatitanio(IV)
Complejo catiónico y aniónico

27

Isomería

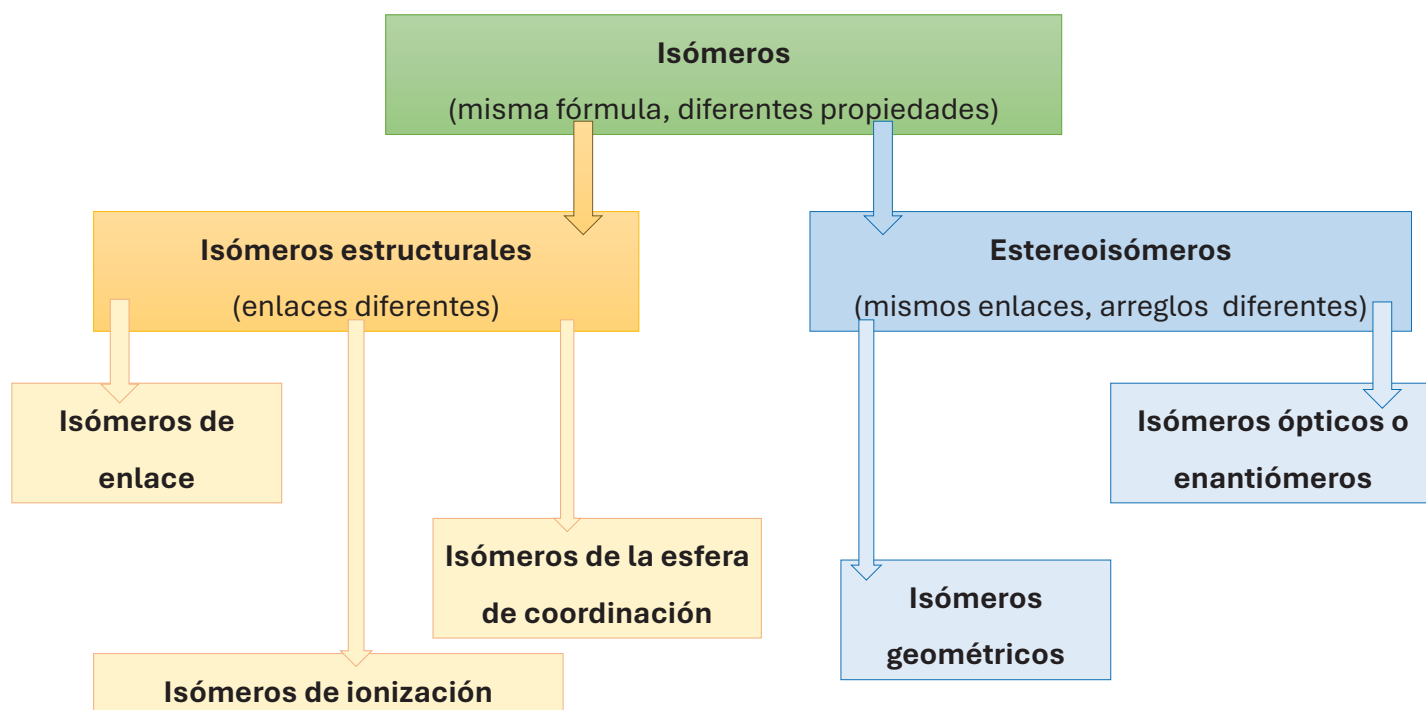
Propiedad de ciertos compuestos químicos que tienen la *misma fórmula molecular* (fórmula química no desarrollada, con igual proporción relativa de los átomos que conforman su molécula), pero poseen *estructuras químicas distintas* y, por ello diferentes propiedades y configuración.

Isómeros

Compuestos que, aun compartiendo la misma fórmula, se distinguen por presentar un arreglo diferente de sus átomos constituyentes.

28

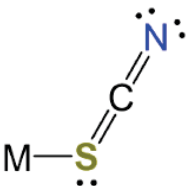
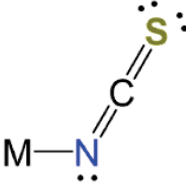
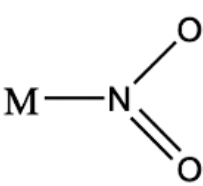
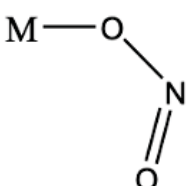
Tipos de Isómeros



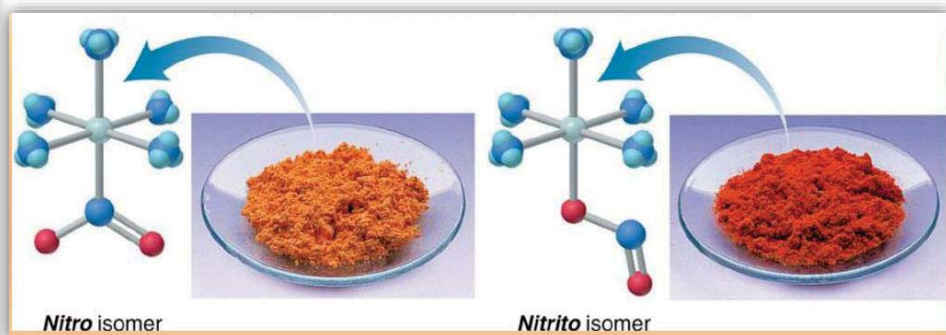
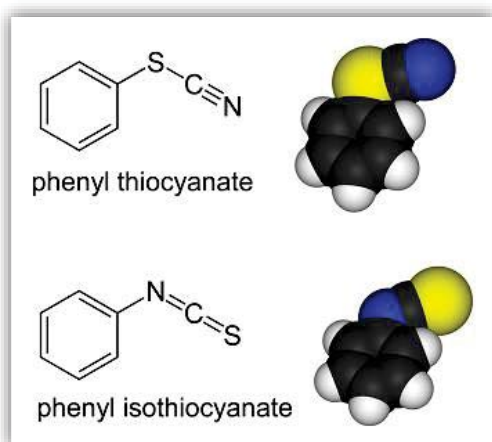
29

Isómeros de enlace

La isomería de enlace se presenta cuando un ligando en particular es capaz de coordinarse con un metal de dos maneras distintas (ligandos ambidentados).

Nombre	Isocianato	Tiocianato	Nitro	Nitrito
Fórmula	-NCS^-	-SCN^-	-NO_2^-	-ONO^-
Forma de unión				

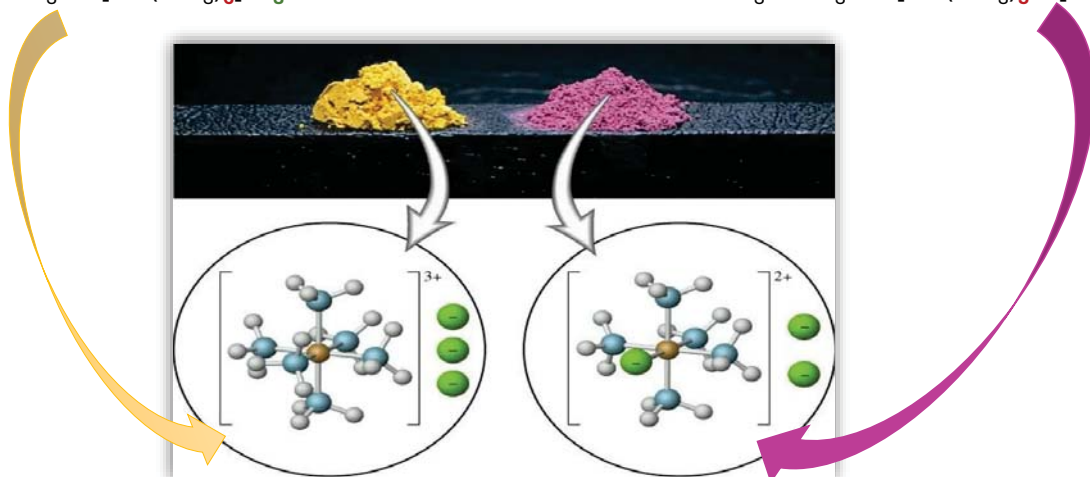
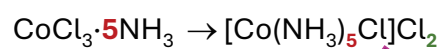
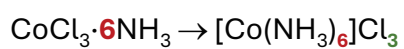
30



31

Isómeros de ionización

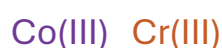
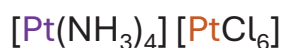
La isomería de ionización se presenta cuando un ligando del catión se intercambia con uno de los aniones que lo neutralizan.



32

Isómeros de la esfera de coordinación

Pueden ocurrir en compuestos iónicos en los que *tanto el catión como el anión son compuestos de coordinación*. Estos isómeros difieren en la distribución de los ligandos entre la esfera de coordinación del catión y la esfera de coordinación del anión.



33

Isómeros geométricos

Estereoisómeros que difieren en la disposición espacial relativa de los ligandos alrededor del metal central, originando las formas cis/trans o fac/mer según la geometría de coordinación.

Complejos Cuadrados Planos (NC = 4): pueden presentar formas cis/trans

Forma cis: dos ligandos idénticos adyacentes, ubicados en un ángulo de 90°.

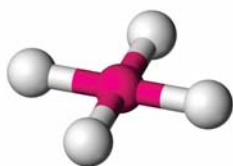
Forma trans: dos ligandos idénticos opuestos, ubicados en un ángulo de 180°.

Por lo general, los isómeros cis y trans de los compuestos de coordinación poseen colores, puntos de fusión, momento dipolar y reactividades químicas muy diferentes.

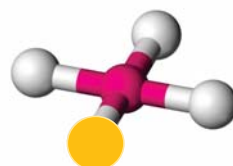
Complejos Octaédricos (NC = 6): presentan isomería cis/trans cuando existen al menos dos pares de ligandos idénticos, o isomería facial/meridional (fac/mer) cuando se trata de complejos de tipo $[\text{MA}_3\text{B}_3]$

34

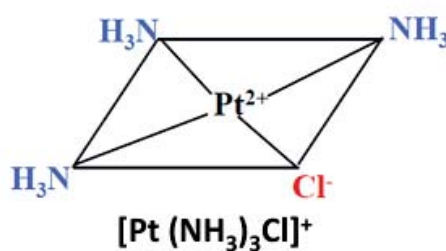
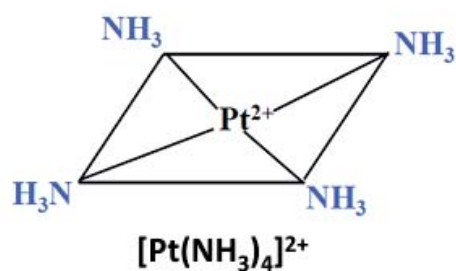
Isomería cis/trans en complejos cuadrado plano (NC = 4)



Todos los ligandos iguales
→ no hay isomería

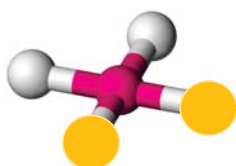


3 ligandos iguales
→ no hay isomería



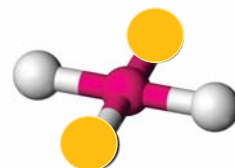
35

Isomería cis/trans en complejos octaédricos (NC = 4)

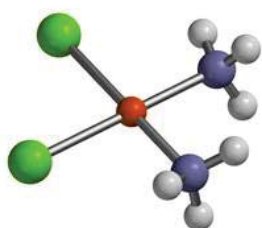


Isomería cis

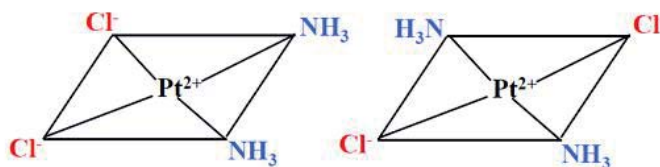
2 ligandos iguales
→ hay isomería



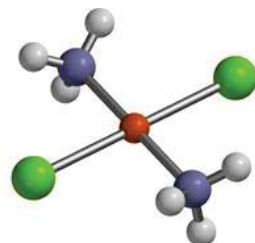
Isomería trans



cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



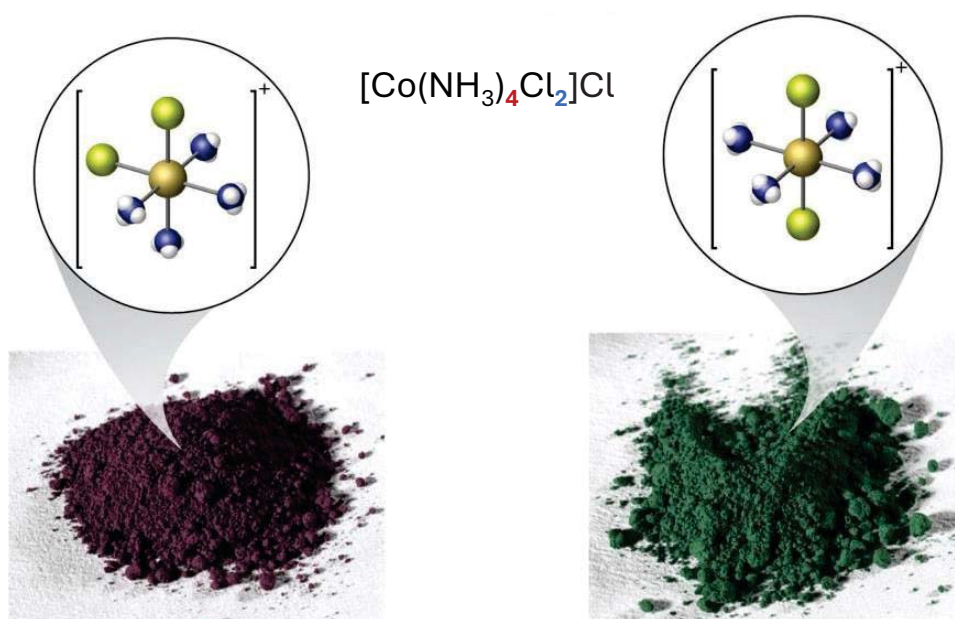
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
Hay isomería!



trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

36

Isomería cis/trans en complejos octaédricos (NC = 6)



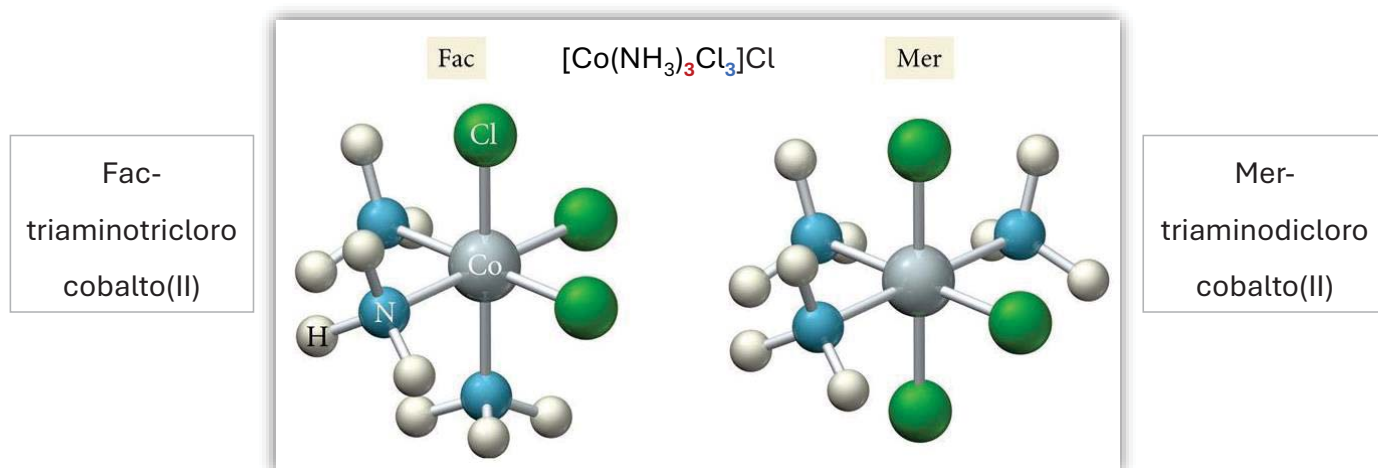
cis-tetraminodichlorocobalto(III)

trans-tetraminodichlorocobalto(III)

37

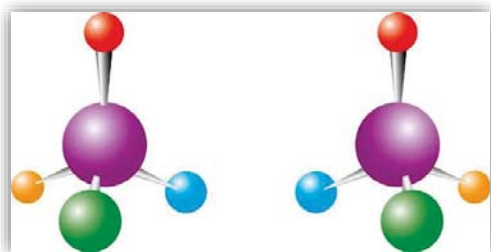
Isomería fac/mer en complejos octaédricos (NC = 6)

El término fac (facial) indica que tres ligandos idénticos ocupan posiciones en la misma cara de un octaedro. El término mer (meridional) refiere a que tres ligandos iguales se disponen en un mismo plano que contiene al átomo metálico central.

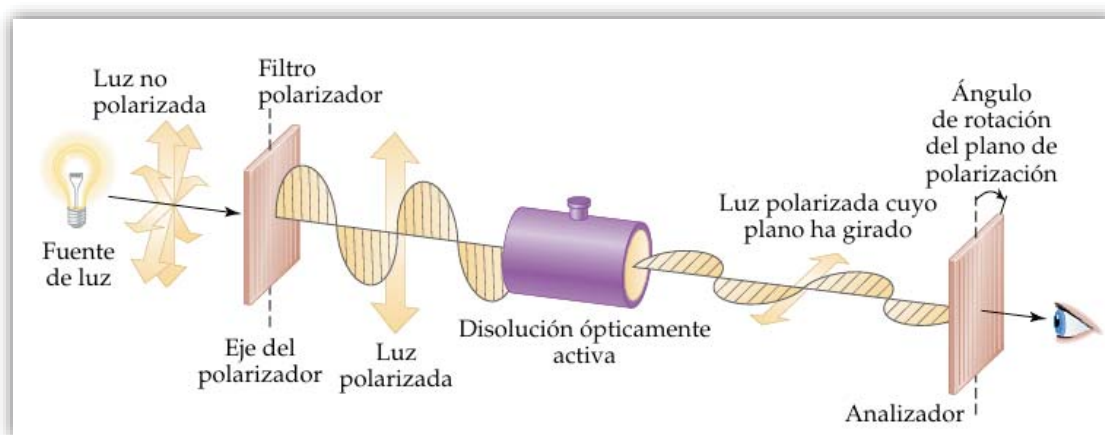
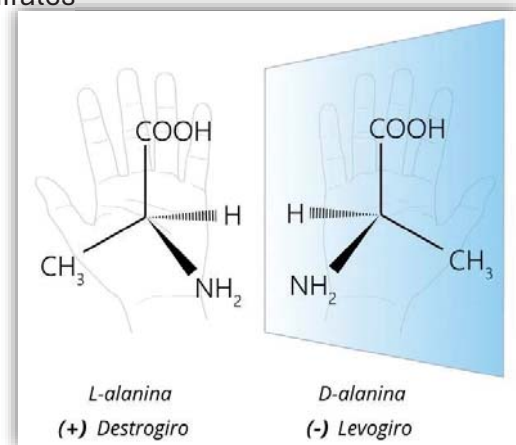


38

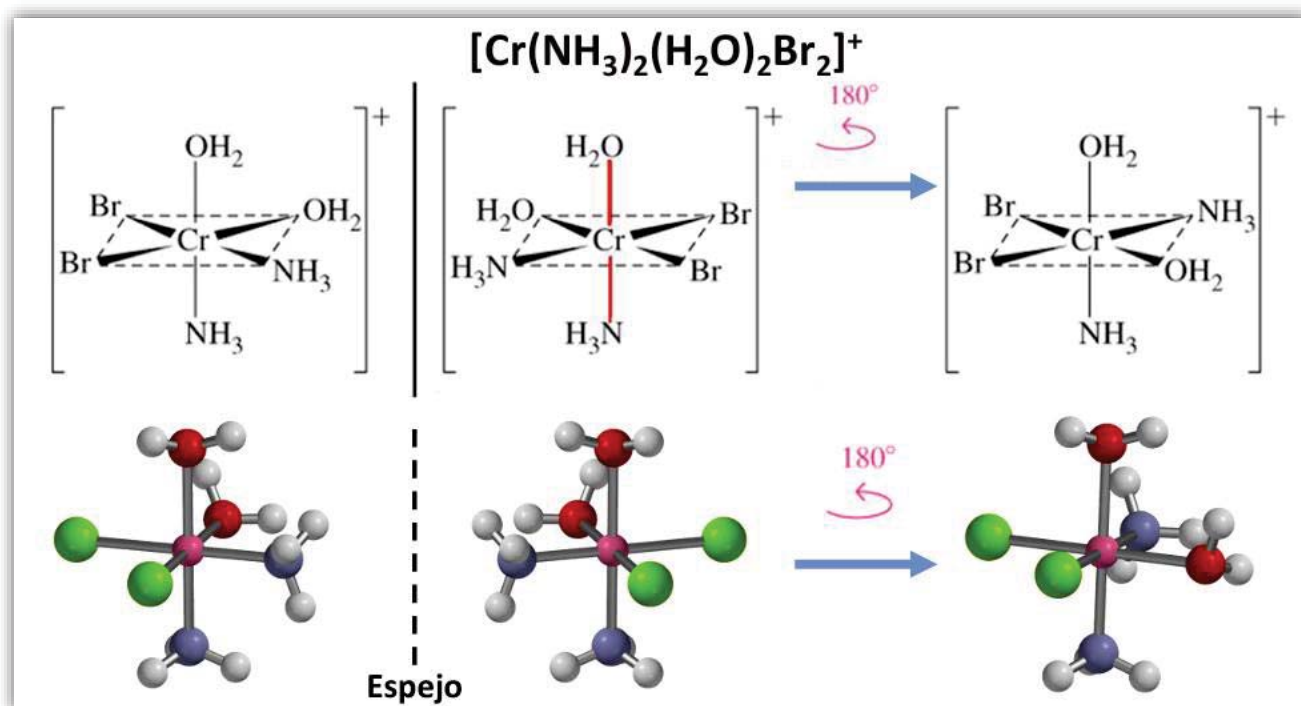
Son imágenes especulares no superponibles. Los enantiómeros de un compuesto tienen propiedades físicas y químicas idénticas, como puntos de fusión y ebullición, momento dipolar y reactividad química hacia las moléculas que por sí mismas no son isómeros ópticos. Se distinguen entre sí por el tipo de interacción con la luz polarizada en un plano. Los compuestos que no pueden superponerse en sus imágenes especulares son quirales



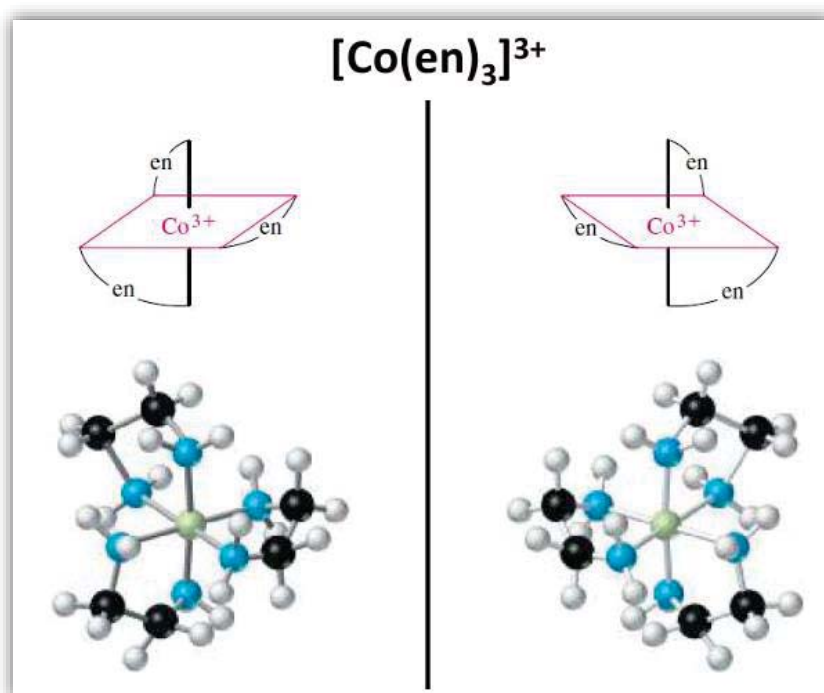
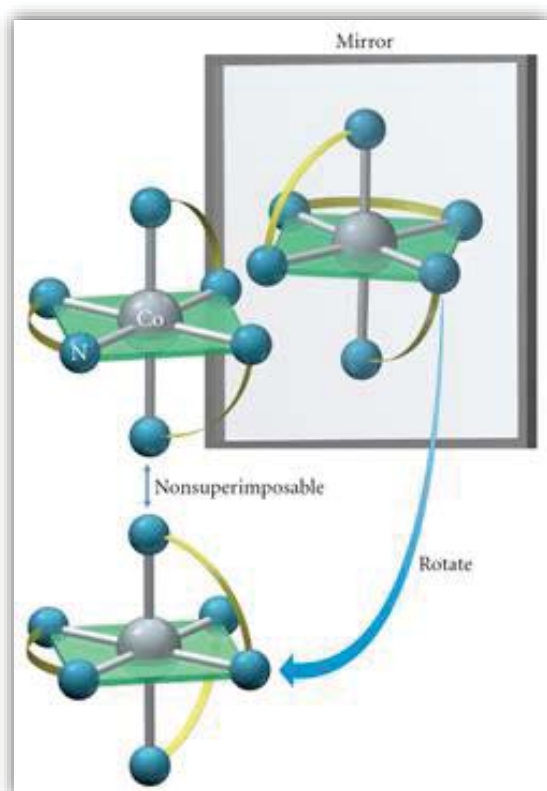
Las propiedades de los dos isómeros ópticos difieren sólo si se encuentran en un ambiente quiral, es decir, uno en el que existe un sentido de lo izquierdo y lo derecho.



Efecto de una disolución ópticamente activa sobre el plano de polarización de la luz polarizada en un plano. La luz no polarizada pasa a través de un polarizador. La luz polarizada resultante atraviesa luego una disolución que contiene un isómero óptico dextrorrotatorio. En consecuencia, el plano de polarización de la luz gira hacia la derecha con respecto a un observador que mira hacia la fuente de luz.

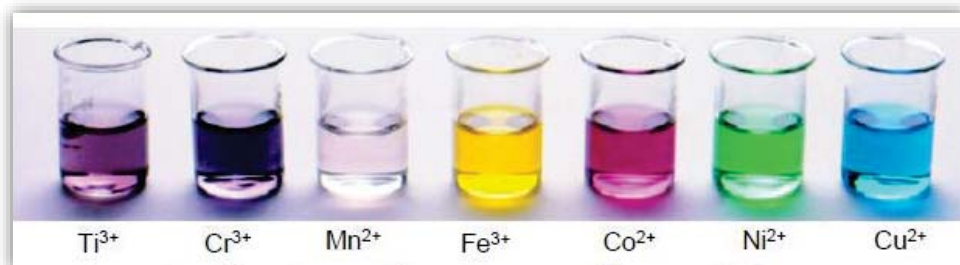


41



42

¿Cómo justificamos las propiedades físicas que presentan los compuestos de coordinación?



El color, su comportamiento magnético

La relación entre los colores de los complejos de los iones metálicos de transición y las gemas o sus soluciones

43

Metales de transición



Primera serie (4s 3d)



Configuración electrónica
ns (n-1)d



Cuando forman sus iones estables, la configuración electrónica queda siempre en **ns⁰**

Pero... ¿qué ocurre con los electrones d?

44

Para explicar los colores característicos y las propiedades magnéticas de los iones complejos, necesitamos centrar la atención en cómo se ven afectados los electrones de los orbitales d en un ión metálico.

Teoría del Campo Cristalino (TCC): un enfoque electrostático utilizado para describir la separación en las energías de los orbitales d del metal dentro de entornos de coordinación.

Teoría del Campo de Ligandos (TCL): describe el enlace en términos de las interacciones entre los orbitales del metal y del ligando para formar orbitales moleculares. Se centra en las interacciones entre orbitales. Ofrece una descripción más completa y precisa del enlace metal-ligando, superando las limitaciones del enfoque puramente electrostático de la TCC.

45

La TCC fue desarrollada originalmente para describir la estructura electrónica de los iones metálicos en cristales en la década de 1930 (van Vleck y Bethe).

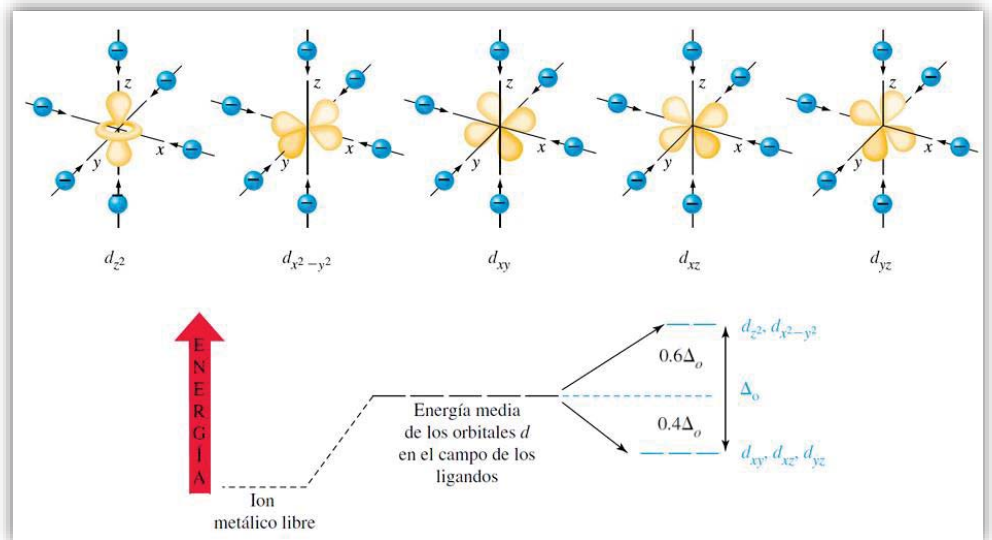
Se basa en un modelo puramente electrostático que propone que los ligandos son cargas puntuales negativas (o dipolos negativos) que interactúan con el campo eléctrico del ión metálico central.

Aunque basada en argumentos falaces, la TCC se convirtió en el primer modelo exitoso que explicaba de modo cuantitativo algunas de las propiedades magnéticas, colores, entalpías de hidratación y estructuras de espín (octaédrica) de los complejos de los metales de transición, pero no acertaba a describir las causas del enlace.

Fue superado por la TCL que incorpora los principios de la TOM, ofreciendo una explicación más acertada.

46

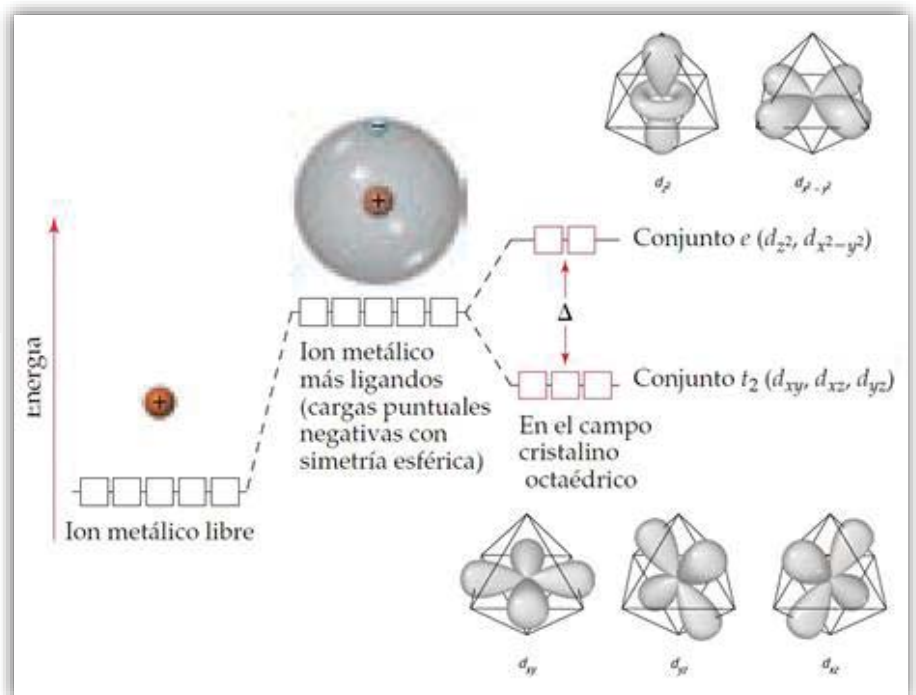
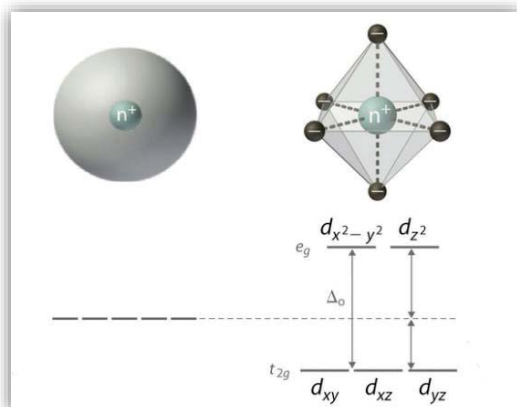
Postulados principales



La presencia de un ligando rompe la degeneración de los orbitales d del metal, produciendo un desdoblamiento en la energía de los orbitales t_{2g} y e_g . El patrón de desdoblamiento depende de la geometría de coordinación. La energía de estabilización del campo cristalino (EECC) cuantifica la ganancia de estabilidad energética asociada con el reparto electrónico en estos orbitales.

47

Desdoblamiento de Orbitales en un campo de ligandos octaédrico



48

Limitaciones de la Teoría del Campo Cristalino (TCC)

- ✓ El modelo electrostático es una sobresimplificación; ignora la naturaleza covalente del enlace metal-ligando.
- ✓ No puede explicar por qué los ligandos neutros, como el CO (que tienen un momento dipolar pequeño), son los que generan el desdoblamiento más fuerte.
- ✓ No ofrece una base teórica para el orden de la serie espectroquímica.
- ✓ Ignora por completo los orbitales del ligando.

49

La TEV explica la formación de un enlace covalente entre átomos vecinos por el solapamiento entre dos orbitales atómicos que tienen un electrón cada uno, o entre un orbital atómico con dos electrones y otro vacío.

En el caso de la formación de enlace entre el metal central de un complejo y el ligando, el enlace se forma por solapamiento frontal entre un orbital vacío del metal y un orbital con dos electrones no enlazados del ligando (independientemente de que el ligando esté cargado o no).

En la formación del enlace, el ligando actúa como una base de Lewis aportando el par electrónico no enlazado y el metal de transición actúa como ácido de Lewis, es decir, aceptor de electrones.

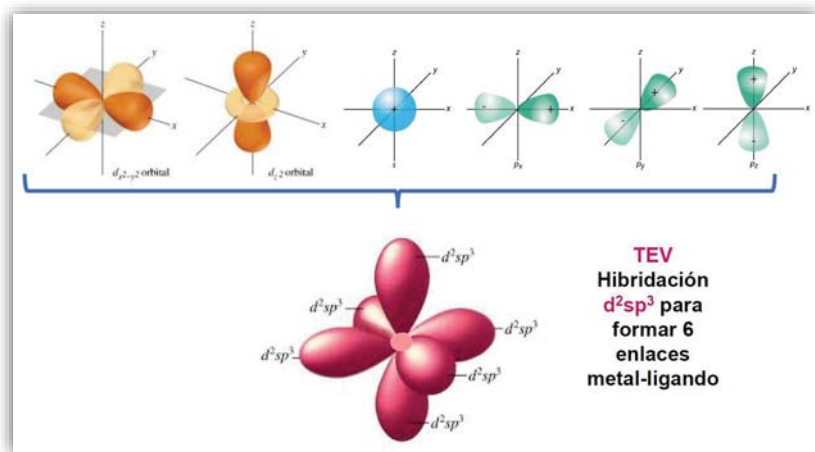
50

Teoría del Campo Ligando (TCL)

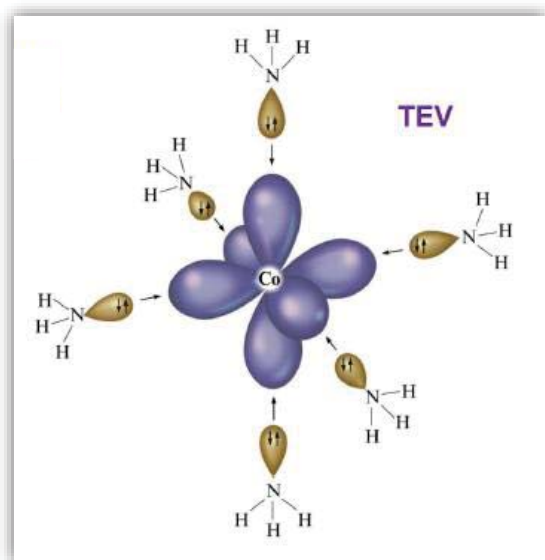
La Teoría del Campo Cristalino y la Teoría de Orbitales Moleculares fueron combinadas en la Teoría del Campo Ligando.

En los complejos octaédricos, los ligandos pueden interactuar con los metales mediante interacciones de tipo sigma o tipo π .

51



Formación de orbitales híbridos orientados hacia los vértices de un octaedro



Formación de un complejo octaédrico entre el metal de transición y el ligando

52

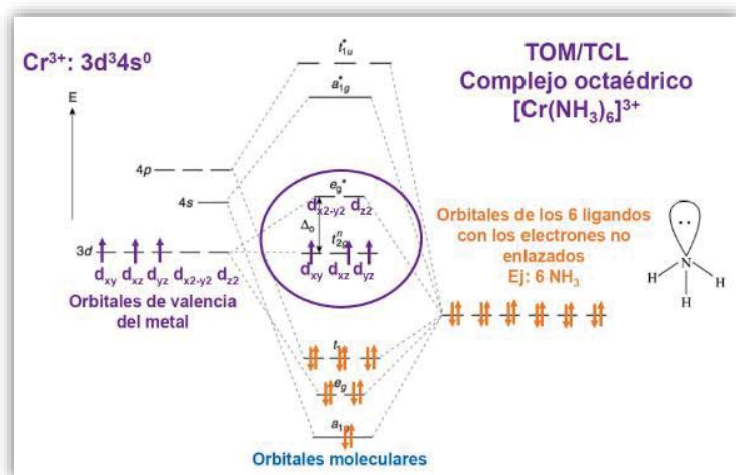
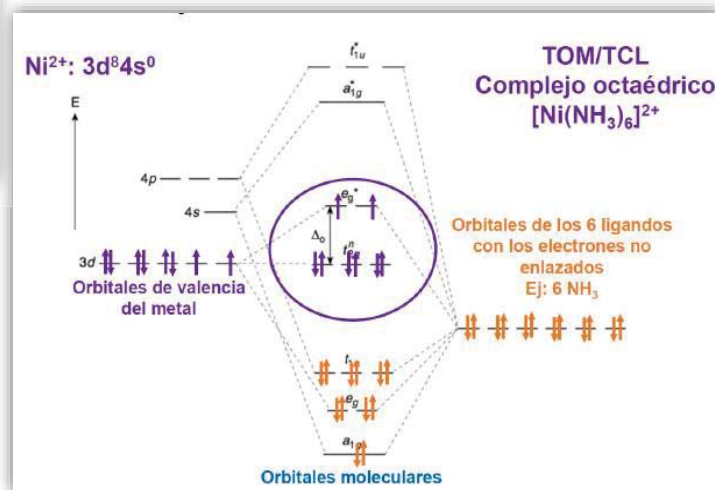


Diagrama de energía de OM para el ion complejo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Diagrama de energía de OM para el ion complejo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$



53

En todos los casos:

- Los pares de electrones de los ligandos (indicados en naranja) se ubican en los OM enlazantes;
- Los OM antienlazantes (OM^*) formados a partir de los orbitales s y p del metal tienen energía muy alta y siempre están vacíos;
- Los electrones d del metal siempre se ubican en los orbitales t_{2g} y e_g^* en la zona media de energía (orbitales rodeados por el círculo violeta), independientemente de cuál sea el metal. En el ejemplo, los 3 electrones d del Cr^{3+} (violeta) se ubican en los tres orbitales t_{2g} del complejo, mientras que los 8 electrones del Ni^{2+} se ubican en los orbitales t_{2g} y e_g^* ;
- La energía de los orbitales t_{2g} es siempre menor que la de los e_g^* , y la diferencia de energía entre ellos se conoce como “**Desdoblamiento del campo de los ligandos**”, $\Delta_o = E(e_g^*) - E(t_{2g})$;
- El valor de Δ_o depende de la fuerza del enlace σ metal-ligando: cuanto más fuerte es el enlace, mayor es la energía de los orbitales e_g^* , y mayor es el valor de Δ_o .

Factores que influyen sobre la fuerza del enlace metal-ligando

- a) Carga del ión metálico: la fuerza del enlace, y por ende, Δ_o , aumenta con el aumento de la carga del metal.
- b) Periodo al que pertenece el metal: la fuerza del enlace, y Δ_o , aumentan al aumentar el periodo en el que se encuentra el metal de transición.
- c) La ubicación del ligando en la serie espectroquímica: cuanto más fuerte es el ligando, mayor es el desdoblamiento de energía Δ_o .

55

Los complejos en los que el *enlace metal-ligando es fuerte*, presentan un valor de Δ_o *grande*, y se denominan de *Campo fuerte*.

Los complejos en los que el *enlace metal-ligando es débil*, tienen Δ_o *chico*, y se denominan de *Campo débil*.

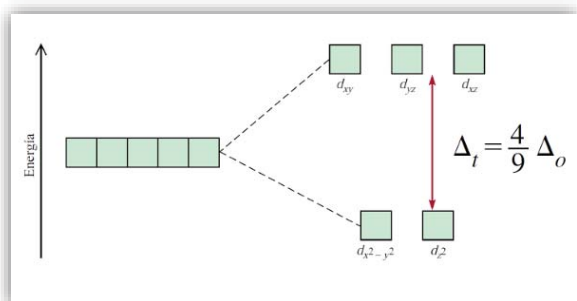
En los complejos de iones metálicos que tienen 4, 5, 6 o 7 electrones en orbitales d, existen dos posibilidades para ubicar los electrones d en los orbitales t_{2g} y e_g , que dependen de los valores relativos de Δ_o y la energía de apareamiento (A).

- ✓ En los complejos de **Campo fuerte**, $\Delta_o > A$, y el complejo resultante es de **Spin bajo**.
- ✓ En los complejos de **Campo débil**, $\Delta_o < A$, y el complejo resultante es de **Spin alto**.

56

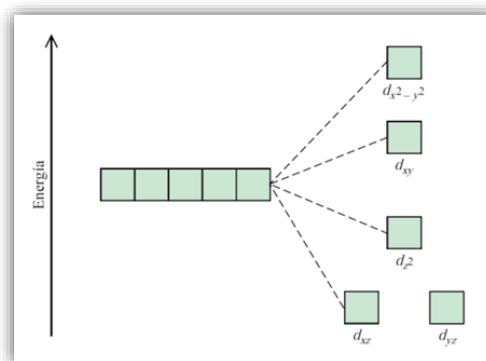
Complejos Tetraédricos y Planos Cuadrados

Los complejos Tetraédricos generalmente son de alto espín y los complejos Planos Cuadrados suelen ser de bajo espín.



Complejos Tetraédricos: La representación de los niveles de energía de los orbitales d está invertida con respecto a los niveles octaédricos. El Δ_t , es menor que en la geometría octaédrica.

Complejos Planos Cuadrado: Son característicos de los iones metálicos con una configuración electrónica d^8 . El diagrama de orbitales es mucho más complejo.



57

Configuraciones Electrónicas de los Complejos Metálicos

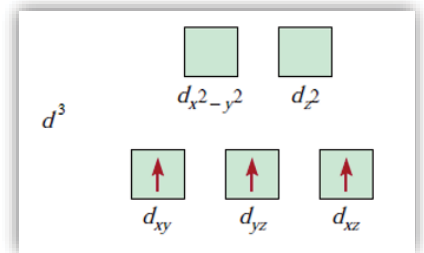
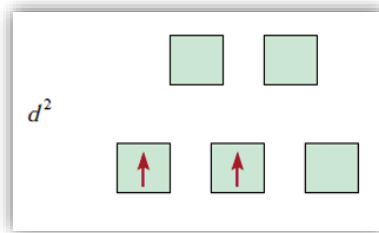
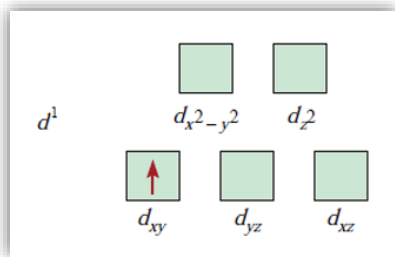
La desaparición de la degeneración de los orbitales d tiene importantes consecuencias en las configuraciones electrónicas de los complejos, relacionadas a la configuración electrónica de los iones metálicos y como distribuyen los electrones en este nuevo esquema de energía.

Elemento	Átomo	Ion 2 ⁺	Ion 3 ⁺
Sc	[Ar] 4s ² 3d ¹	[Ar] 3d ¹	[Ar]
Ti	[Ar] 4s ² 3d ²	[Ar] 3d ²	[Ar] 3d ¹
V	[Ar] 4s ² 3d ³	[Ar] 3d ³	[Ar] 3d ²
Cr	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵	[Ar] 3d ⁴	[Ar] 3d ³
Mn	[Ar] 4s ² 3d ⁵	[Ar] 3d ⁵	[Ar] 3d ⁴
Fe	[Ar] 4s ² 3d ⁶	[Ar] 3d ⁶	[Ar] 3d ⁵
Co	[Ar] 4s ² 3d ⁷	[Ar] 3d ⁷	[Ar] 3d ⁶
Ni	[Ar] 4s ² 3d ⁸	[Ar] 3d ⁸	[Ar] 3d ⁷
Cu	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰	[Ar] 3d ⁹	[Ar] 3d ⁸
Zn	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	[Ar] 3d ¹⁰	[Ar] 3d ⁹

58

Configuraciones Electrónicas de los iones Metálicos en complejos octaédricos

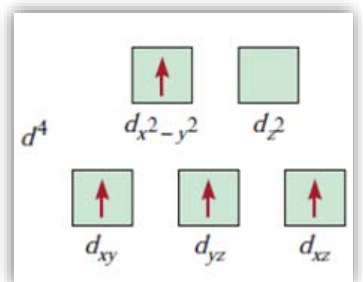
Siguiendo las reglas de llenado de orbitales, los electrones se ubican primero en los niveles de menor energía. En estos tres primeros casos (d^1 a d^3), la distribución es simple. Uno en cada orbital disponible de menor energía (t_{2g})



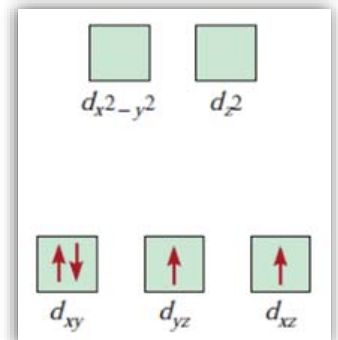
59

Configuración d^4 : Alto Espín vs Bajo Espín, ¿qué hacer con un cuarto electrón?

- 1) Colocar el cuarto electrón en un orbital t_{2g}
 - ✓ Ventaja: mayor estabilización al mantener los electrones en los orbitales de menor energía (t_{2g}).
 - ✓ Desventaja: requiere energía de apareamiento (P), ya que los orbitales t_{2g} ya están ocupados por otro electrón.



- 2) Colocar el cuarto electrón en un orbital e_g
 - ✓ Ventaja: evita la energía de apareamiento.
 - ✓ Desventaja: el electrón ocupa un orbital de mayor energía (e_g) que implica un costo energético adicional (Δ_o).

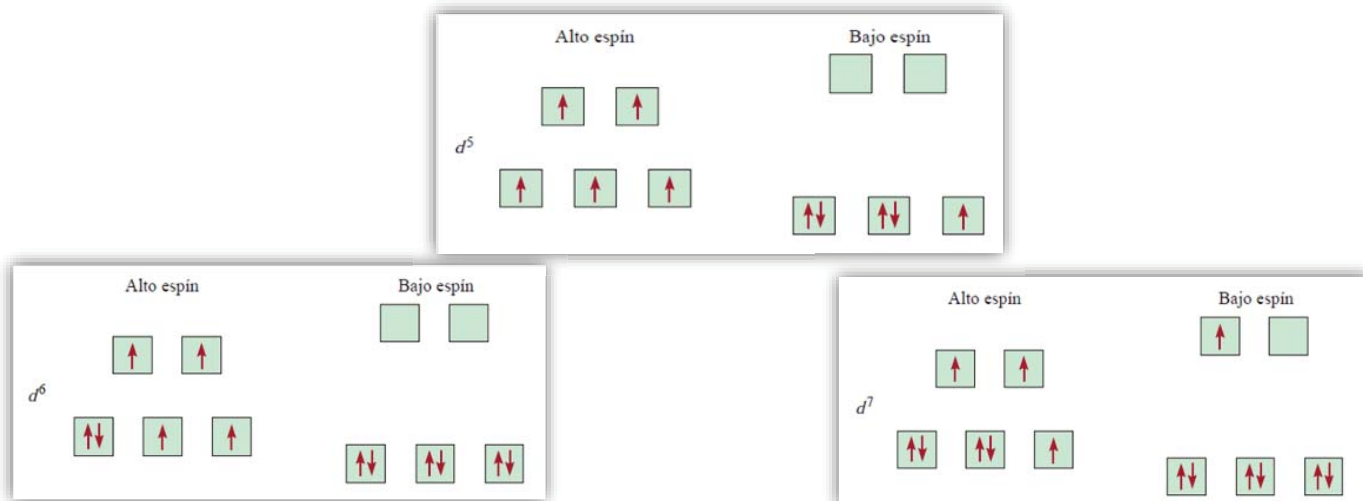


60

Configuraciones
Electrónicas: Alto Espín vs
Bajo Espín

Si $\Delta_o < P$, se obtiene mayor estabilidad manteniendo los electrones desapareados y es una situación de *Alto Espín*.

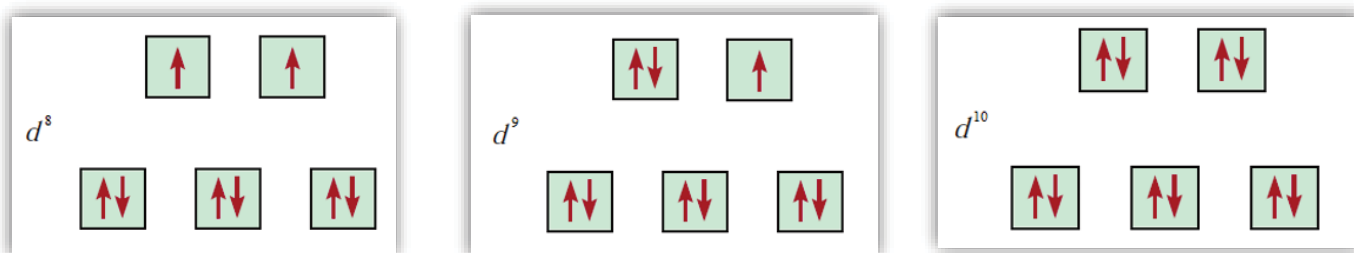
Si $\Delta_o > P$, se obtiene mayor estabilidad manteniendo los electrones apareados. Esta situación se llama de *Bajo Espín*.



61

Configuraciones Electrónicas: d^8 , d^9 y d^{10}

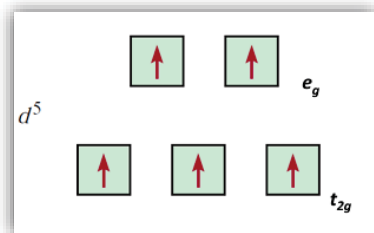
Para los metales con configuraciones d^8 , d^9 y d^{10} en un campo octaédrico, al estar completo el nivel inferior, no existe la distinción entre alto y bajo espín porque solo hay una única forma posible de distribuir los electrones en los orbitales d, sin importar si el campo del ligando es fuerte o débil.



62

Transiciones Permitidas y Prohibidas

Regla de selección de espín: Las transiciones electrónicas que implican un cambio en el espín total del sistema están prohibidas. En un complejo d^5 de alto espín, las transiciones d-d están prohibidas por espín, por lo que las absorciones son muy débiles.



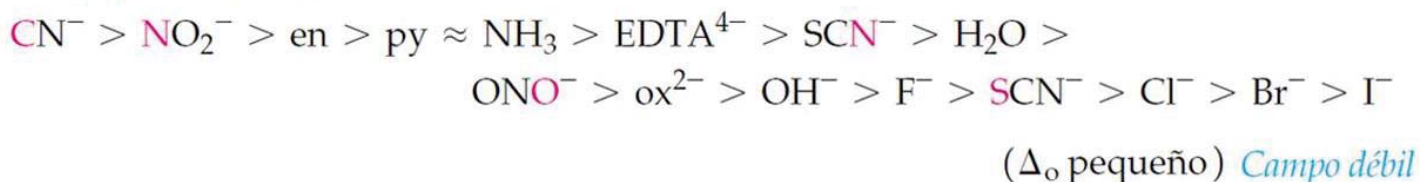
Regla de selección de Laporte: En un campo centrosimétrico (como en complejos octaédricos), las transiciones electrónicas que no implican un cambio de paridad ($g \rightarrow g$ o $u \rightarrow u$) están prohibidas. Esta prohibición no es absoluta. Vibraciones asimétricas de la molécula pueden romper temporalmente la simetría central, permitiendo que ocurran transiciones

63

La Serie Espectroquímica y los Campos Fuerte y Débil

Los ligandos pueden clasificarse por su capacidad para provocar el desdoblamiento de los orbitales d del metal central. Esta clasificación se conoce como **serie espectroquímica**

Campo fuerte (Δ_o grande)



Los ligandos que producen un **pequeño Δ_o** se dice que son **ligandos de campo débil** y, por tanto, inducen la formación de **complejos de alto espín**. Los ligandos que producen un **gran Δ_o** , se dice que son **ligandos de campo fuerte** y producen **complejos de bajo espín**.

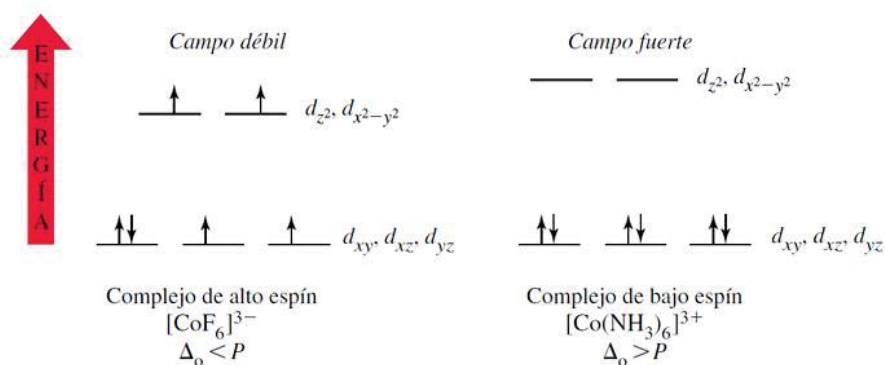
64

Campo fuerte (Δ_o grande)

$\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{py} \approx \text{NH}_3 > \text{EDTA}^{4-} > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} >$

$\text{ONO}^- > \text{ox}^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

(Δ_o pequeño) *Campo débil*

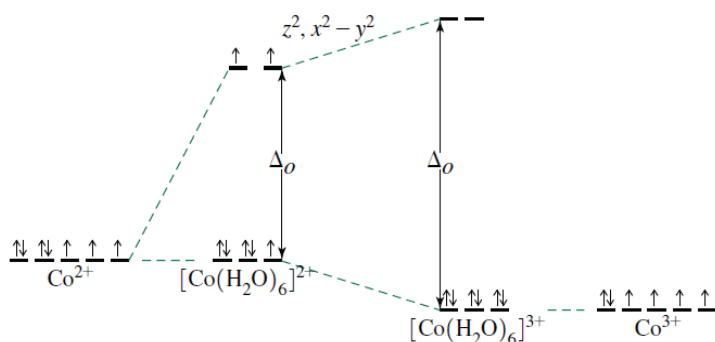


65

Dependencia de Δ_o con el Ion Metálico

Los valores de Δ_o también dependen sistemáticamente del ion metálico

Δ_o aumenta a medida que descendemos en un grupo



$\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{V}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+}$
 $< \text{Mo}^{3+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Pd}^{4+} < \text{Ir}^{3+} < \text{Pt}^{4+}$

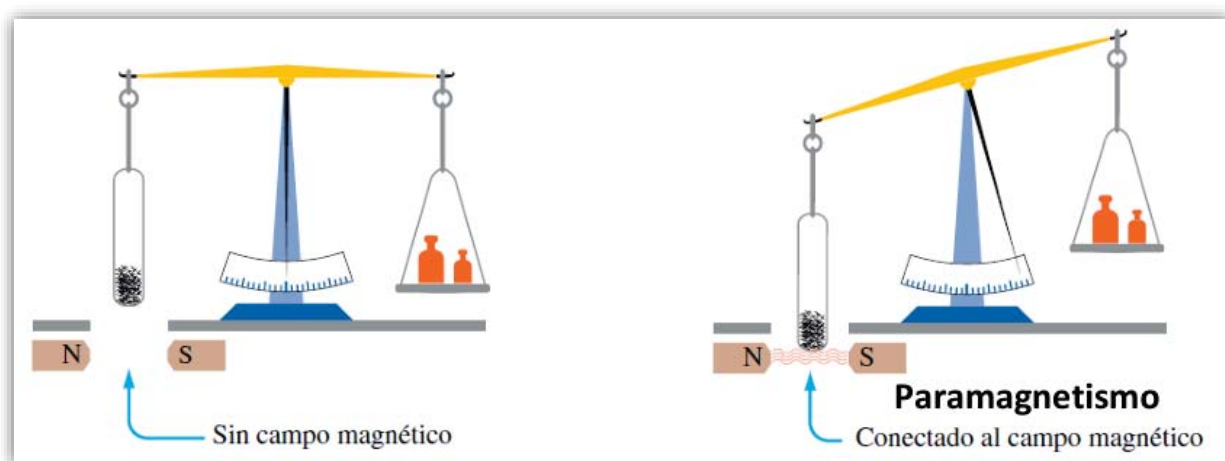
Δ_o aumenta con el aumento del número de oxidación

66

Propiedades Magnéticas de los Compuestos de Coordinación

El comportamiento magnético de un complejo metálico surge principalmente del espín de los electrones desapareados en los orbitales d, que puede evaluarse, colocando el complejo en un campo magnético.

67



Diamagnetismo

Todos los electrones están apareados. El momento magnético total es cero. El complejo es débilmente repelido por un campo magnético externo.

Paramagnetismo

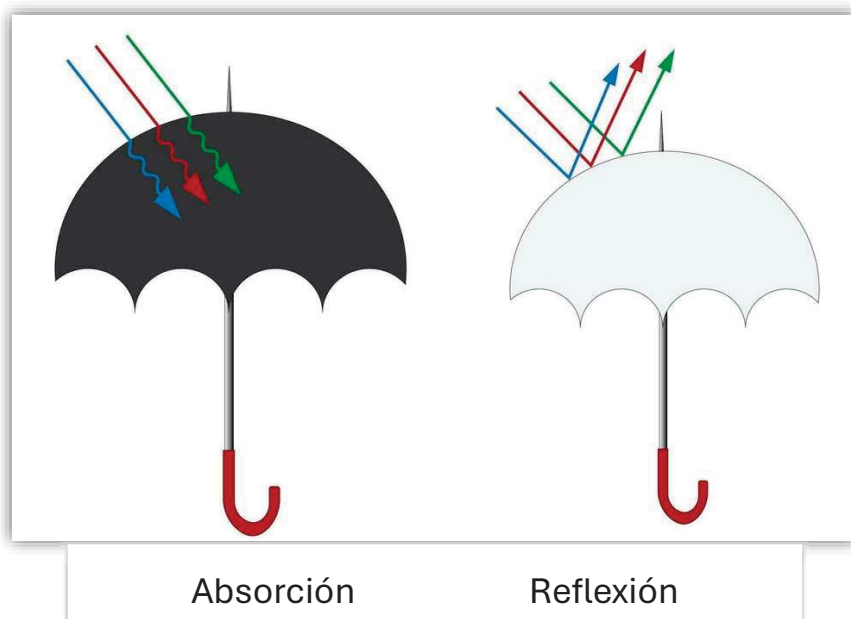
El complejo presenta uno o más electrones desapareados y es atraído por un campo magnético externo.

68

Color en la Química de Coordinación

Si una sustancia absorbe toda la luz visible que incide sobre ella aparecerá de color negro.

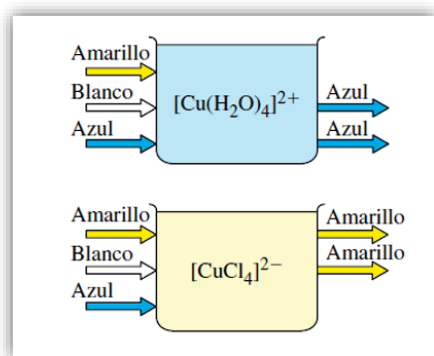
Si la muestra no absorbe nada de luz visible, toda la luz será transmitida o reflejada y la sustancia aparecerá blanca (si es un sólido) o incolora (si está en disolución).



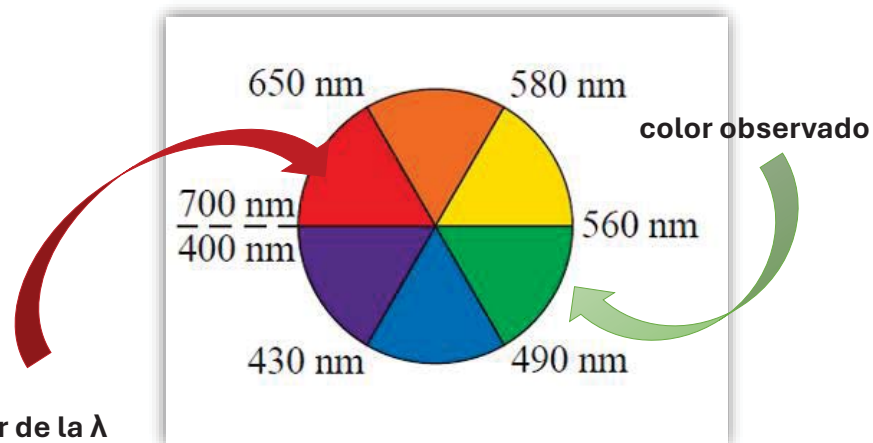
69

Si una muestra absorbe un color, la luz reflejada o transmitida es el color complementario.

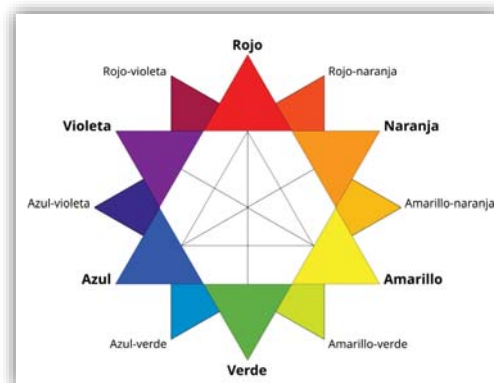
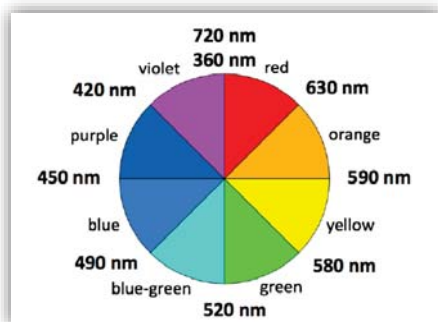
El color observado puede deducirse del “círculo cromático o paleta de pintor”.



color de la λ absorbida



70



Color absorbido	Rango de λ (nm)	Complejo	Rango de λ (nm)	Color observado
Azul	450-490	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	590-630	Anaranjado
Amarillo	580-590	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	420-450	Púrpura
Rojo	630-720	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	490-520	Verde-azulado
Verde	520-580	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	360-420	Violeta

71

Muchos iones complejos son coloreados debido a la diferencia de energía entre los orbitales d, los cuales concuerdan con los componentes de la luz visible.



Los iones con configuraciones electrónicas d^0 o d_{10} suelen ser incoloros, porque no poseen electrones para excitar, o tienen todos los sitios ocupados, respectivamente.

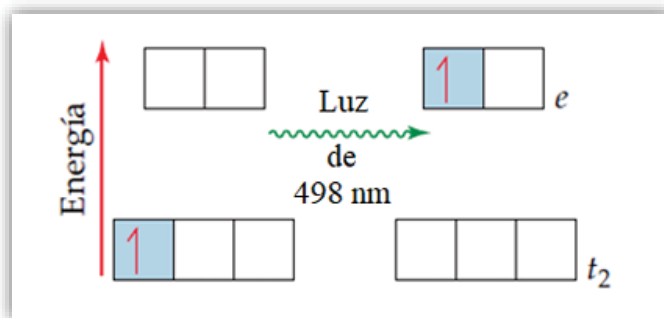
72

La diferencia de energía Δ_o entre los orbitales t_{2g} y e_g es del mismo orden de magnitud que la energía de un fotón de luz visible. Por lo tanto, es posible que el complejo absorba luz visible que excite a un electrón desde un orbital d de menor energía hacia uno de mayor energía.

Debe ocurrir una transición d-d para que un complejo muestre color.

$$E = h\nu$$

$$\Delta_o = h\nu \quad \Delta_o = \frac{hc}{\lambda}$$



73

Efecto del Ligando sobre el Color: Δ_o y Colores en Complejos Metálicos

Cuanto más fuerte sea el ligando, mayor será su capacidad para desdoblar los orbitales d y, por lo tanto, mayor será el Δ_o . Y a la inversa.

Ligandos de campo fuerte absorben alta energía (en la región de la luz violeta) y por ello presentan colores cercanos al naranja y al amarillo.

Campo fuerte (Δ_o grande)

$\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{py} \approx \text{NH}_3 > \text{EDTA}^{4-} > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} >$

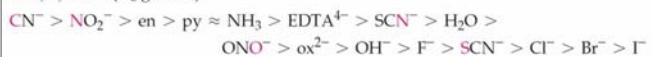
$\text{ONO}^- > \text{ox}^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

(Δ_o pequeño) *Campo débil*

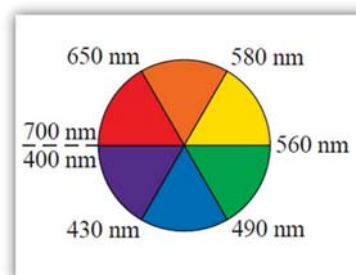
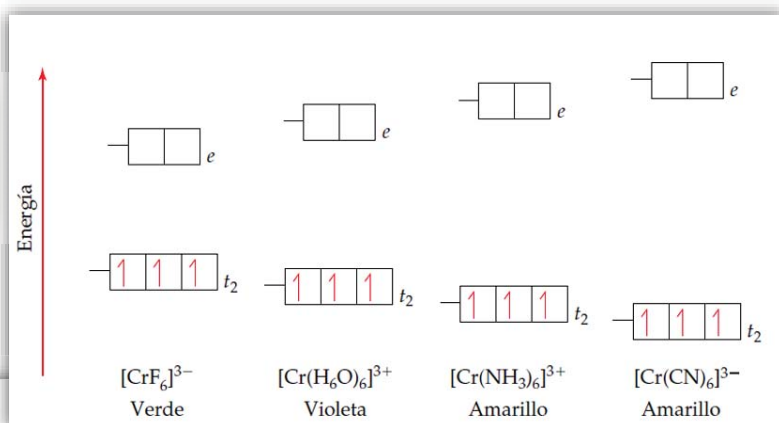
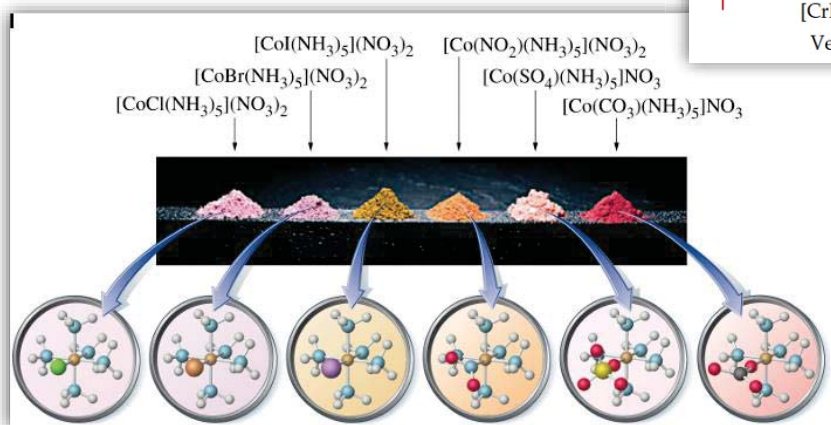
Ligandos de campo débil absorben baja energía (longitudes de onda del rojo) y por eso se ven verdes.

74

Campo fuerte (Δ_o grande)



(Δ_o pequeño) *Campo débil*

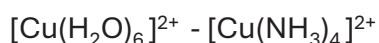


75

Efecto del Ligando sobre el Color: Sustitución de ligando y cambios de color



Soluciones de Cu(II) en agua.



El NH_3 , ligando de campo fuerte, reemplaza las moléculas de H_2O de campo débil. La absorción se corre a energías mayores y longitudes de onda menores, desde el naranja al amarillo. El cambio de color se produce como consecuencia, desde el azul hacia el violeta.

Campo fuerte (Δ_o grande)



(Δ_o pequeño) *Campo débil*

76

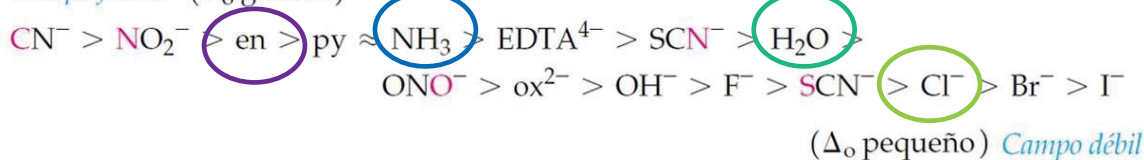
Efecto del Ligando sobre el Color: Sustitución de ligando y cambios de color



Color de soluciones de Ni(II) en solución acuosa.

De izquierda a derecha: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$,
 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

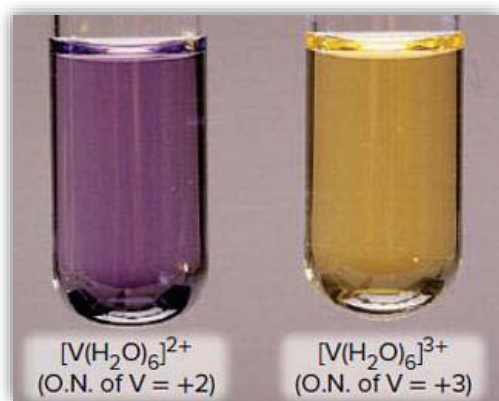
Campo fuerte (Δ_o grande)



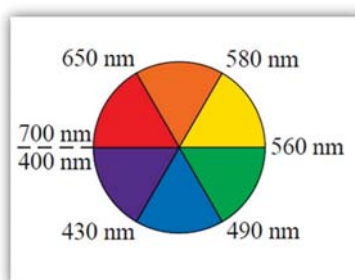
77

Efecto del estado de oxidación del Metal y el Ligando sobre el color

Δ_o aumenta con el aumento del
número de oxidación



Mismo ligando y diferente estado
de oxidación



Δ_o aumenta con el aumento
fuerza del ligando



Diferente ligando y mismo estado de
oxidación

78

¿Cómo determinar si un complejo se formará a partir de sus iones metálicos?

Por su *constante de formación*, K_f , una constante de equilibrio para la reacción de formación de un complejo en solución. Es una medida de la fuerza de la interacción entre los ligandos y el ión metálico.



$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad K_{des} = \frac{1}{K_f} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$$

Un complejo es más estable cuanto más grande sea su constante de formación

79

	Ion complejo	Ecuación de equilibrio	K_f
Complejos de amoniaco	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	1.1×10^7
	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	2.1×10^{13}
	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	5.5×10^8
Complejos de cianuro	$[Ag(CN)_2]^-$	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	1.1×10^{18}
	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$	2.2×10^{31}
	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}
Complejos de hidróxido	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	4.6×10^{17}
	$[Cr(OH)_4]^-$	$Cr^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Cr(OH)_4]^-$	8.0×10^{29}
Complejos de haluros	$[HgCl_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$	1.2×10^{15}
	$[CdI_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons [CdI_4]^{2-}$	2.6×10^5
	$[AlF_6]^{3-}$	$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons [AlF_6]^{3-}$	6.9×10^{19}
Otros complejos	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	2.9×10^{13}
	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	$Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	2.0×10^{20}

80

Constantes de formación de iones complejos

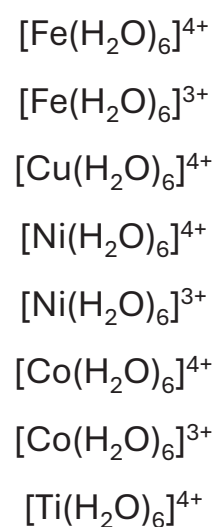
www.vaxasoftware.com

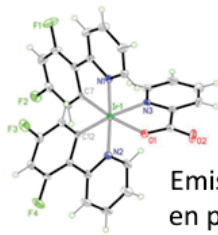
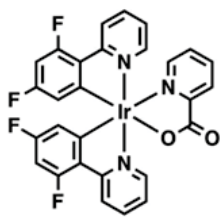
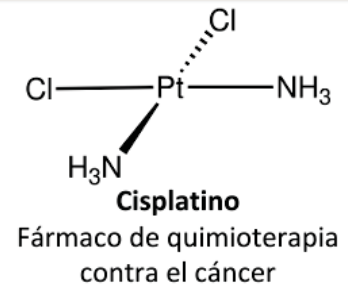
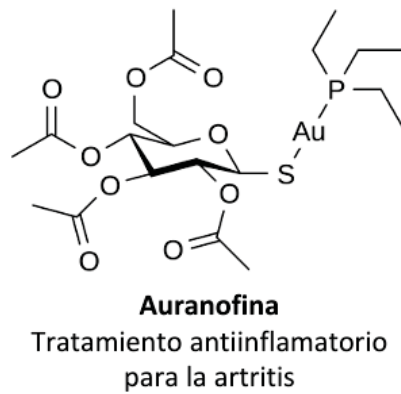
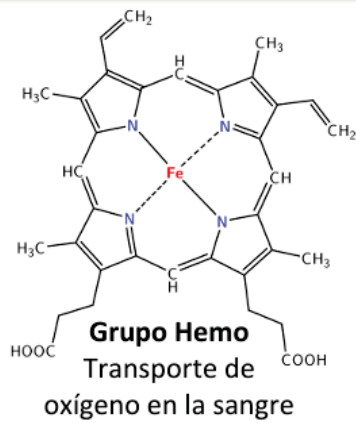
ión complejo	K _f	ión complejo	K _f
[Ag(CN) ₂] ⁻	5,6 × 10 ¹⁸	[Cu ₂] ⁻	8,0 × 10 ⁸
[Ag(EDTA)] ³⁻	2,1 × 10 ⁷	[Fe(CN) ₆] ³⁻	1,0 × 10 ⁴²
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	1,6 × 10 ⁷	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1,0 × 10 ³⁷
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	1,7 × 10 ¹³	[Fe(EDTA)] ⁻	1,7 × 10 ²⁴
[Ag(SCN) ₄] ³⁻	1,2 × 10 ¹⁰	[Fe(EDTA)] ²⁻	2,1 × 10 ¹⁴
[AgBr ₂] ⁻	1,0 × 10 ¹¹	[Fe(SCN)] ²⁺	8,9 × 10 ²
[AgCl ₂] ⁻	1,8 × 10 ⁵	[Hg(CN) ₄] ²⁻	3,0 × 10 ⁴¹
[AgI ₂] ⁻	1,0 × 10 ¹¹	[Hg(EDTA)] ²⁻	6,3 × 10 ²¹
[Al(EDTA)] ⁻	1,3 × 10 ¹⁶	[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	1,8 × 10 ¹⁹
[Al(OH) ₄] ⁻	1,1 × 10 ³³	[HgBr ₄] ²⁻	3,0 × 10 ⁴
[AlF ₄] ⁻	2,0 × 10 ⁸	[HgCl ₄] ²⁻	1,2 × 10 ¹⁵
[AlF ₆] ³⁻	2,5 × 10 ⁴	[HgI ₄] ²⁻	1,9 × 10 ³⁰
[BeF ₄] ²⁻	1,3 × 10 ¹³	[HgI ₄] ²⁻	6,8 × 10 ²⁹
[Cd(CN) ₄] ²⁻	6,0 × 10 ¹⁸	[Ni(CN) ₄] ²⁻	2,0 × 10 ³¹
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	1,3 × 10 ⁷	[Ni(EDTA)] ²⁻	3,6 × 10 ¹⁸
[Cd(NH ₃) ₆] ²⁺	2,6 × 10 ⁵	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	5,5 × 10 ⁸
[Co(EDTA)] ⁻	1,0 × 10 ³⁶	[Pb(EDTA)] ²⁻	2,0 × 10 ¹⁸
[Co(EDTA)] ²⁻	2,0 × 10 ¹⁶	[Pb(OH) ₃] ⁻	3,8 × 10 ¹⁴
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	1,3 × 10 ⁵	[Pb(S ₂ O ₃) ₃] ⁴⁻	2,2 × 10 ⁶
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	4,6 × 10 ³³	[PbCl ₃] ⁻	2,4 × 10 ¹
[Co(SCN) ₄] ²⁻	1,0 × 10 ³	[PbCl ₄] ²⁻	2,5 × 10 ¹⁵
[Cr(EDTA)] ⁻	1,0 × 10 ²³	[PbI ₄] ²⁻	3,0 × 10 ⁴
[Cr(OH) ₄] ⁻	8,0 × 10 ²⁹	[Pt(NH ₃) ₆] ²⁺	2,0 × 10 ³⁵
[Cu(CN) ₂] ⁻	1,0 × 10 ¹⁶	[PtCl ₄] ²⁻	1,0 × 10 ¹⁶
[Cu(CN) ₄] ²⁻	1,0 × 10 ²⁵	[SnF ₆] ²⁻	1,0 × 10 ²⁵
[Cu(CN) ₄] ³⁻	2,0 × 10 ³⁰	[Zn(CN) ₄] ²⁻	1,0 × 10 ¹⁸
[Cu(EDTA)] ²⁻	5,0 × 10 ¹⁸	[Zn(EDTA)] ²⁻	3,0 × 10 ¹⁶
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	1,1 × 10 ¹³	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	7,8 × 10 ⁸
[CuBr ₂] ⁻	8,0 × 10 ⁵	[Zn(OH) ₄] ²⁻	4,6 × 10 ¹⁷
[CuCl ₂] ⁻	3,0 × 10 ⁵	[ZnCl ₄] ²⁻	1,6
[CuCl ₃] ²⁻	5,0 × 10 ⁵		

www.vaxasoftware.com

Los iones metálicos hidratados son en realidad iones complejos en los que el ligando es agua

Nos permite entender y explicar su comportamiento cuando estudiamos el tema *hidrólisis de iones*





FIrpic
Emisor de luz azul en pantallas OLED

