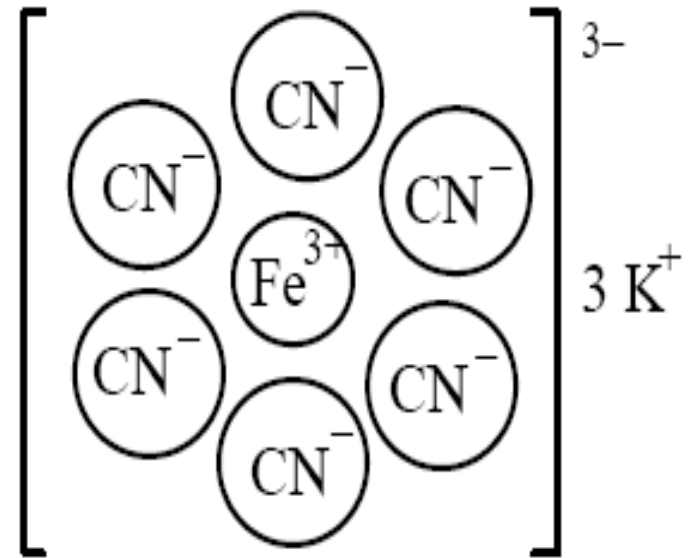
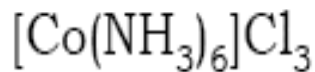
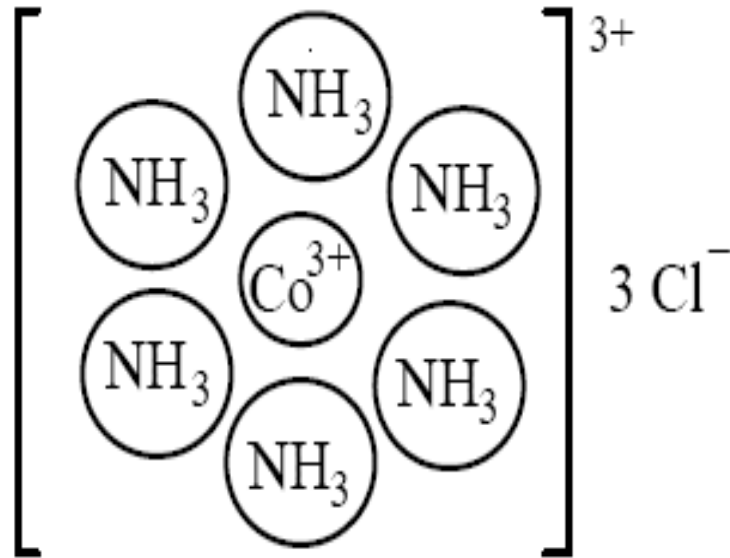




Equilibrios de formación de complejos



Compuestos de coordinación



Ión central

Número de coordinación

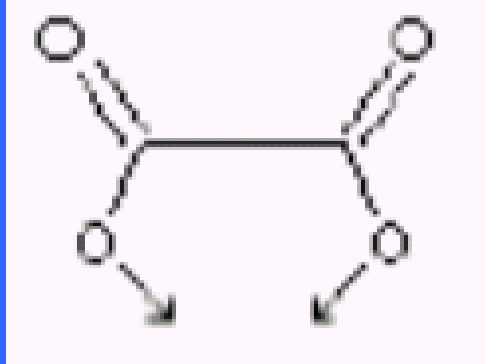
Ligandos: monodentados, polidentados (quelatos)

Algunos Complejos de Coordinación

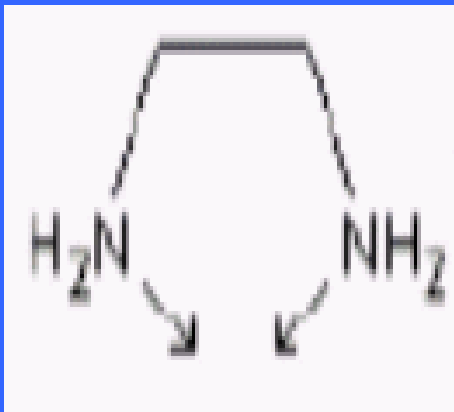
Formula Molecular	Ligando	Átomo central	Átomo Donador	Número de coordinación
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	NH_3	Ag^+	N	2
$(NH_4)_2[Zn(CN)_4]$	CN^-	Zn^{2+}	C	4
$K_2[Ni(CN)_4]$	CN^-	Ni^{2+}	C	4
$K_2[PtCl_6]$	Cl^-	Pt^{4+}	Cl	6
$[Ni(NH_3)_6](CN)$	NH_3	Ni^{2+}	N	6



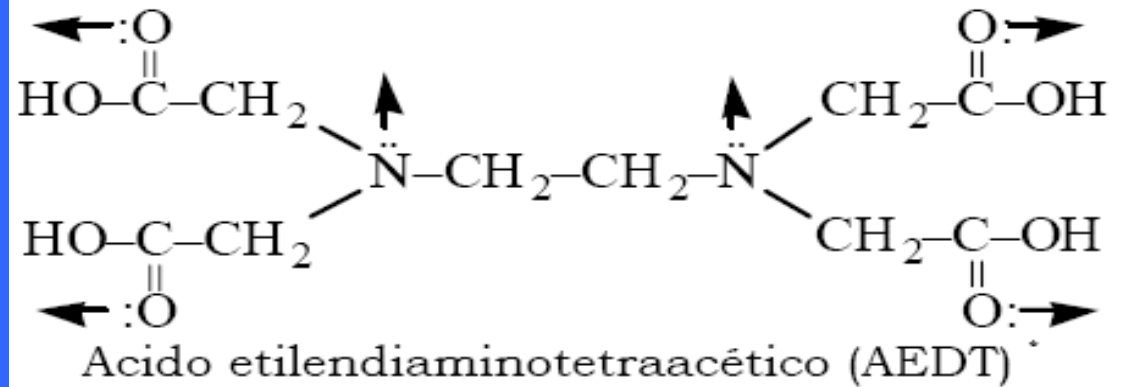
Ligandos polidentados



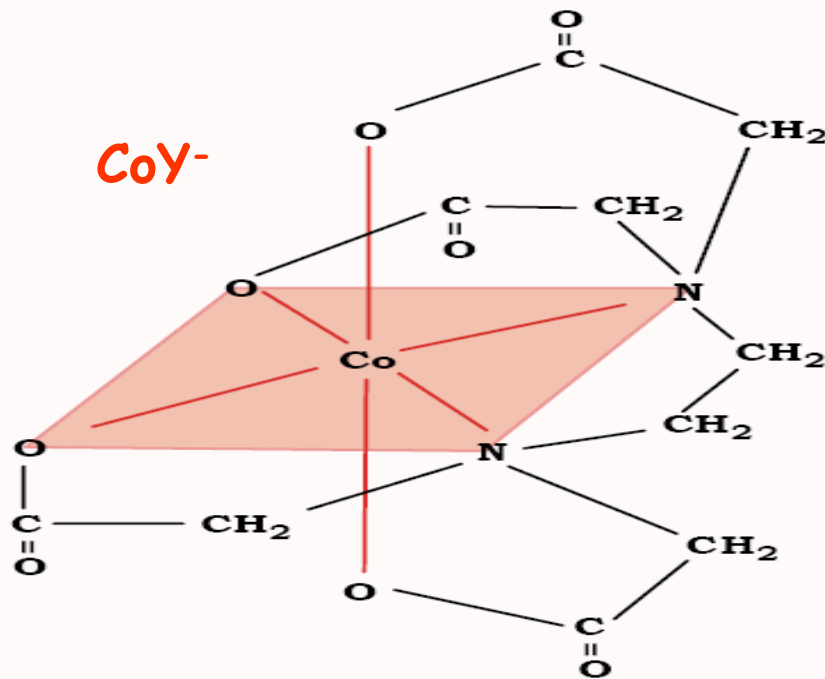
oxalato



etilendiamina

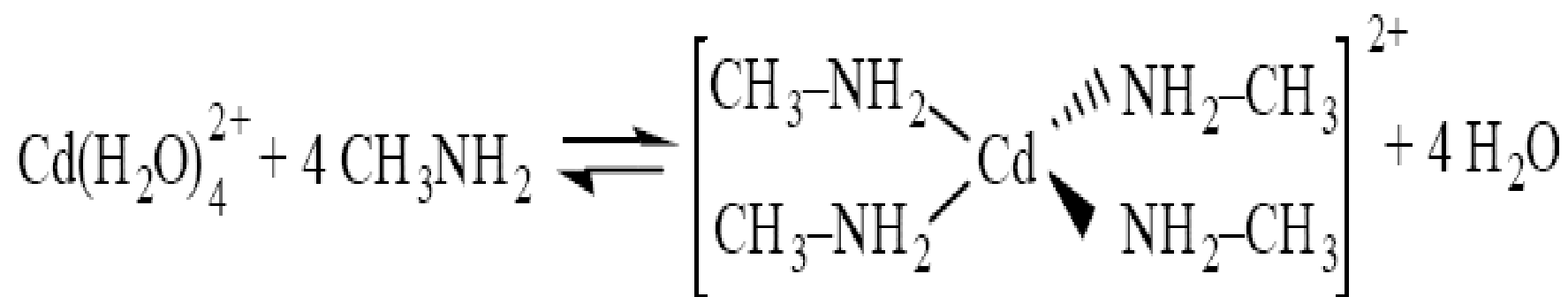
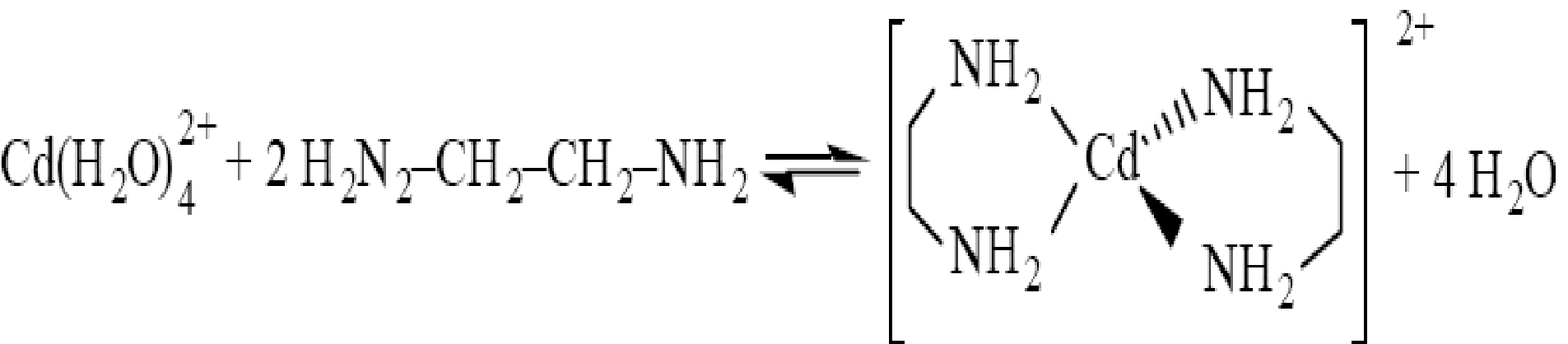


Acido etilendiaminotetraacético (AEDT) ⁻





Efecto quelato



La formación de quelatos estabiliza los complejos (efecto entrópico)



Formulación 1

Para formular un catión, anión o compuesto neutro de coordinación:

Se coloca en primer lugar el símbolo del átomo o ion central (generalmente un metal de transición)

A su derecha se van anotando primero los ligandos iónicos (catiónicos y aniónicos sin distinción)

Luego los ligandos neutros

Siguiendo dentro de cada clase un orden alfabético, basado en los símbolos de los átomos directamente unidos al ion central



los ligandos anionicos $\text{C}\equiv\text{N}^-$ antes que el ligando neutro H_2O



los ligandos F^- antes que el ligando O^{2-}



los ligandos Cl^- antes que el ligando ClO_4^-



Formulación 2

Para **nombrar** dichos compuestos primero se mencionan los ligandos en orden alfabético.

Los ligandos aniónicos se citan como tales aniones H^- hidruro, HSO_3^- hidrógenosulfito, ClO_4^- perclorato, etc.

Sin embargo, hay unos cuantos aniones que reciben nombres algo modificados

F^-	fluoro	O^{2-}	oxo	S^{2-}	tio
Cl^-	cloro	OH^-	hidroxo	CN^-	ciano
Br^-	bromo	O_2^{2-}	peroxo	N_3^-	azido
I^-	yodo	HS^-	mercapto	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	piridino

Para citar los ligandos neutros o catiónicos se utiliza su nombre corriente

Con la excepción de los ligandos H_2O y NH_3 que se denominan **aqua** y **ammina** respectivamente

Los grupo **NO** nitrosilo y **CO** carbonilo se consideran ligandos neutros.



Formulación 3

Cuando se determina el orden alfabético no se tienen en cuenta los prefijos multiplicativos

Por ejemplo, **a**qua, di**a**qua, tri**a**qua van antes que **c**iano

tri**h**idrógenosulfito va antes que bis**p**erclorato;

bis**d**isulfato va antes que tetra**f**luoro, etc

Finalmente cuando ya se han nombrado todos los ligandos se nombra el átomo central.

Si se trata de un complejo **aniónico**, añadiendo a la raíz característica del átomo central la terminación **-ato**
Indicando el estado de oxidación de dicho átomo central entre paréntesis (Sistema de Stock).

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ ion hexafluoroferrato(III)

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ion aquapentacianoferrato(III)



Formulación 4

Si se trata de un complejo neutro o catiónico no se añade ningún sufijo al nombre del átomo central.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ tetracarbonilníquel(0)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion hexaaquahierro(II)

Como alternativa para estos compuestos también puede usarse el sistema Evans-Basset es decir después del nombre del ion se indica la carga global entre paréntesis:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ion diamminaplatá ion diamminaplatá(1+)

$[\text{CrF}_4\text{O}]^+$ ion tetrafluorooxocromato(V) ion tetrafluorooxocromato(1-)



Formulación 5

Algunos ligandos son capaces de unirse al átomo central de dos formas distintas. Los ejemplos más significativos son NO_2^- y SCN^- .

-ONO ⁻ nitrito (unión por el O)	-NO ₂ ⁻ nitro (unión por el N)
-SCN ⁻ tiocianato (unión por el S)	-NCS isotiocianato (unión por el N)

SALES: se utilizan las mismas normas que para formulación inorgánica, anión (si es un complejo terminado en *-ato*) *de* catión

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	hexacianoferrato(II) de potasio
$\text{Mg}_2[\text{Ni}(\text{SCN})_6]$	hexakis(tiocianato)niccolato(II) de magnesio
$\text{Ca}[\text{ICl}_4]_2$	tetracloroyodato(III) de calcio
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	cloruro de hexaaquocobalto(II)
$[\text{FeN}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$	nitrato de tetraamminaaquaazidohierro(III)

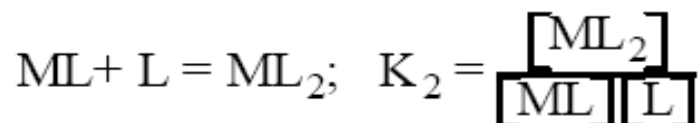
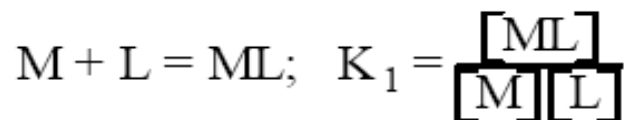


Ejemplos

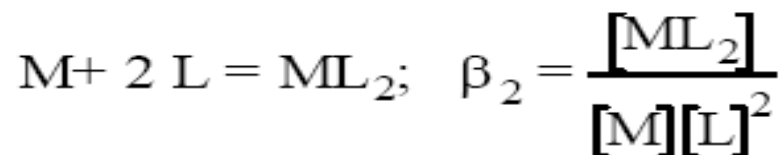
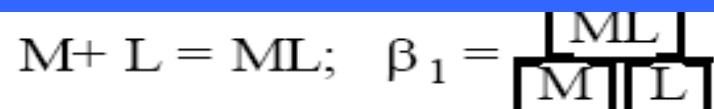
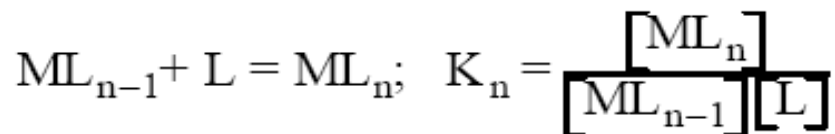
Sal	Catión	Anión	Nombre
$K_4[Fe(CN)_6]$	K^+	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	hexacianoferrato(II) de potasio
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	Cl^-	cloruro de diclorotetraminocobalto (III)
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	Cl^-	cloruro de monocloropentaminocobalto (III)
$K_3[Co(NO_2)_6]$	K^+	$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	hexanitritocobaltato (III) de potasio, conocido como sal de Fischer.
$[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$	$[Pt(NH_3)_3Cl]^+$	$[PtCl_4]^{2-}$	tetracloroplatinato (II) de monoclorotriaminoplatino (II), o sal rosa de Magnus
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	$[PtCl_4]^{2-}$	tetracloroplatinato (II) de tetraaminoplatino (II), o sal verde de Magnus
$NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$	NH_4^+	$[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$	tetratiocianatodiaminocromato (III) de amonio, o sal de Reinecke
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$	Cl^-	cloruro de hexaaminoplatino (IV) o cloruro de Drechsel



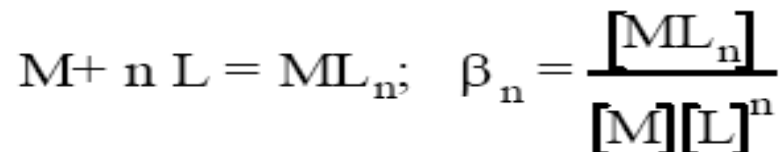
Estabilidad termodinámica



.....



.....



Constantes sucesivas de formación

Constantes globales de formación

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 K_2$$

.....

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$



Constantes

Complejo	log K	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄	log K ₅	log K ₆
Ag(NH ₃) ₂ ⁺		3.4	4.0				
AgY ³⁻	7.3						
BaY ²⁻	8.6						
CaY ²⁻	11.0						
CdY ²⁻	16.1						
Co(NH ₃) ₆ ²⁺		2.1	1.5	1.0	0.7	0.1	-0.7
Co(NH ₃) ₆ ³⁺		7.3	6.7	6.1	5.6	5.0	4.6
CoY ²⁻	15.9						
CoY ⁻	36.0						
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺		4.1	3.5	2.9	2.1		
CuY ²⁻	17.8						
FeY ²⁻	14.3						
FeY ⁻	25.1						
SrY ²⁻	7.8						



Estabilidad cinética

- Se refiere a la velocidad con que proceden las transformaciones que llevan al equilibrio.
 - Reacciones rápidas \rightarrow complejos lábiles
 - Reacciones lentas \rightarrow complejos inertes
 - Ej: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow$ inestable(?), pero inerte
 - $[\text{Ni}(\text{CN}^-)_4]^{2-} \rightarrow$ estable, pero lábil



Disociación

Escalonada

$$ML_n = ML_{n-1} + L; K_1 = \frac{[ML_{n-1}][L]}{[ML_n]} = \frac{1}{K_n}$$

$$ML_{n-1} = ML_{n-2} + L; K_2 = \frac{[ML_{n-2}][L]}{[ML_{n-1}]} = \frac{1}{K_{n-1}}$$

$$ML = M + L; K_n = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{1}{K_1}$$

Total

$$ML_n = M + nL; \beta' = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{1}{\beta}$$



Diagrama log C-pL

$$K_1 \gg K_2 \quad K_1 = 10^8; \quad K_2 = 10^4$$

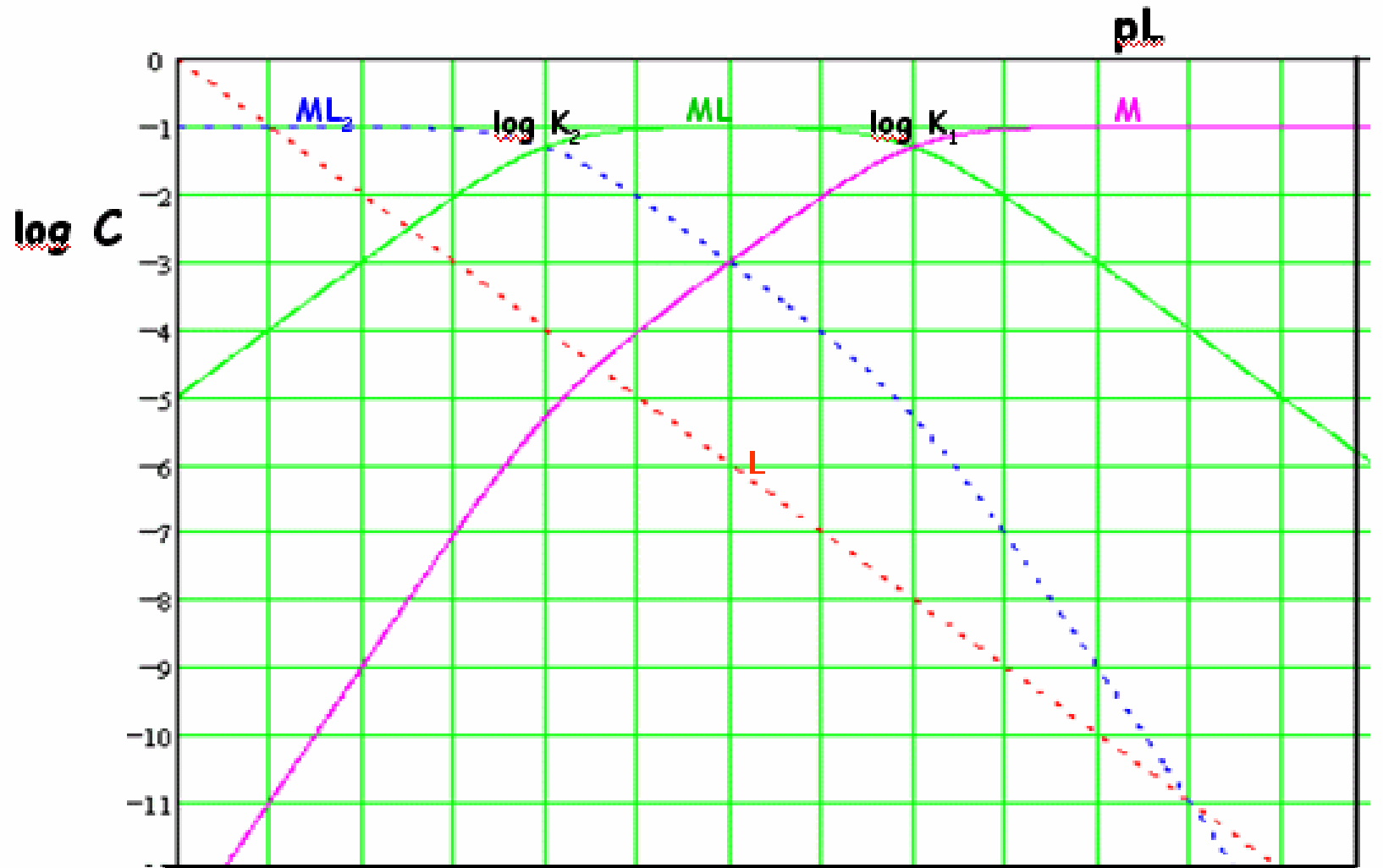




Diagrama log C-pl

$$K_1 = K_2 \quad K_1 = K_2 = 10^3$$

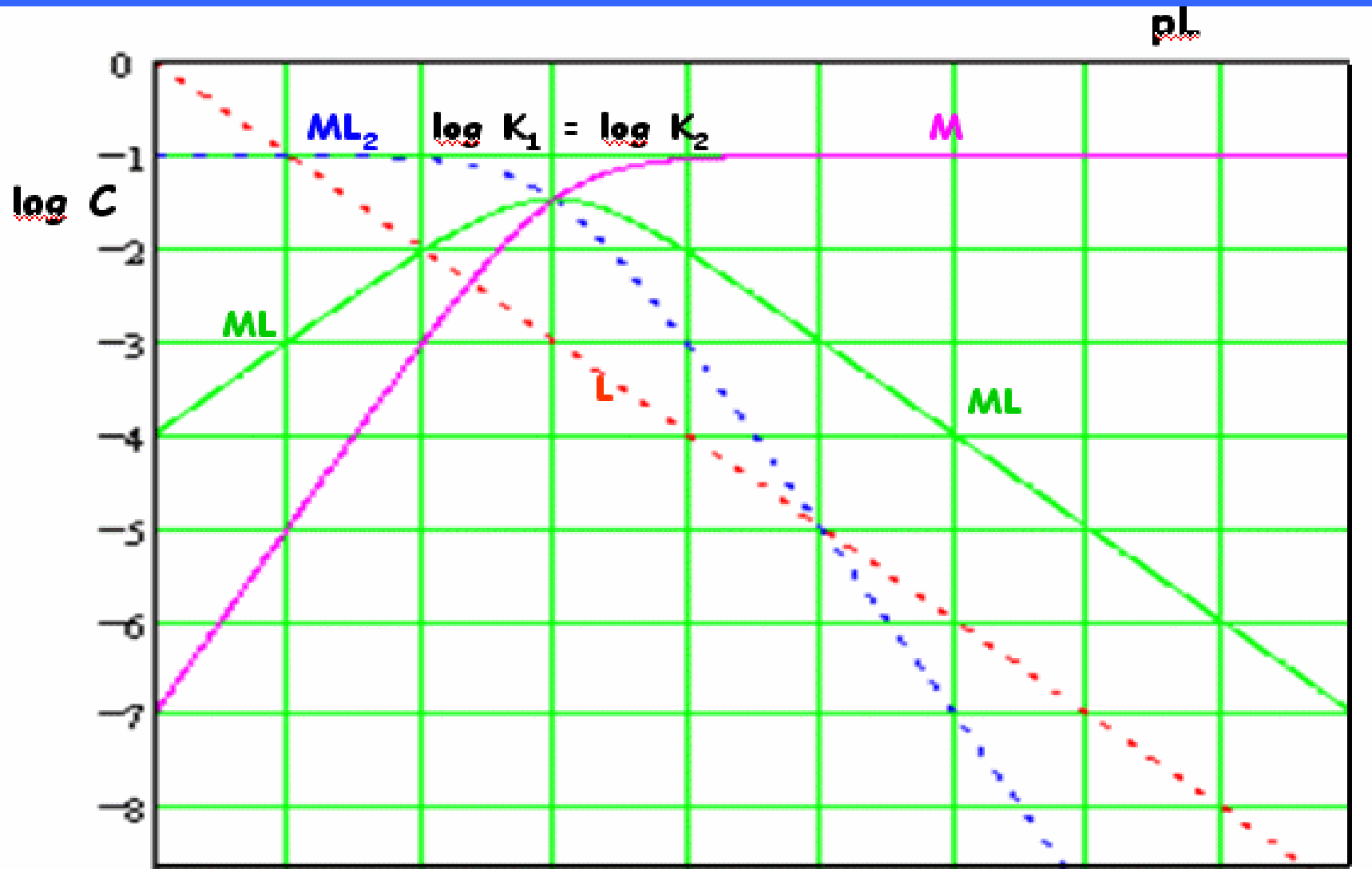
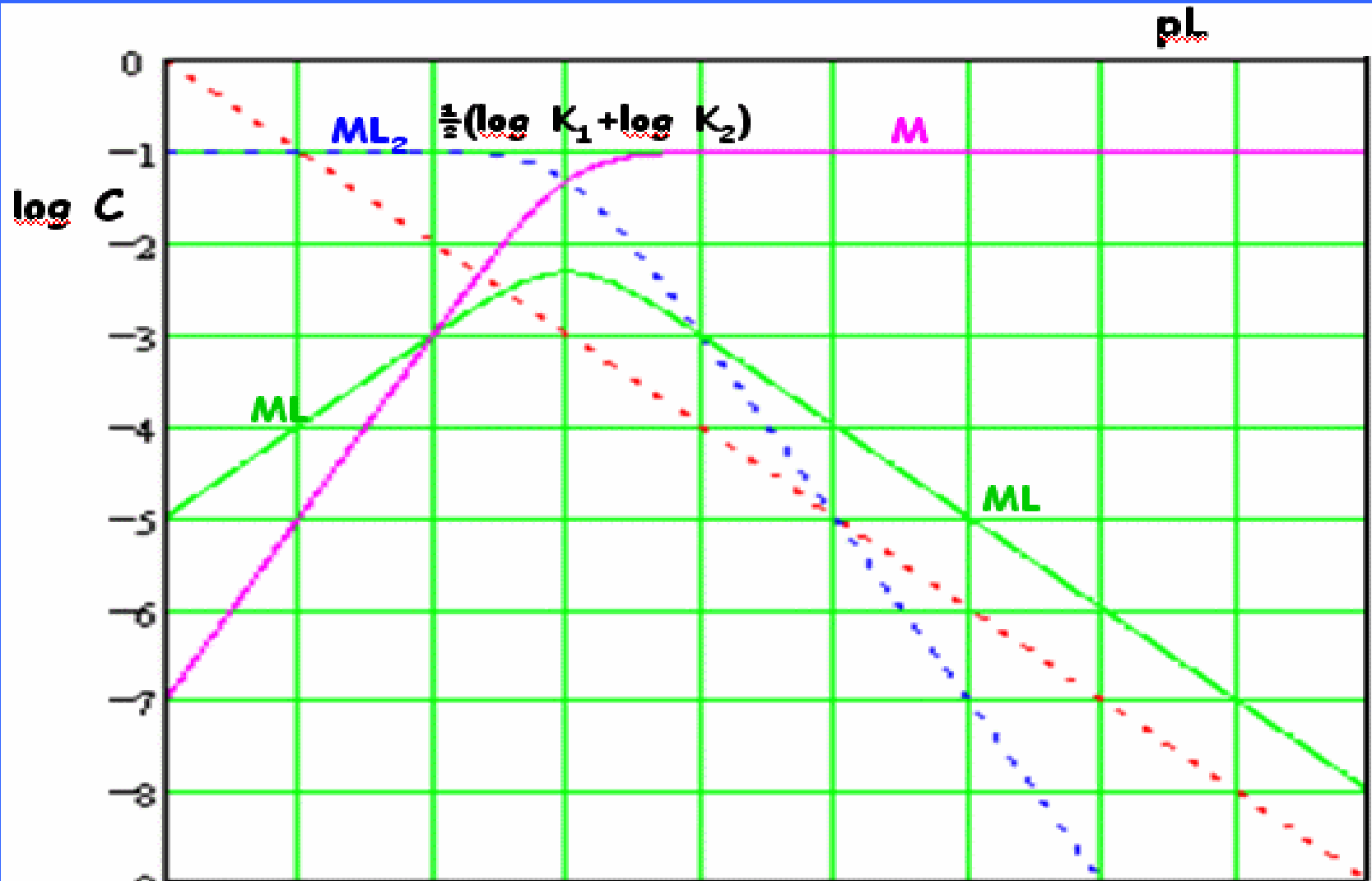




Diagrama log C-pL

$$K_1 \ll K_2$$

$$K_1 = 10^2; \quad K_2 = 10^4$$



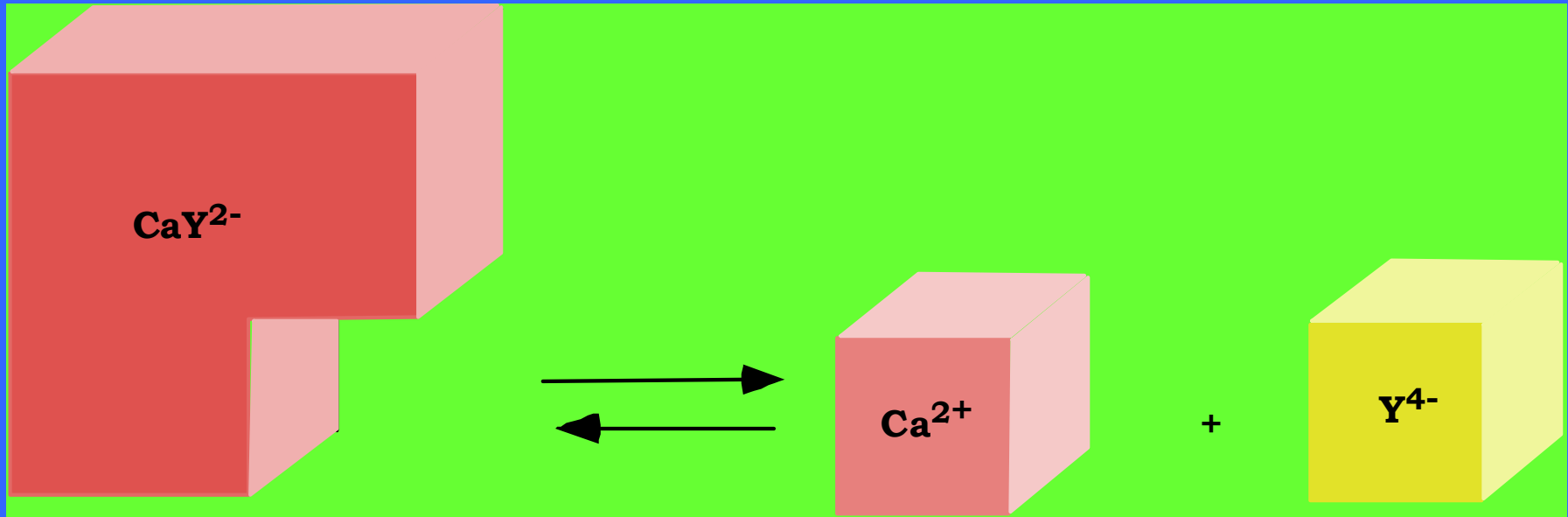


Cálculo de concentraciones

- $n = 1$: Sin reacciones parásitas
 - Complejo solo
 - Complejo + ligando
 - Complejo + metal
- $n > 1$ (sin reacciones parásitas)
 - Complejo con n máximo
 - Complejo intermedio
 - Mezclas de especies de un mismo sistema
 - » Diferencia de 1 ligando
 - » Diferencia de más de 1 ligando
- $n = 1$ con reacciones parásitas
- Constantes condicionales

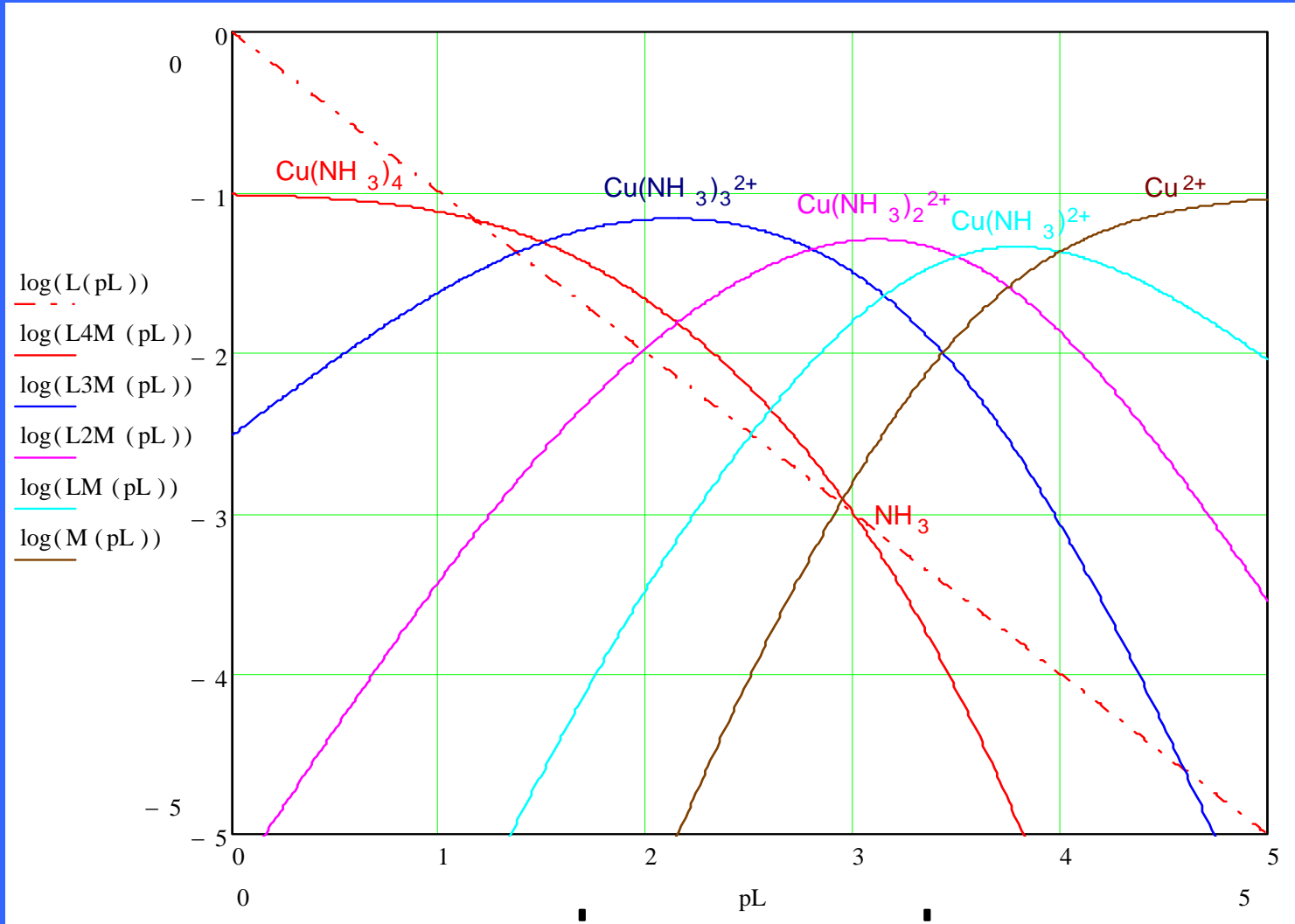


Disociación



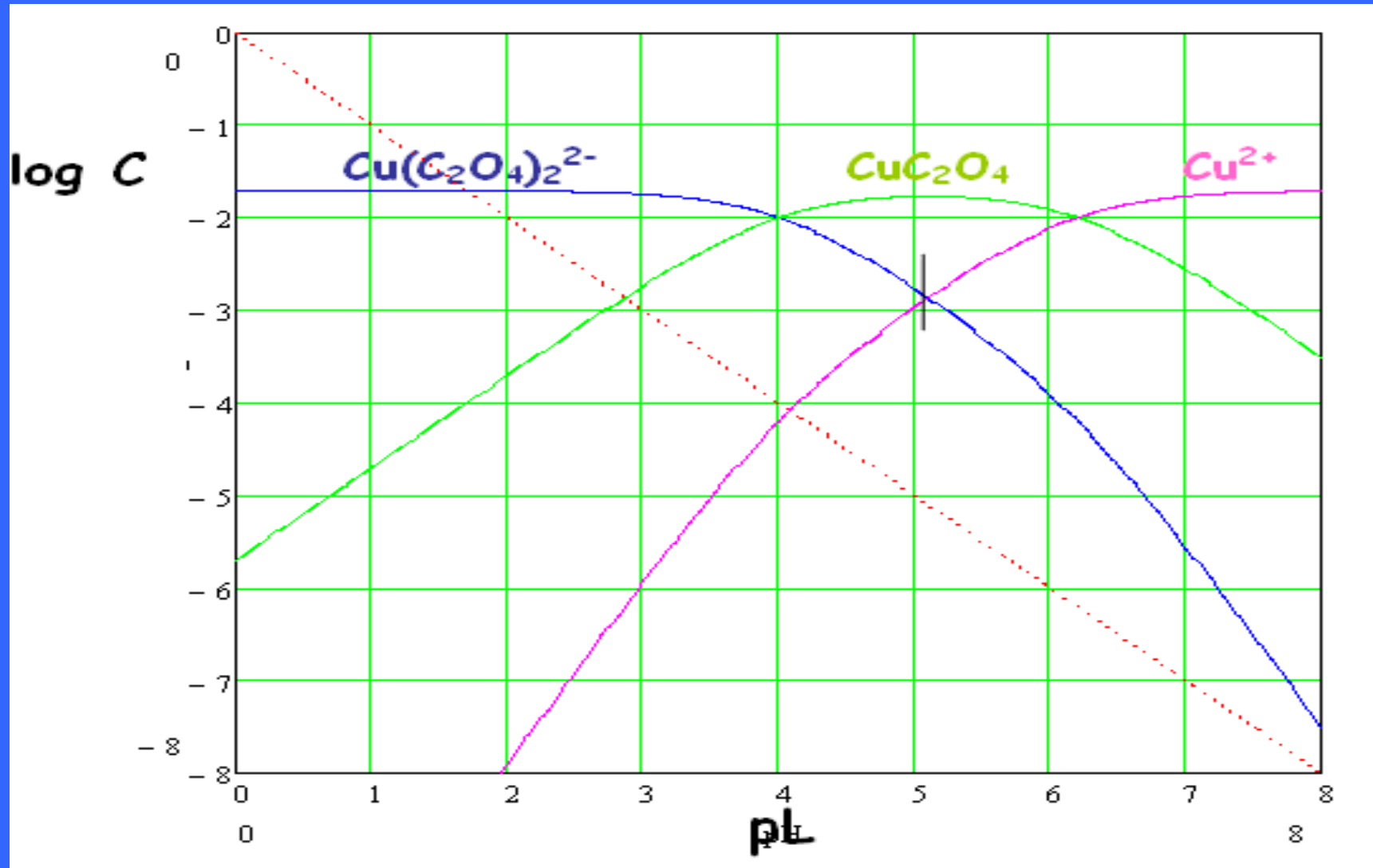


Cu-NH₃



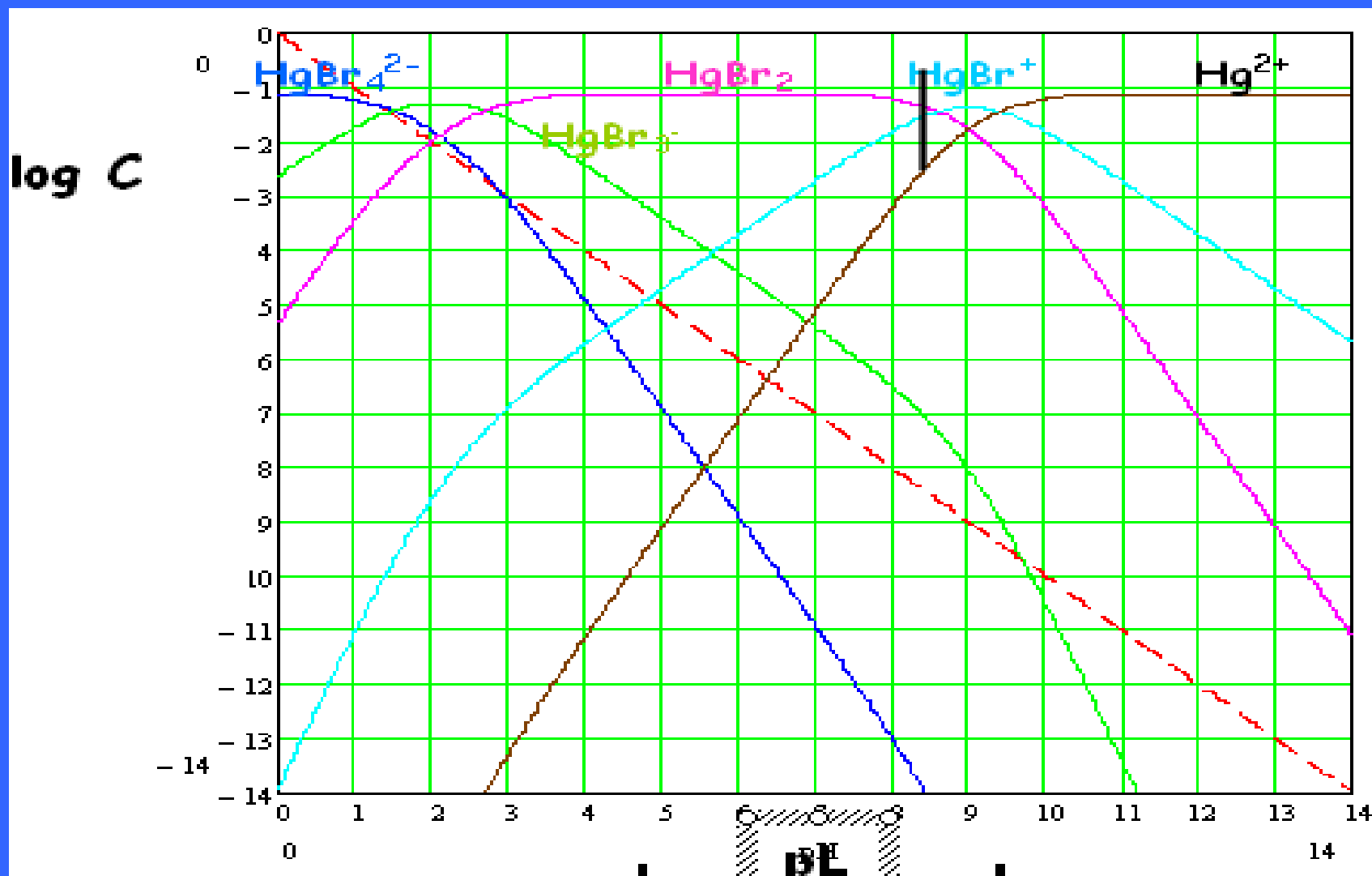


CuC_2O_4 2×10^{-2} M



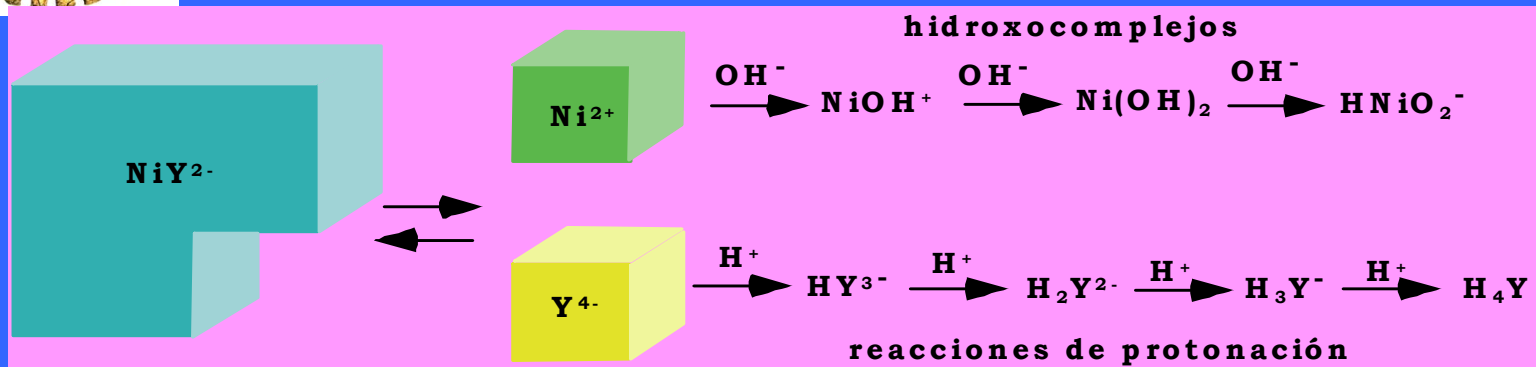


Hg(II)-Br⁻





Constantes condicionales



$$K' = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}]' [\text{L}]'}$$

$$K' = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}]' [\text{L}]'} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \alpha_M [\text{L}] \alpha_L} = \frac{K}{\alpha_M \alpha_L}$$

$$\alpha_M = \frac{[\text{M}]'}{[\text{M}]} ; \alpha_L = \frac{[\text{L}]'}{[\text{L}]}$$



$$K' = \frac{K}{\alpha_M^m \alpha_L^l}$$

$$[\text{Ni}^{2+}]' = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiOH}^+] + [\text{Ni(OH)}_2] + [\text{HNiO}_2^-]$$

$$[\text{Y}]' = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}_3^-] + [\text{H}_2\text{Y}_2^-] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$$



Cálculo de α del Ni^{2+}

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiOH}^+] + [\text{Ni(OH)}_2] + [\text{HNiO}_2^-]}$$

$$\frac{[\text{NiOH}^+]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]} = \beta_1; [\text{NiOH}^+] = [\text{Ni}^{2+}]\beta_1[\text{OH}^-] = [\text{Ni}^{2+}]\beta_1 \cdot \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{[\text{Ni(OH)}_2]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \beta_2; [\text{Ni(OH)}_2] = [\text{Ni}^{2+}]\beta_2[\text{OH}^-]^2 = [\text{Ni}^{2+}]\beta_2 \cdot \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\frac{[\text{HNiO}_2^-]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^3} = \beta_3; [\text{HNiO}_2^-] = [\text{Ni}^{2+}]\beta_3[\text{OH}^-]^3 = [\text{Ni}^{2+}]\beta_3 \cdot \frac{K_w^3}{[\text{H}^+]^3}$$

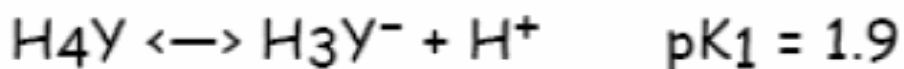
$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = 1 + \beta_1 \cdot \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \beta_2 \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2} + \beta_3 \frac{K_w^3}{[\text{H}^+]^3} = 1 + \frac{10^{-9.3}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-20}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{10^{-30.4}}{[\text{H}^+]^3} [8.1.]$$



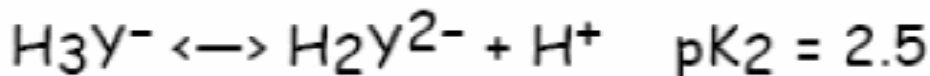
Cálculo de α del Y^{4-}

$$[Y]' = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

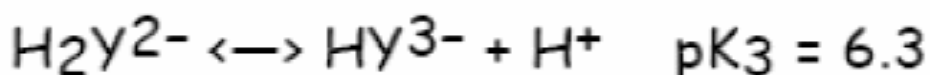
$$\alpha_{Y^{4-}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}$$



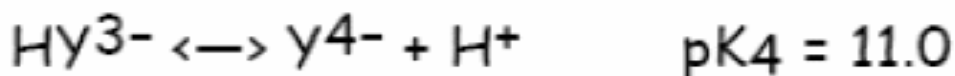
$$[H_4Y] = [Y^{4-}] [H^+] 10^{21.7}$$



$$[H_3Y^{-}] = [Y^{4-}] [H^+] 10^{19.8}$$



$$[H_2Y^{2-}] = [Y^{4-}] [H^+] 10^{17.3}$$



$$[HY^{3-}] = [Y^{4-}] [H^+] 10^{11}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = 1 + 10^{11} [H^+] + 10^{17.3} [H^+]^2 + 10^{19.8} [H^+]^3 + 10^{21.7} [H^+]^4$$

$$K_4^{-1}$$

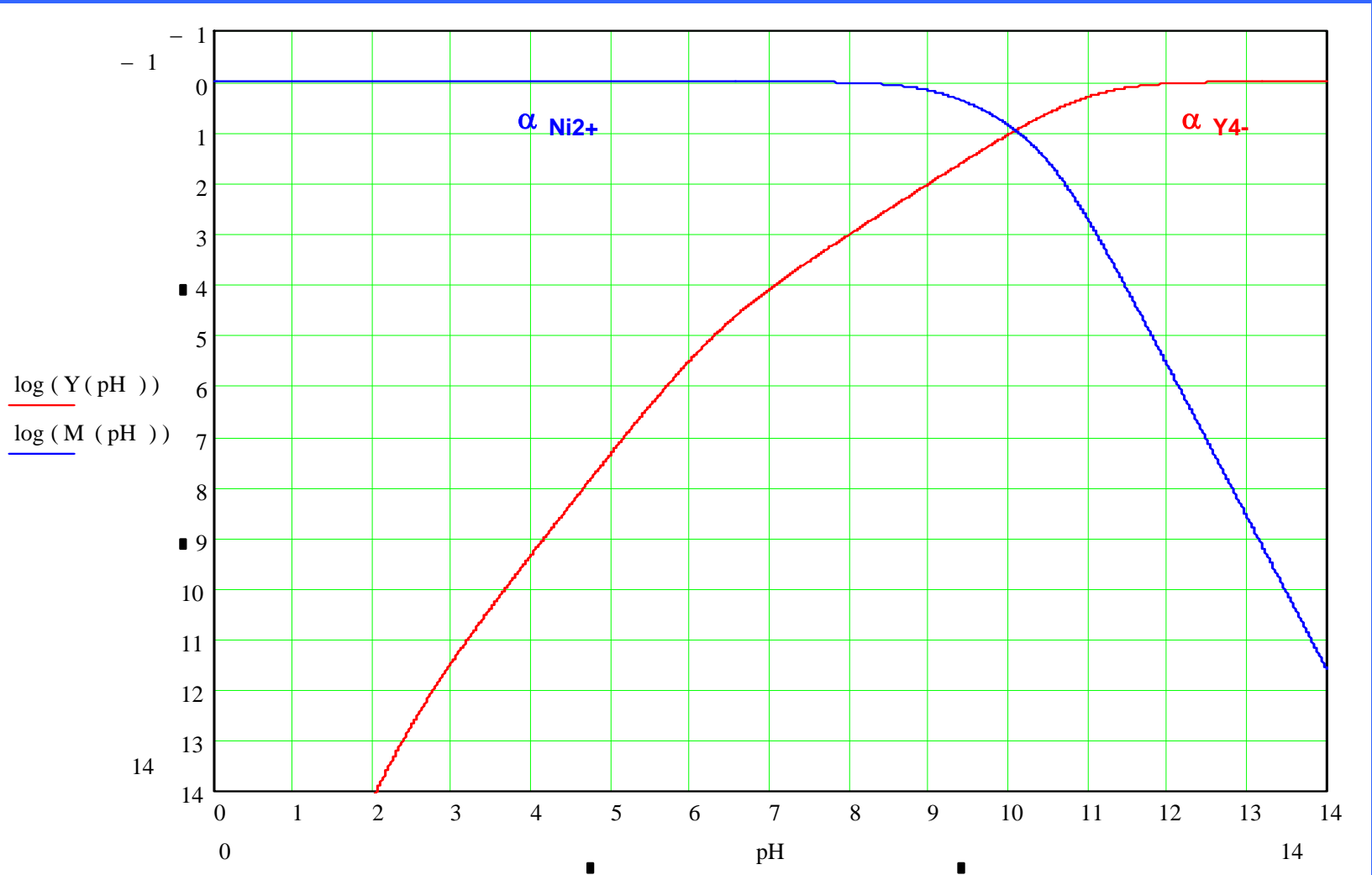
$$(K_3 \cdot K_4)^{-1}$$

$$(K_2 \cdot K_3 \cdot K_4)^{-1}$$

$$(K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4)^{-1}$$



Log α -pH







Aplicaciones

- **Análisis Cualitativo**
 - Sensibilidad
 - Selectividad
- Separaciones
- Disolución de precipitados
- Estabilización de grados de oxidación
- **Análisis Cuantitativo**
 - **Volumetrías**
- Productos industriales
- Medicina y Biología