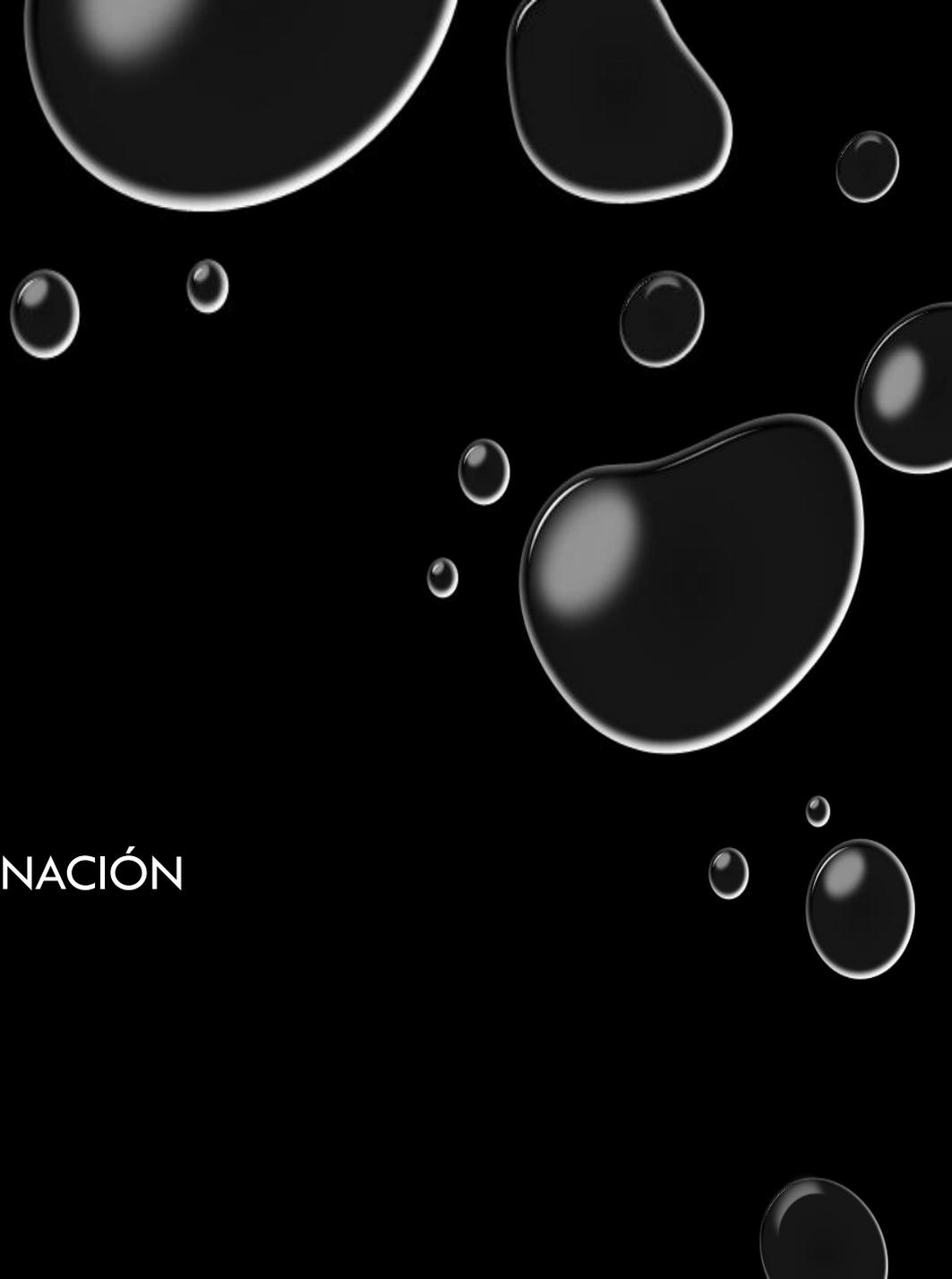


BLOQUE III

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN



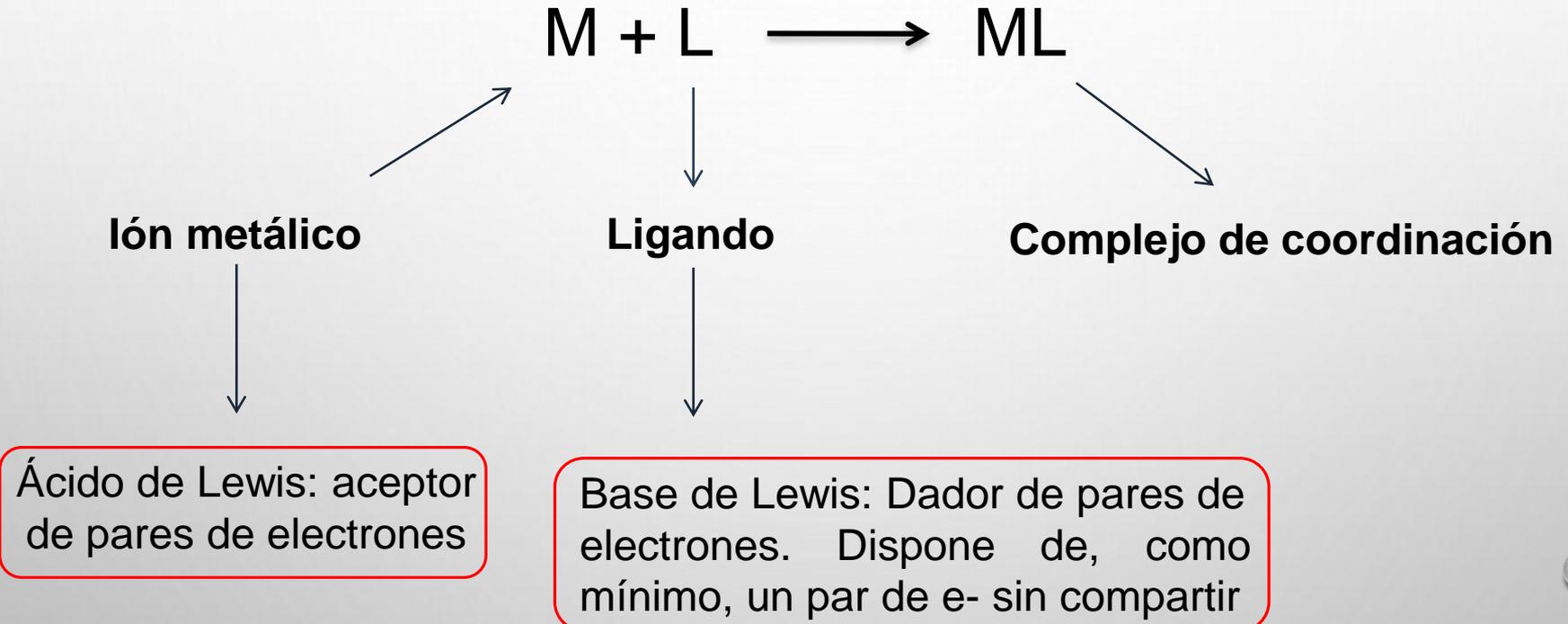
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

- INTRODUCCIÓN
- TIPOS DE LIGANDOS
- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS
- EQUILIBRIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS
- AGENTES QUELANTES MÁS USADOS
- ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO (EDTA)



Introducción

Complejos: combinaciones de orden superior (ML_n) de iones metálicos (cationes) con grupos negativos (aniones) o con los extremos negativos de moléculas neutras polares. A esos grupos o moléculas se les llama ligandos.



Teoría de Werner

Valencia primaria: número de oxidación, adireccional.

Valencia secundaria: número de coordinación, disposición geométrica que minimiza las fuerzas de repulsión de las nubes de electrones.

Átomo central (*ceptor de electrones*): todos los cationes, aunque no con el mismo grado. Los mejores aceptores son los que *combinan la capacidad para atraer electrones con la disponibilidad para alojarlos en sus capas electrónicas.*



METALES DE TRANSICIÓN

Metales de transición

- Disponen de orbitales vacíos de baja energía que pueden aceptar con facilidad pares de electrones.
- Especial distribución de las energías relativas de los orbitales de valencia, lo que posibilita una fácil hibridación (“mezclar-combinar” orbitales para crear nuevos orbitales)

The image shows a periodic table with transition metals highlighted in green. A dashed blue line encloses the f-block elements (lanthanides and actinides) at the bottom. The highlighted elements are: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No.

H																			He
Li	Be										B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

Ligandos: Donadores de pares electrónicos no compartidos

Pueden ser:

- Moléculas neutras: H_2O , NH_3 , CO ,.....

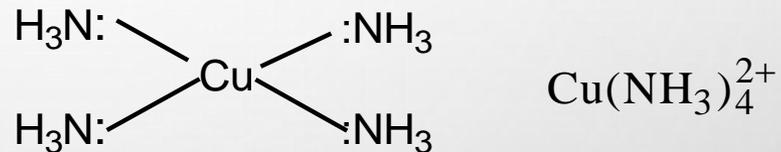
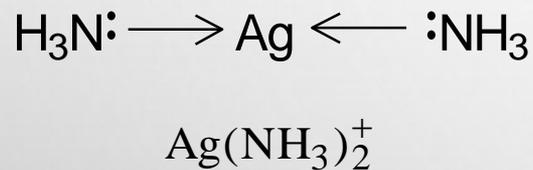
- Aniones: CN^- , OH^- , X^-

COMPUESTO	NOMBRE	NOMBRE COMO LIGANDO
NH_3	Amoniaco	Amín
H_2O	Agua	Acua
CO	Monóxido de carbono	Carbonil
PH_3	Fosfina	Fosfin
NO	Oxido nítrico	Nitrosil
Cl^-	Cloruro	Cloro
F^-	Floruro	Fluora
CN^-	Cianuro	Ciano
OH^-	Hidróxido	Hidrozoo

Tipos de ligandos

Según el número de puntos de unión al metal pueden ser:

Monodentados: donan un par de electrones, por ejemplo: H_2O , NH_3 , CN^- , Cl^-



El agua, el amoniac, el anión cianuro y los aniones haluro son ejemplos de ligandos que se enlazan al ión metálico a través de un solo átomo, por lo que se denominan **ligandos monodentados**.

Tipos de ligandos (Según el número de puntos de unión al metal pueden ser)

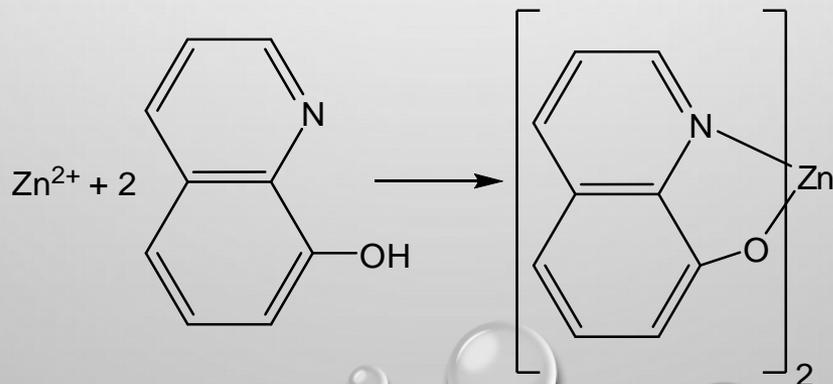
Los ligandos que se unen al metal a través de dos átomos se llaman ligandos bidentados, como la glicina o la etilendiamina. Por otro lado, los complejos pueden presentar carácter catiónico, aniónico o neutro, como ocurre con los tres complejos de cobre anteriormente citados.

Bidentados: Dos puntos de unión al metal, por ejemplo:

Etilendiamina:

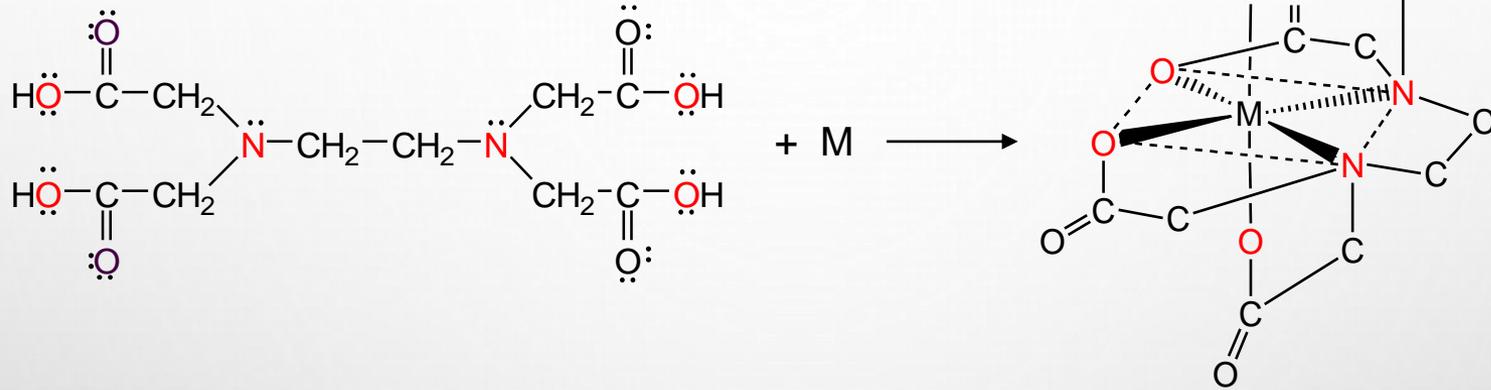


8-hidroxiquinoleína:



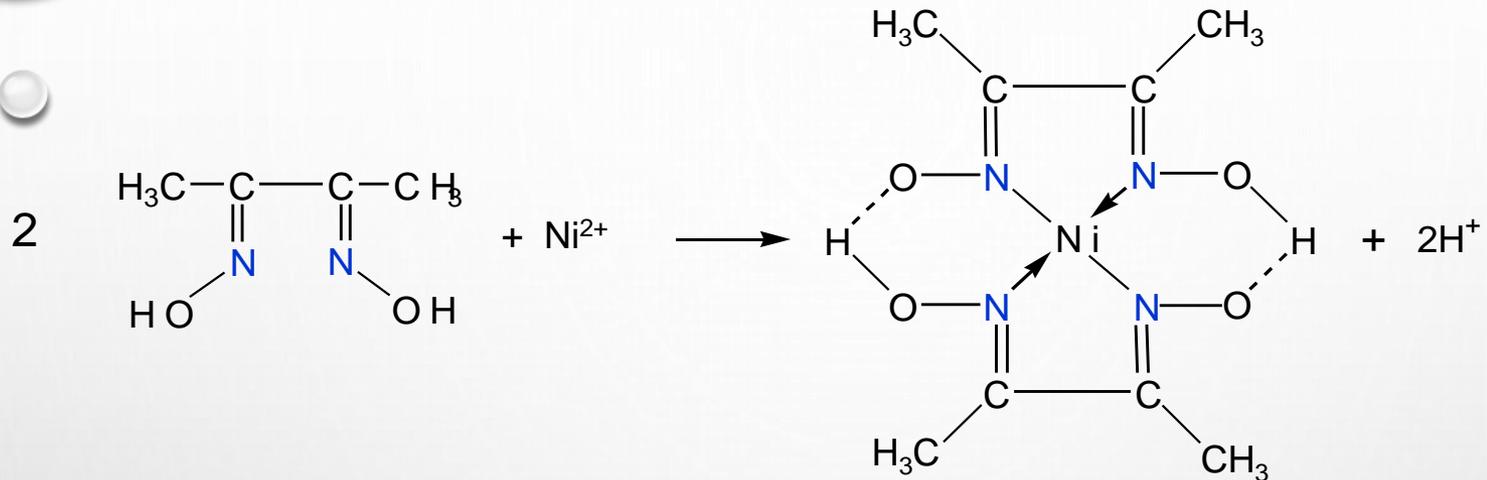
Multidentados: Más de dos puntos de unión, por ejemplo: EDTA o ligandos quelantes. Este aspecto origina estructuras cíclicas.

EDTA: ácido etilendiaminotetraacético



La mayoría de los metales de transición se enlazan a seis átomos del ligando, cuando un ligando se enlaza al ión metálico a través de seis átomos se denomina **ligando multidentado** o **ligando quelante**. También se puede hablar de agentes quelantes tridentados, tetradentados, pentadentados y hexadentados

Complejo de Ni(II) con dimetilgloxima



Ligandos puente: los que unen átomos centrales.



Se llama **número de coordinación** de un compuesto de coordinación al número de ligandos unidos al ión central. Un mismo ión metálico puede presentar más de un número de coordinación, dependiendo de la naturaleza del ligando, como ocurre con Cu(II), que complejado por amoniaco o cloruro, su n° de coordinación es 4, pero si el ligando es etilendiamina, el n° de coordinación es 2. Por otro lado, los complejos pueden presentar carácter catiónico, aniónico o neutro, como ocurre con los tres complejos de cobre anteriormente citados.

Número de coordinación: Es el número de ligandos unidos al ión central.

Un mismo ión metálico puede tener más de un número de coordinación, por ejemplo el Cu (II) puede presentar:

Con cloruros o amoniaco	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	n=4
	Cu Cl_4^{2-}	n=4
Con etilendiamina	$\text{Cu}(\text{en})_2$	n=2

Clasificación del complejo resultante, según su carga:

Complejos

COMPLEJOS IÓNICOS

Aniónicos: tetracloroplatinato $[\text{PtCl}_4]^{-2}$

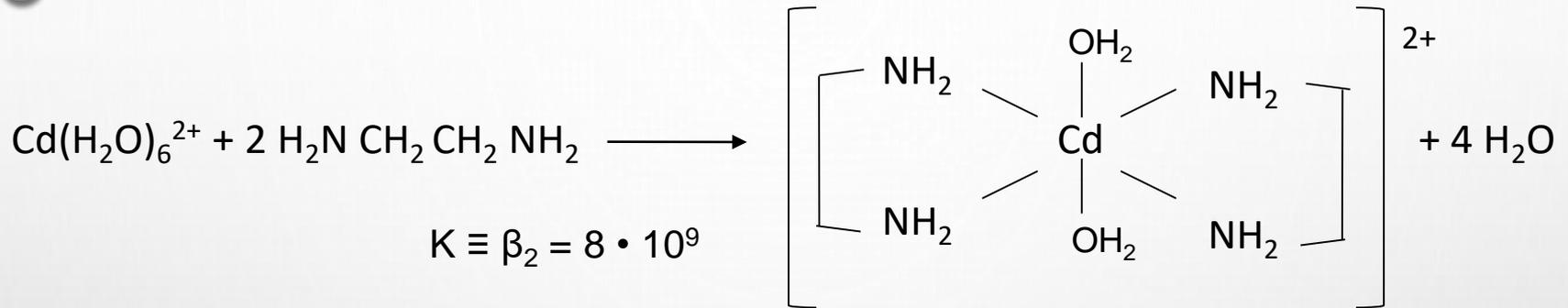
Catiónicos: tetraamincuprato $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$

COMPLEJOS NEUTROS

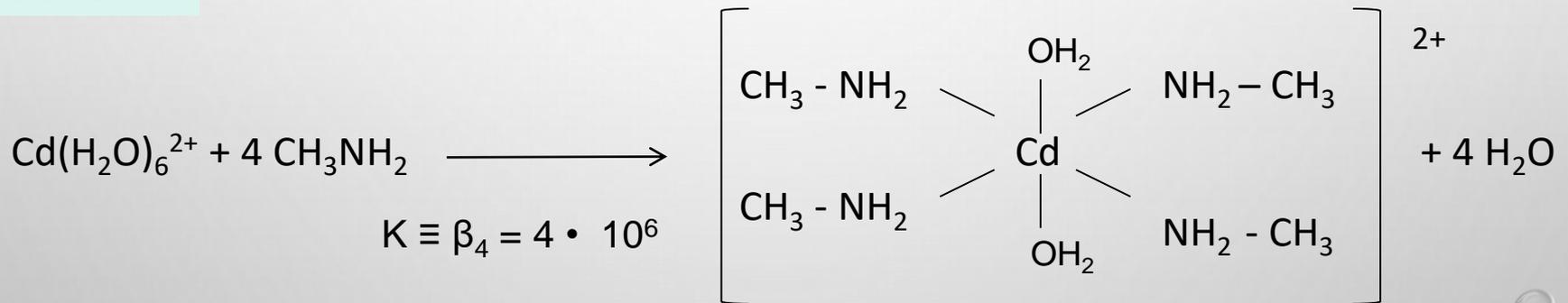
Tetracloroniquel $[\text{Ni}(\text{Cl})_4]$

Efecto quelato Se denomina efecto quelato a la capacidad de los ligandos multidentados para formar complejos metálicos más estables que los que pueden formar con ligandos monodentados similares.

Reacción 1:



Reacción 2:

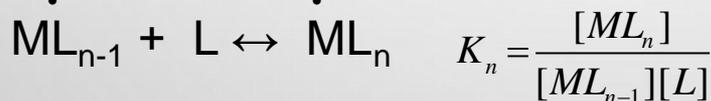


Equilibrios de formación de complejos

Las reacciones de complejación ocurren por etapas:



⋮



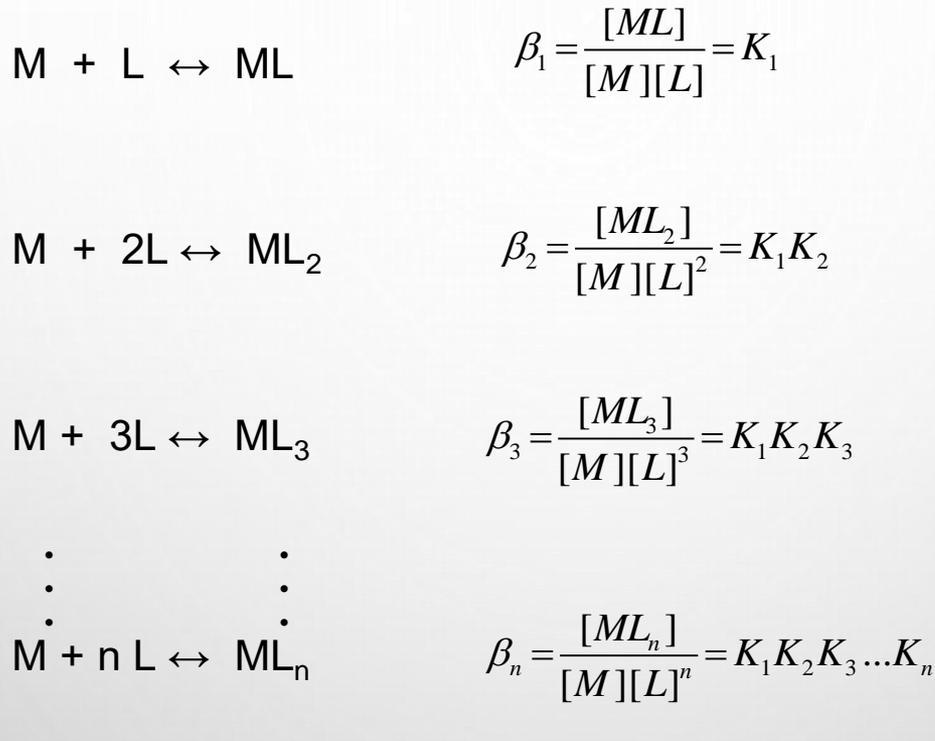
**Constantes de
formación sucesivas**

Los ligandos monodentados se agregan siempre por etapas. Con ligandos multidentados el n° de coordinación se puede alcanzar con uno o varios ligandos.

En las reacciones de formación de complejos un ión metálico M reacciona con un ligando L para formar el complejo ML. Cuando el complejo tiene un número de coordinación mayor o igual a 2 podemos hablar de **constantes de formación sucesivas** (K). Los ligandos monodentados se agregan siempre en una serie de etapas sucesivas. En el caso de los ligandos multidentados, el número de coordinación puede satisfacerse con un solo ligando o con varios ligandos agregados.

La inversa de la K_f es la K_d . Su relación es: $K_f = 1/K_d$

Los equilibrios de formación de complejos también pueden expresarse como suma de etapas individuales:



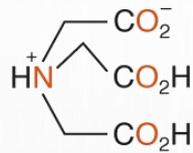
Constantes de formación globales

Estas constantes son el producto de las constantes de formación sucesivas de cada una de las etapas.

Los equilibrios de formación de complejos también pueden escribirse como la suma de cada una de las etapas individuales, en su caso tendrán constantes de formación globales (β). Salvo en para la primera etapa que corresponde a $\beta_1=K_1$, las constantes de formación globales son productos de las constantes de formación sucesivas de cada una de las etapas que dan lugar al producto.

Agentes quelantes más usados.

Se usan para hacer valoraciones complexométricas mediante la formación de un complejo.



Ácido nitriloacético

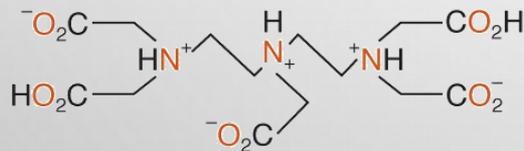
NTA
Nitrilotriacetic acid



EDTA

Ethylenediaminetetraacetic acid
(also called ethylenedinitrilotetraacetic acid)

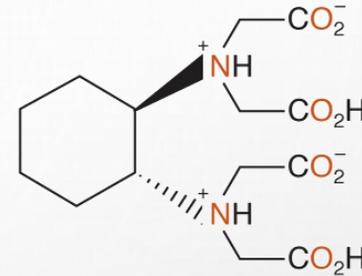
Ácido etilendiaminotetraacético
(ó Ácido etilendinitrilotetraacético)



DTPA

Diethylenetriaminepentaacetic acid

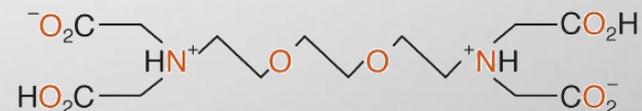
Ácido dietilentriaminopentaacético



DCTA

trans-1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid

Ácido *trans*-1,2-diaminociclohexanotetraacético



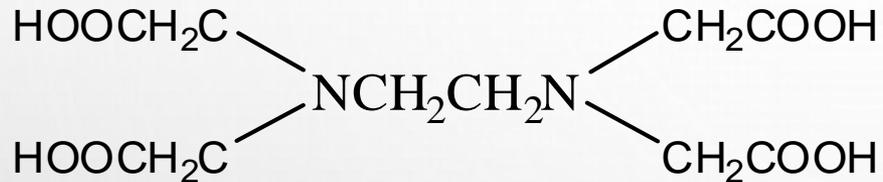
EGTA

bis-(Aminoethyl)glycoether-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid

Ácido *bis*-(aminoetil)glicol éter-*N,N,N',N'*-tetraacético

Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)

- Es el agente quelante más empleado.
- Permite la determinación de muchos elementos de la tabla periódica, es un aditivo, anticoagulante, etc.
- Pertenece a la familia de los ácidos poliaminocarboxílicos .



Valores de pK_a de H_4Y (ácido libre)

$$\begin{aligned} pK_1 &= 2,0 \\ pK_2 &= 2,66 \\ pK_3 &= 6,16 \\ pK_4 &= 10,24 \end{aligned}$$

- El EDTA puede existir en 6 formas diferentes, prevaleciendo una u otra en función del pH.
- Sistema con los nitrógenos protonados (H_6Y^{2+}).
- Ácido libre (H_4Y)
- Disponibles comercialmente: \longrightarrow

$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (sal disódica)

H_4Y (ácido libre)

El EDTA pertenece a la familia de los ácidos poliaminocarboxílicos y contiene seis posibles posiciones de enlace con el ión metálico: cuatro grupos carboxilo y dos grupos amino. El EDTA es un ligando hexadentado. Las cuatro primeras constantes de disociación del EDTA corresponden a los grupos carboxílicos, mientras que K_5 y K_6 corresponden a la disociación de los protones de los grupos amonio.

El ácido libre (H_4Y) y la sal disódica dihidratada ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) se encuentran disponibles comercialmente con calidad reactivo