

# Complejos de metales de transición

---

# Principales aspectos

---

- Estados de oxidación más frecuentes en los metales de transición.
- ¿Qué es un complejo metálico?
- Geometría de los complejos
- Ligandos más comunes
- Isomería que se presenta en los complejos
- Nomenclatura de complejos de transición
- Teoría del Campo cristalino (TCC)
- Espectros UV-visibles y propiedades magnéticas
- Aplicaciones

# Metales de transición

---

		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	Db	Rf	Rf	Bh	Hs	Mt																																					
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td> </tr> </table>																		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
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																																

# Estados de oxidación

---

Sc 3	Ti 3,4	V 2, 3, 4, 5	Cr 2, 3, 4, 6	Mn 2, 3, 4, 6, 7	Fe 2, 3	Co 2, 3	Ni 2	Cu 1, 2	Zn 2
Y 3	Zr 4	Nb 3,4, 5	Mo 2,3,4, 5, 6	Tc 2,3,4, 5,6,7	Ru 2,3,4, 5,6,7, 8	Rh 1, 3	Pd 2, 4	Ag 1	Cd 2
La 3	Hf 4	Ta 3, 4, 5	W 2,3,4, 5, 6	Re 2,3,4, 5,6,7	Os 3,4,5, 6,7,8	Ir 1, 3	Pt 2, 4	Au 1, 3	Hg 1, 2

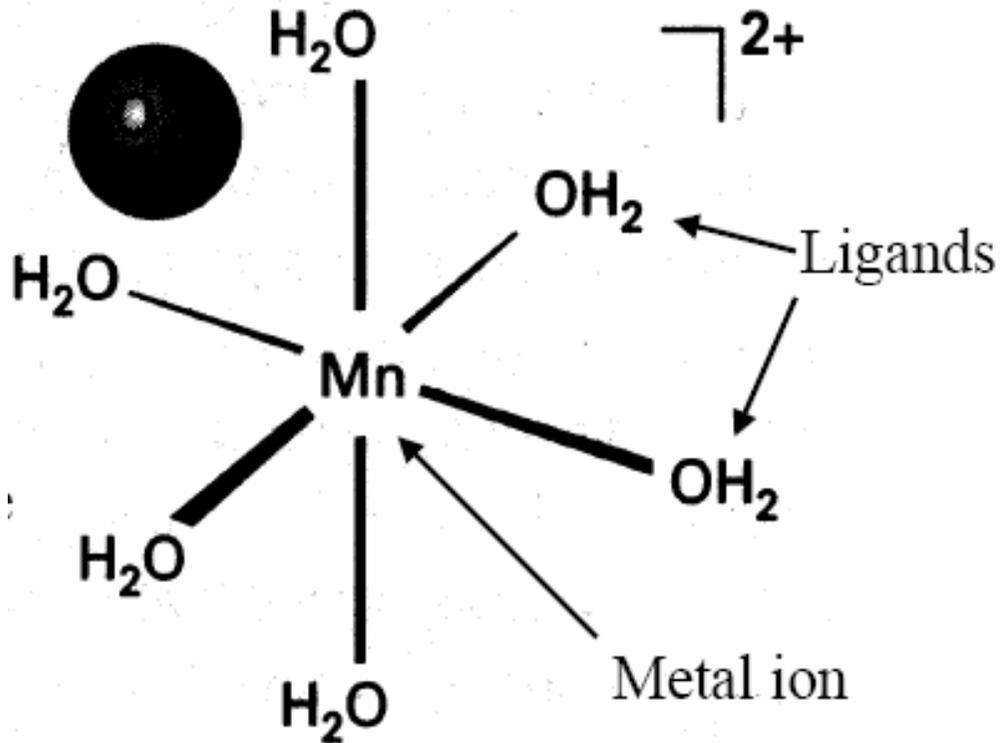
# Complejos de metales de transición

---

- Un complejo de transición es una especie química que consiste de un ion metálico coordinado (unido a) uno o más ligandos (especies no metálicas neutras o aniónicas).
- Los metales de transición son importantes en catálisis, fotoquímica, síntesis de materiales y sistemas biológicos.
- Presentan particulares propiedades químicas, ópticas y magnéticas.

# Ejemplo de un ión complejo

---



# Números de coordinación

---

- Los iones metálicos forman complejos con un número definido de ligandos.
- Los complejos con 4 y 6 ligandos son los más comunes aunque también existen con 2 ó 5.

# Números de coordinación

---

---

2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{CuCl}_2]^-$
3	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

---

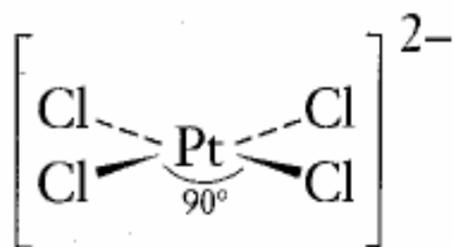
# Geometría

---

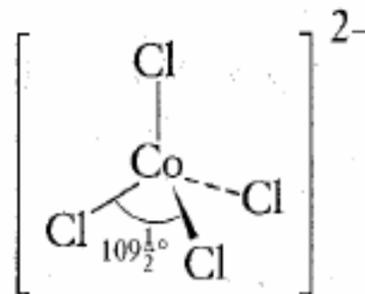
- Cuando los iones metálicos adoptan coordinación 4 su geometría puede ser tetraédrica o plano cuadrada, por ej:  $\text{FeCl}_4^{2-}$  (tetraédrico),  $\text{AuCl}_4^-$  (plano cuadrada)
  - la geometría cuadrada se da especialmente en metales de configuración  $d^8$ .
- Las especies hexacoordinadas son siempre octaédricas
- Aquellos con número de coordinación 5 presentan las formas de: bipirámide de base triangular o pirámide de base cuadrada.
- Los complejos con número de coordinación 2 son lineales y generalmente se producen con configuraciones  $d^{10}$ .

# Ejemplos de geometrías

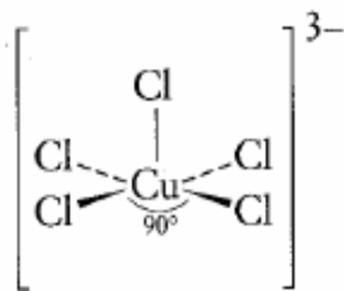
---



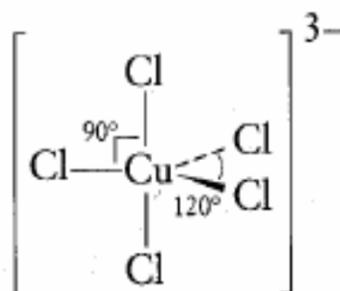
Square planar



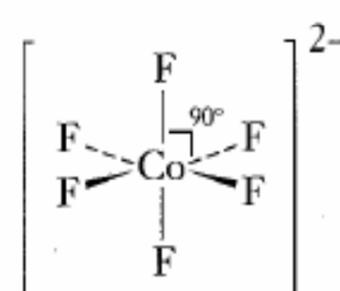
Tetrahedral



Square pyramidal



Trigonal  
bipyramidal



Octahedral

# Ligandos

---

- Los ligandos son especies neutras o aniónicas que se unen al ión metálico.
- Pueden acercarse al metal a través de un solo átomo: (especies monodentadas) o a través de 2 o más (bidentados, tridentados,...)
- Las especies polidentadas son llamadas ligandos quelatos.

# Ejemplos de ligandos

---

<b>Moléculas neutras</b>		<b>Aniones</b>	
acu	$\text{H}_2\text{O}$	fluoro	$\text{F}^-$
amino	$\text{NH}_3$	cloro	$\text{Cl}^-$
metilamino	$\text{CH}_2\text{NH}_2$	hidroxo	$\text{HO}^-$
carbonilo	$\text{CO}$	ciano	$\text{CN}^-$
nitrosil	$\text{NO}$		

## LIGANDOS

H<sub>2</sub>O ACUO

F<sup>-</sup> FLUORO

Cl<sup>-</sup> CLORO

Br<sup>-</sup> BROMO

I<sup>-</sup> YODO

O<sup>2-</sup> OXO    O<sub>2</sub><sup>2-</sup> PEROXO    O<sub>2</sub><sup>-</sup> SUPEROXO

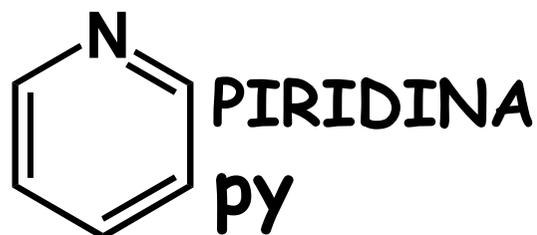
OH<sup>-</sup> HIDROXO    O<sub>2</sub> DIOXÍGENO

N<sub>2</sub> DINITRÓGENO    H<sub>2</sub> DIHIDRÓGENO

PR<sub>3</sub> FOSFINA    NO NITROSIL(O)

CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> ETILENO

H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ETILENODIAMINA en



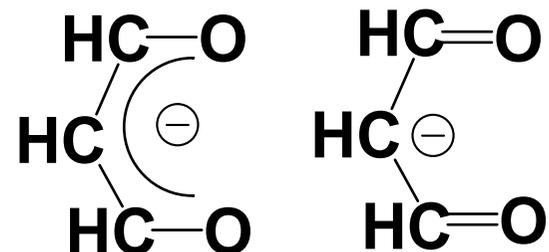
NH<sub>3</sub> AMIN(O)    CO CARBONILO

CN<sup>-</sup> CIANO

SCN<sup>-</sup> TIOCIANATO

NCS<sup>-</sup> ISOTIOCIANATO

NH<sub>2</sub><sup>-</sup> AMIDO

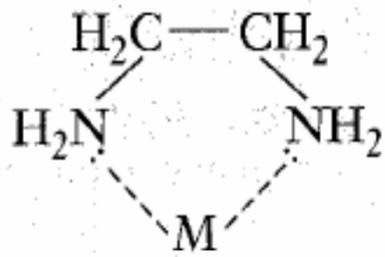


ACETILACETONATO

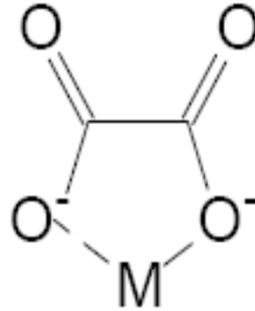
acac

# Ligandos Quelatos

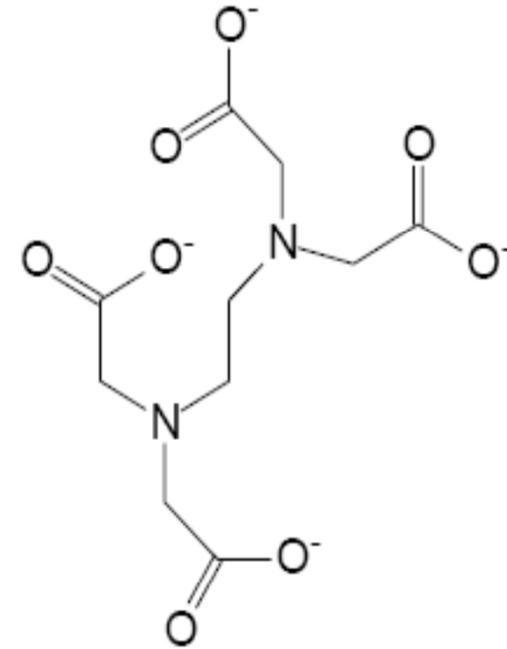
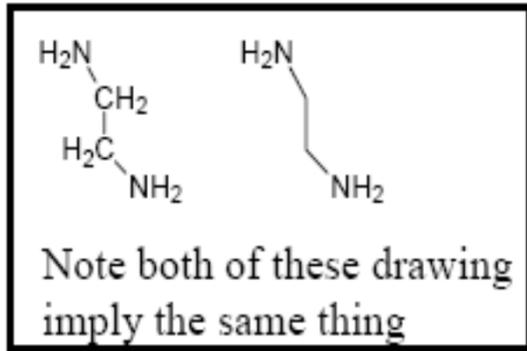
---



Ethylenediamine acting as a bidentate ligand



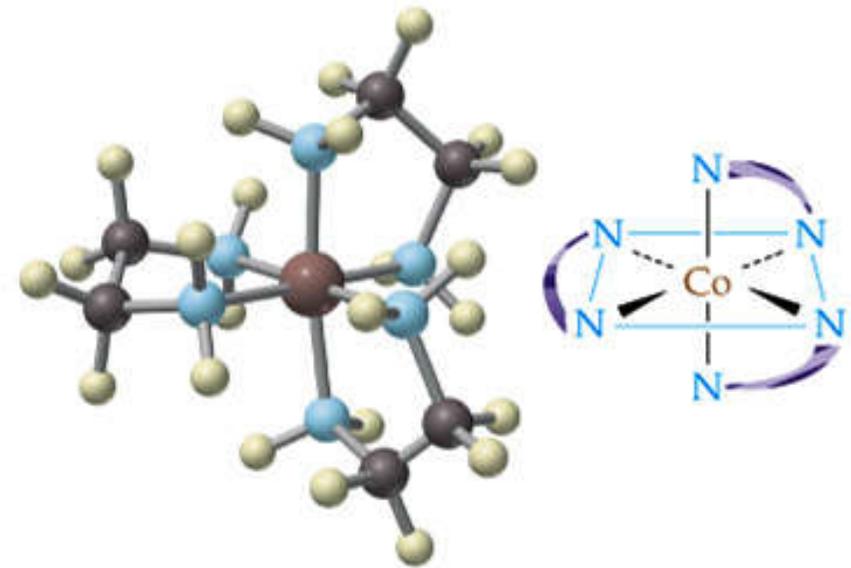
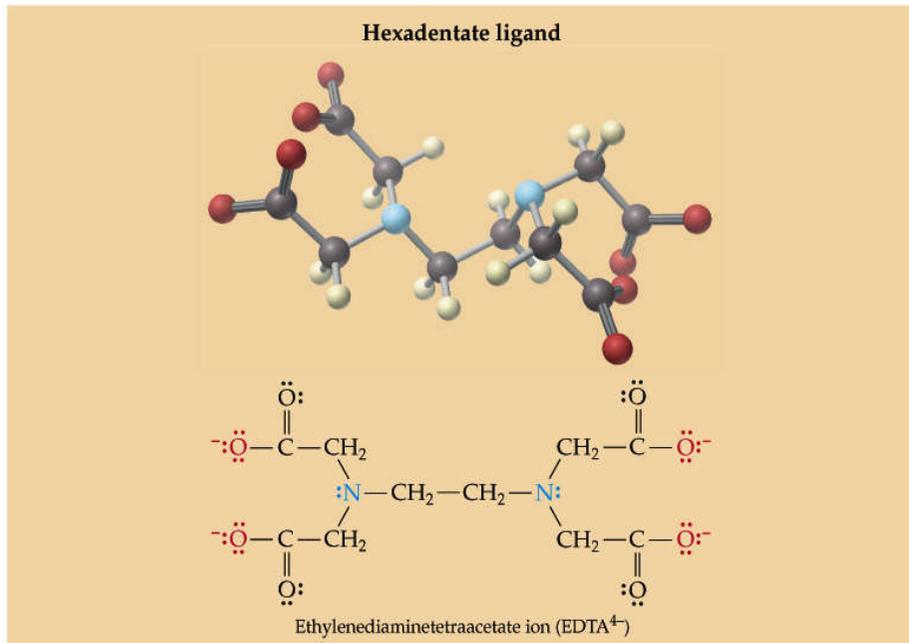
Oxalate acting as a bidentate ligand



Ethylenediaminetetraacetate  
Can act as hexadentate ligand

# Ligandos Quelatos

---

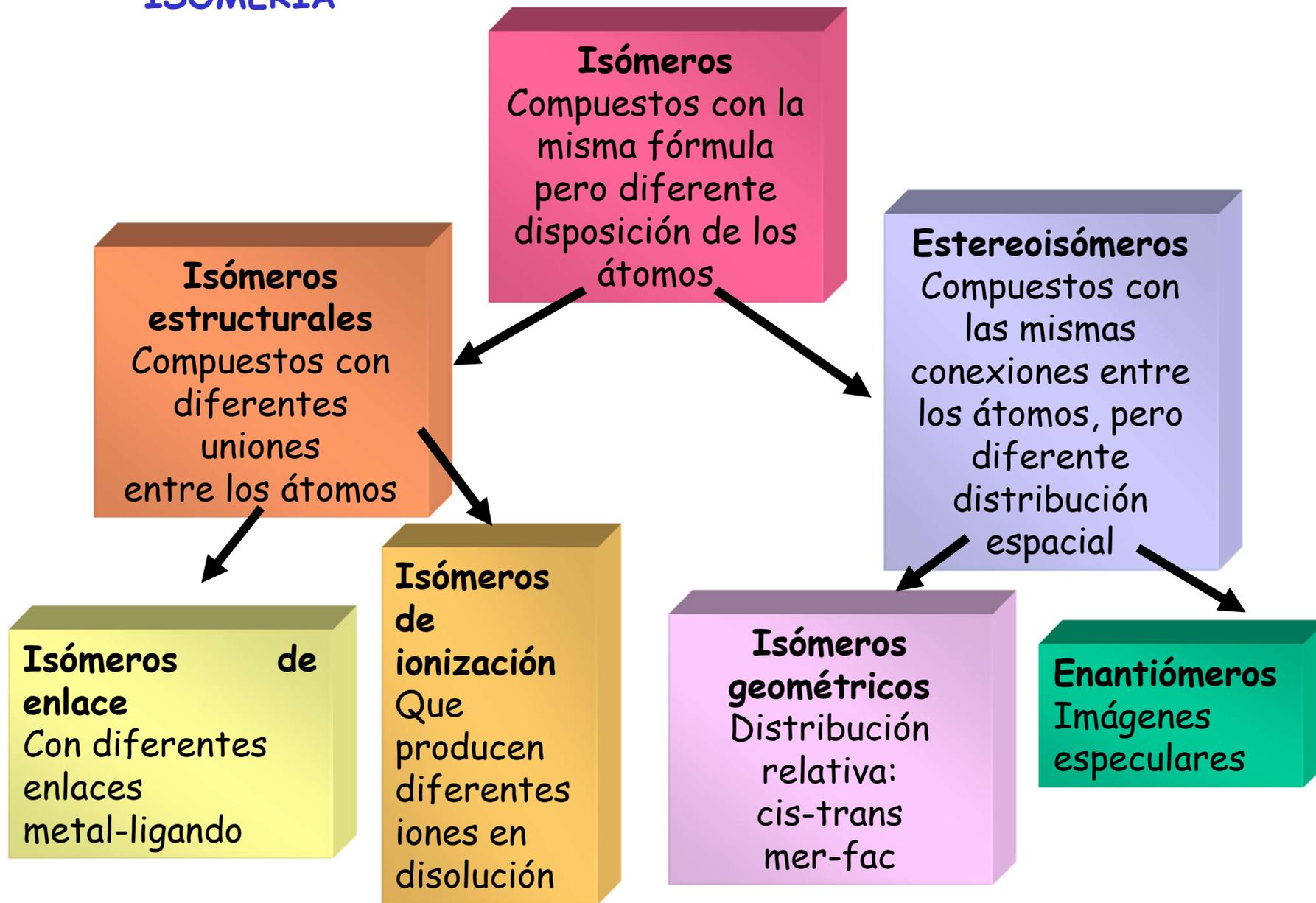


# Ligandos y Estados de oxidación

---

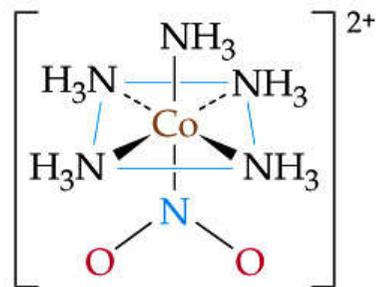
- Los metales con bajo estado de oxidación (-1; 0; 1) se estabilizan cuando se encuentran coordinados por : CO y CN.
- Estados de oxidación intermedios (+2,+3) con ligandos: agua, amoniac, cloro.
- Los elevados estados de oxidación lo hacen con ligandos: F y O.

# ISOMERÍA

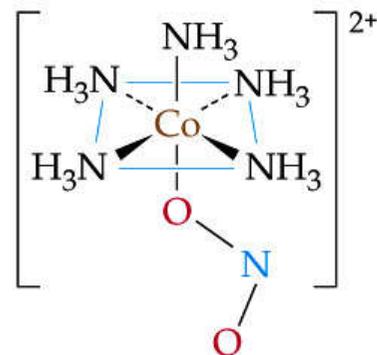


# Isómeros de unión o enlace

Algunos ligandos pueden unirse a través de diferentes átomos



(a)



(b)

# Isómeros de ionización y de hidratación

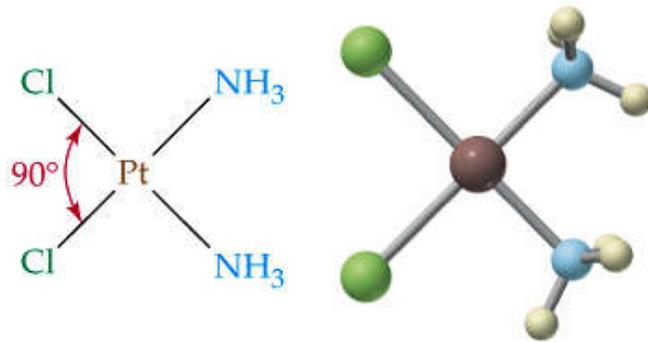
---

- Ionization isomerism -
  - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Br})]\text{SO}_4$  versus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$
  - or  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{Cl})]\text{Br}$  versus  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{Br})]\text{Cl}$
- Hydration isomerism
  - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  versus  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  versus  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

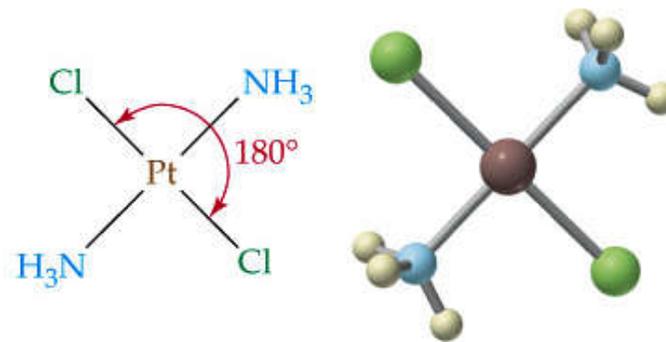
# Isómeros geométricos

---

Los isómeros geométricos existen como diferentes compuestos



(a) cis

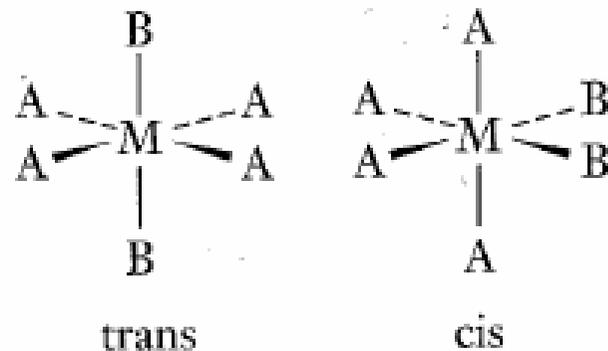


(b) trans

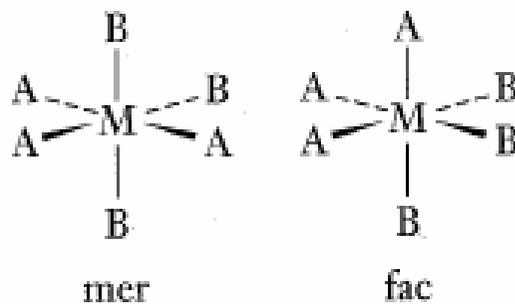
Los isómeros geométricos tienen diferentes propiedades físicas y químicas.

# Isómeros geométricos

---



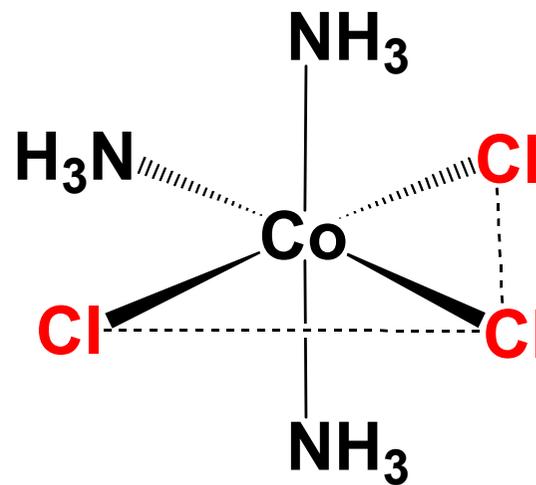
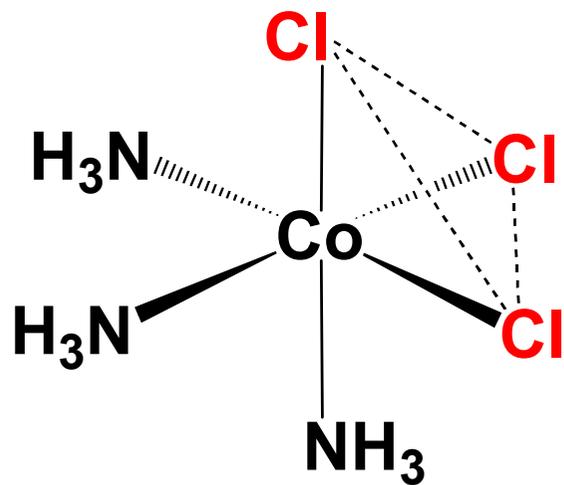
$MA_4B_2$  octahedral compounds



$MA_3B_3$  octahedral compounds

# Isómeros geométricos

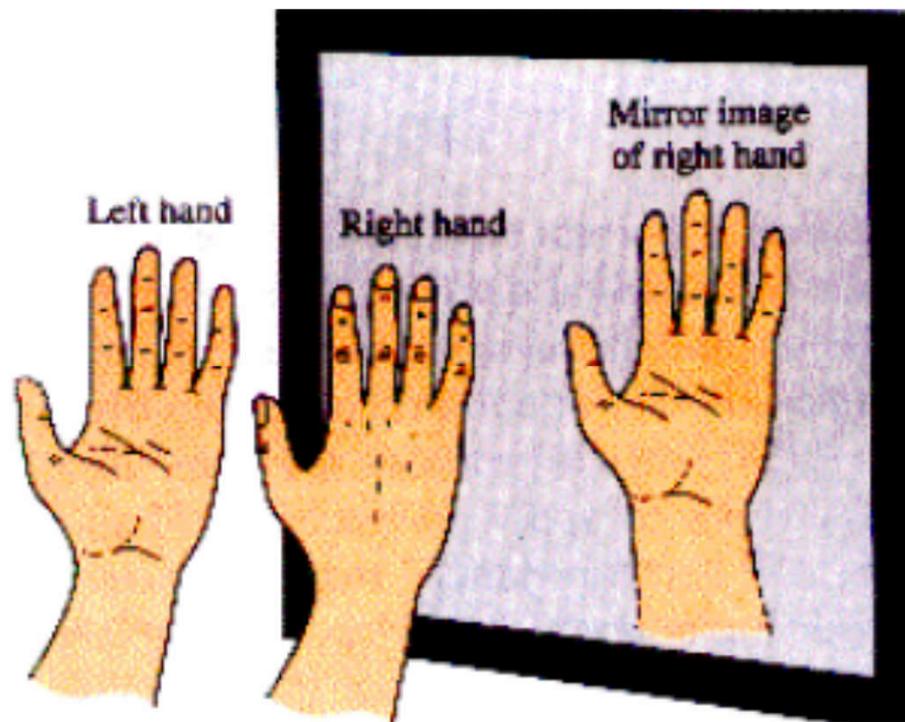
---



# Isomería óptica - Quiralidad

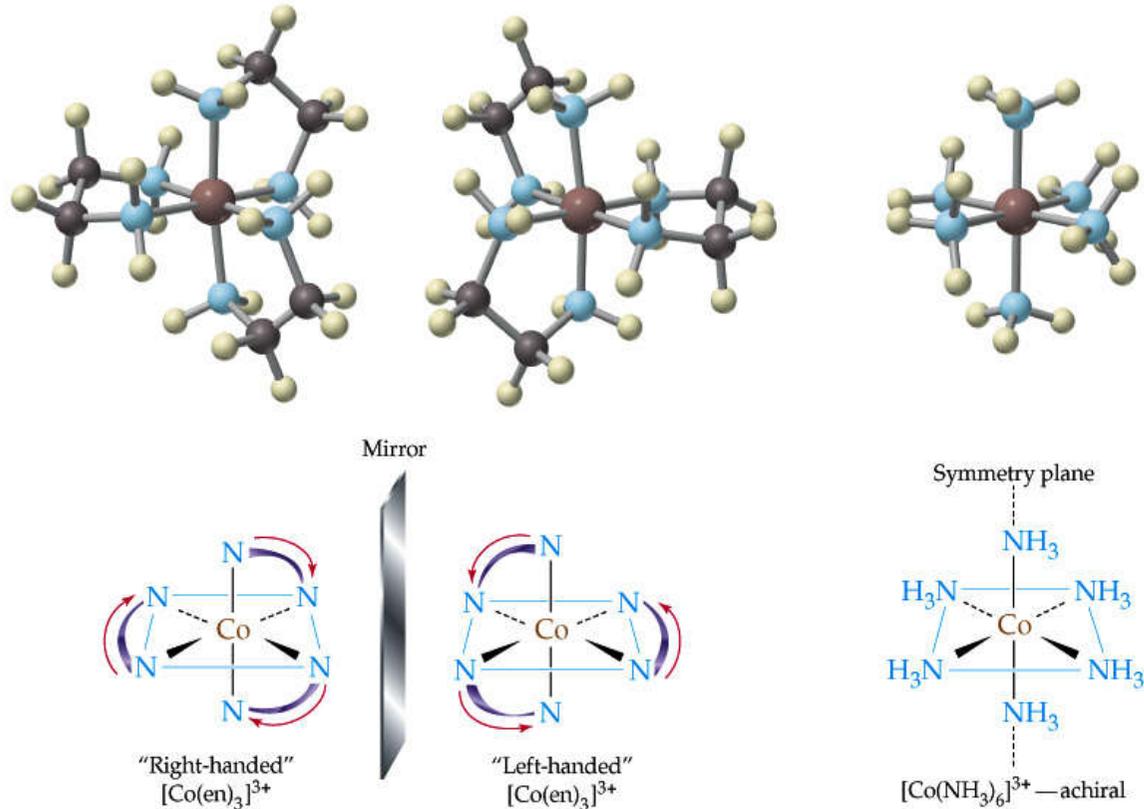
---

- Los objetos que no son superponibles con sus imágenes especulares se dice que son quirales.  
Por ej, las manos izquierda y derecha



# Moléculas quirales

Las moléculas no son siempre superponibles. Si una molécula y su imagen especular no son superponibles se dice que son quirales y entre sí son **enantiómeros**



# Propiedades

---

Aquellas moléculas quirales que son enantiómeros entre sí tienen las mismas propiedades físicas y químicas: punto de ebullición, densidad, color, etc.

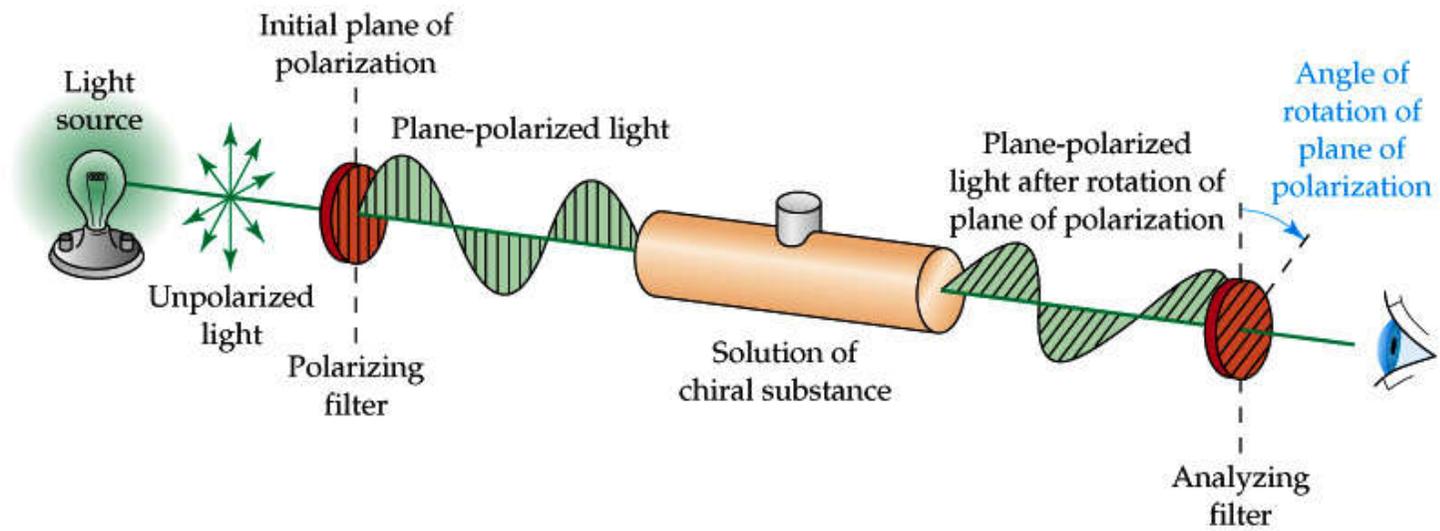
Excepto: desvían la luz polarizada en direcciones opuestas.

La mayoría de las moléculas biológicas son quirales:

Un enantiómero puede ser una droga benéfica y el otro puede ser venenoso y letal.

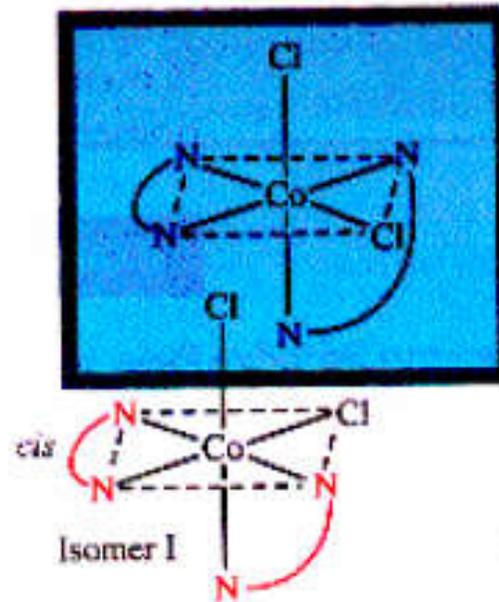
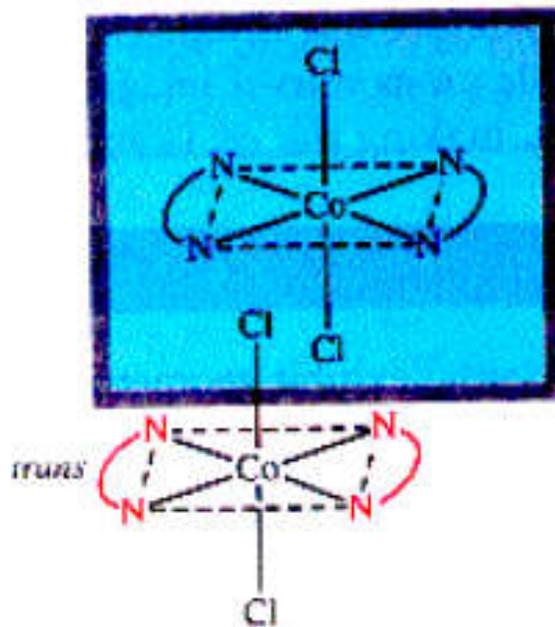
# Rotación óptica

---

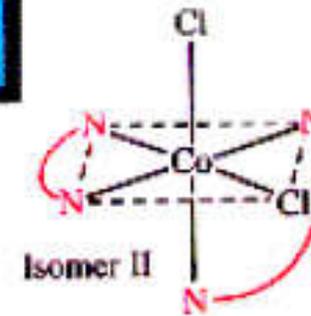


# Criterios de simetría para la quiralidad

Las moléculas que tienen centros de inversión con plano de simetría **no son quirales**



Isomer II cannot be superimposed exactly on isomer I. They are not identical structures



Isomer II has the same structure as the mirror image of isomer I.

(b)

# Enlace y propiedades ópticas y magnéticas

---

- ✓ Enlace en compuestos de metales de transición:
  - Teoría del campo cristalino
  - Aproximación por OM
- ✓ Compuestos de alto y bajo spin:
  - Medidas magnéticas
- ✓ Espectros UV- visible:
  - Transiciones d-d
  - Serie espectroquímica
  - Transferencia de carga

# Enlaces

---

➤ Existen dos aproximaciones para explicar el enlace en los complejos:

Teoría del campo cristalino (TCC)

Aproximación por OM

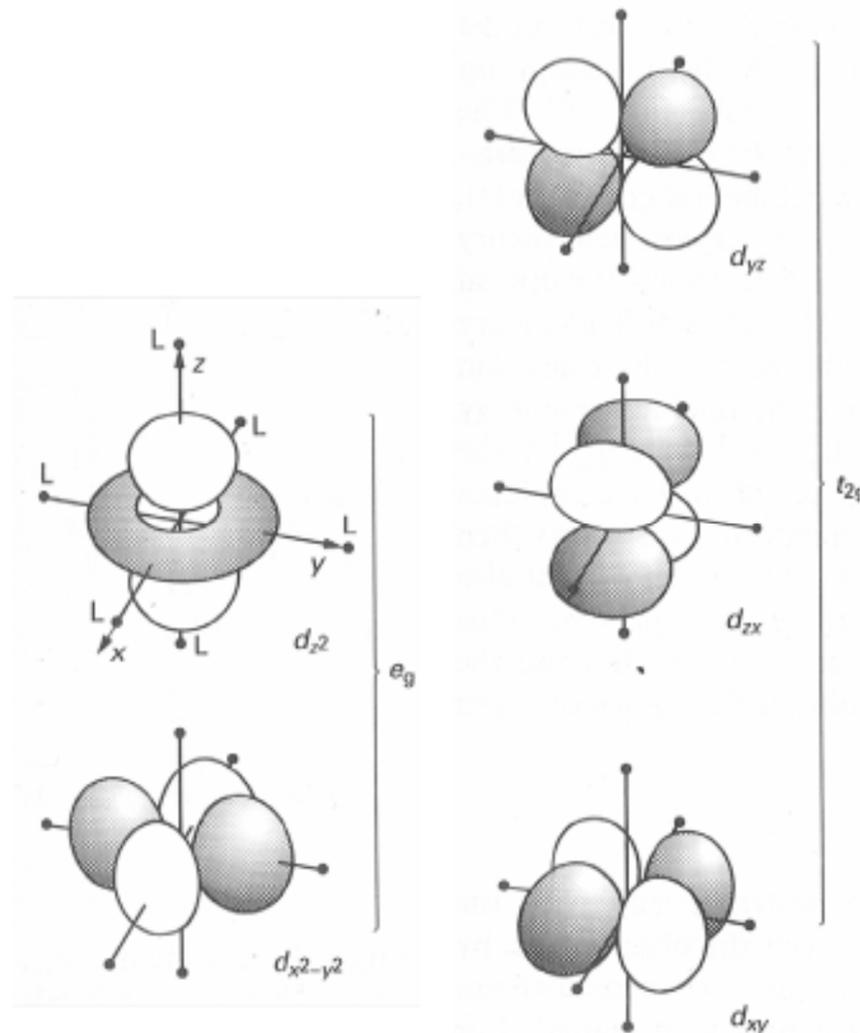
➤ La TCC es una aproximación electrostática, donde se trata a los ligandos como cargas negativas puntuales y nos preguntamos cuales son los efectos de repulsión con los electrones d del metal central.

Explica las propiedades físicas básicas de los complejos

➤ La Aprox. por OM es mucho más compleja y permite explicar todas las propiedades.

# Orbitales d

En un átomo o ión aislado y en fase gaseosa tenemos 5 orbitales d de idéntica energía (degenerados):

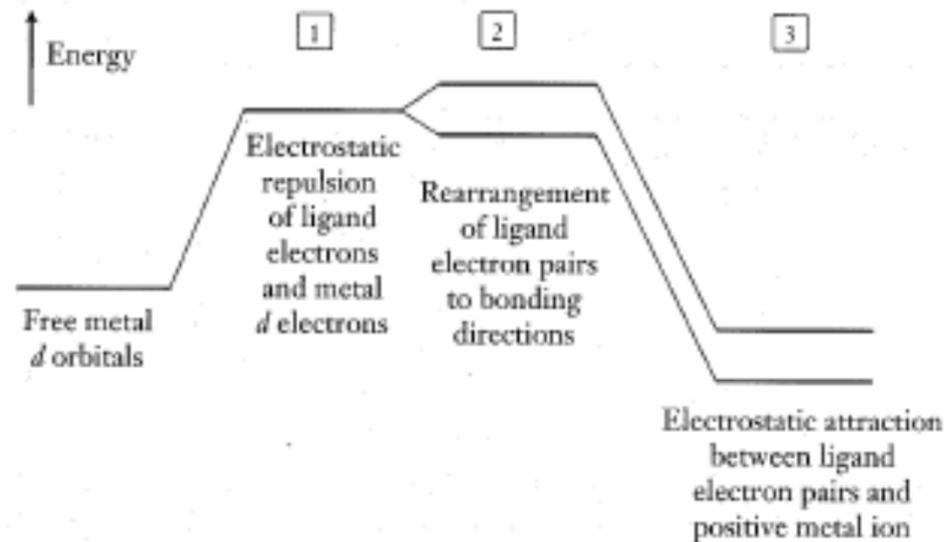


# Teoría del campo cristalino

---

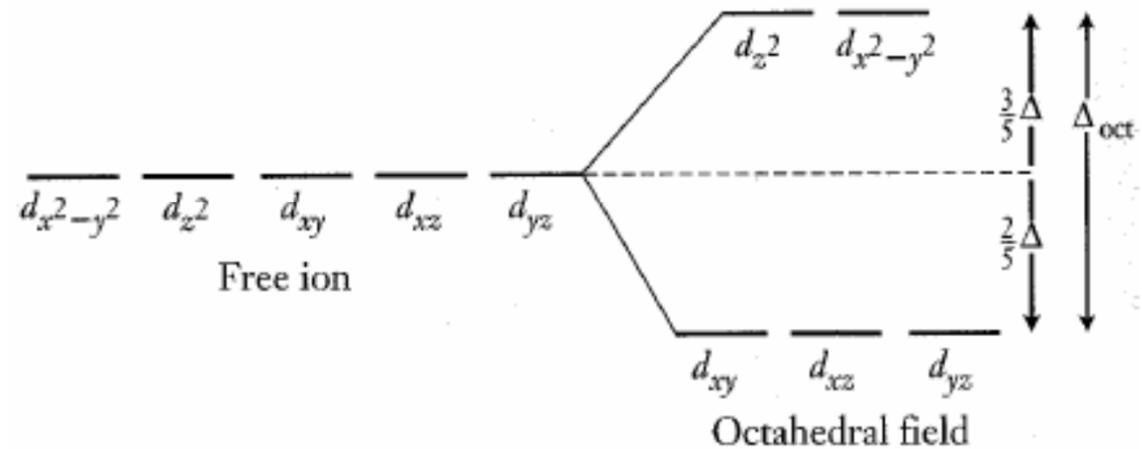
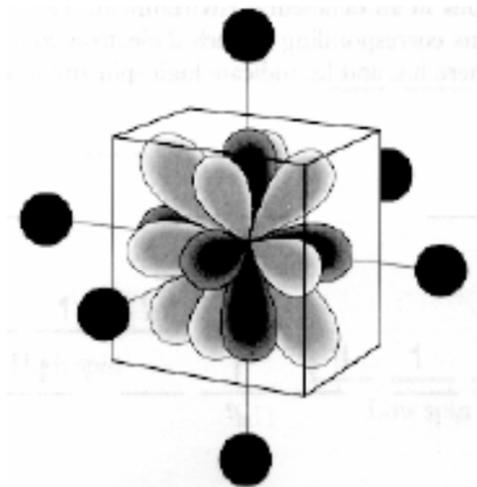
Considerando a los ligandos como cargas puntuales negativas o como dipolos.

¿Cómo interactúan esas cargas con los electrones en los orbitales d del ligando?



# Complejos octaédricos

Dos de los orbitales d apuntan directamente hacia los ligandos:

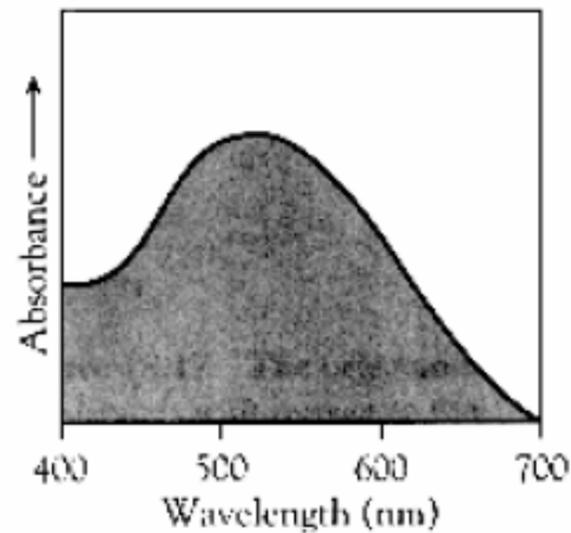
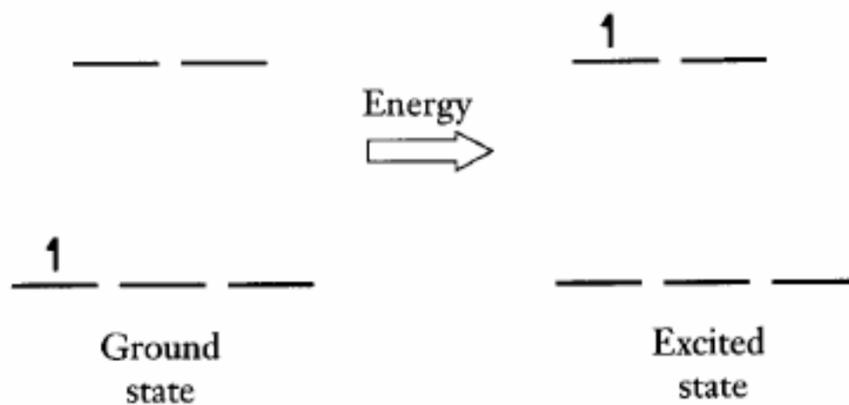


$\Delta_{oct}$  se refiere a la separación del campo de los ligandos en un complejo octaédrico.

# Color

---

La mayoría de los colores de los complejos aparece como consecuencia del desdoblamiento del campo de los ligandos:

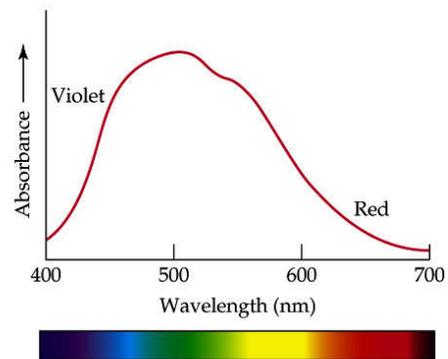


# Color

---

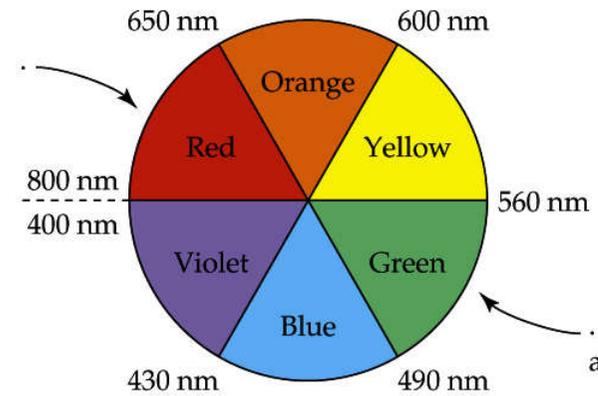


(a)

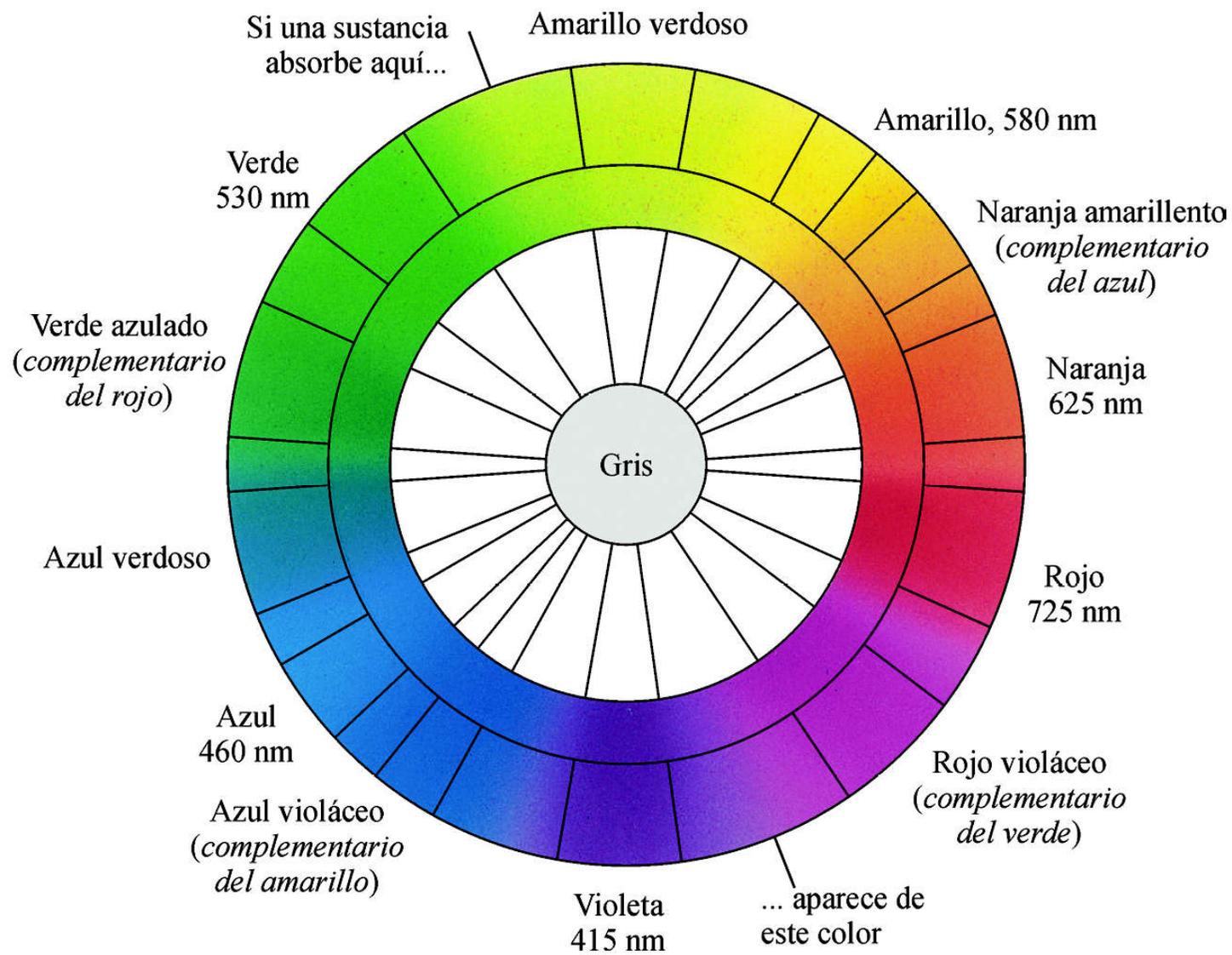


(b)

Si  
adsorbe  
aquí

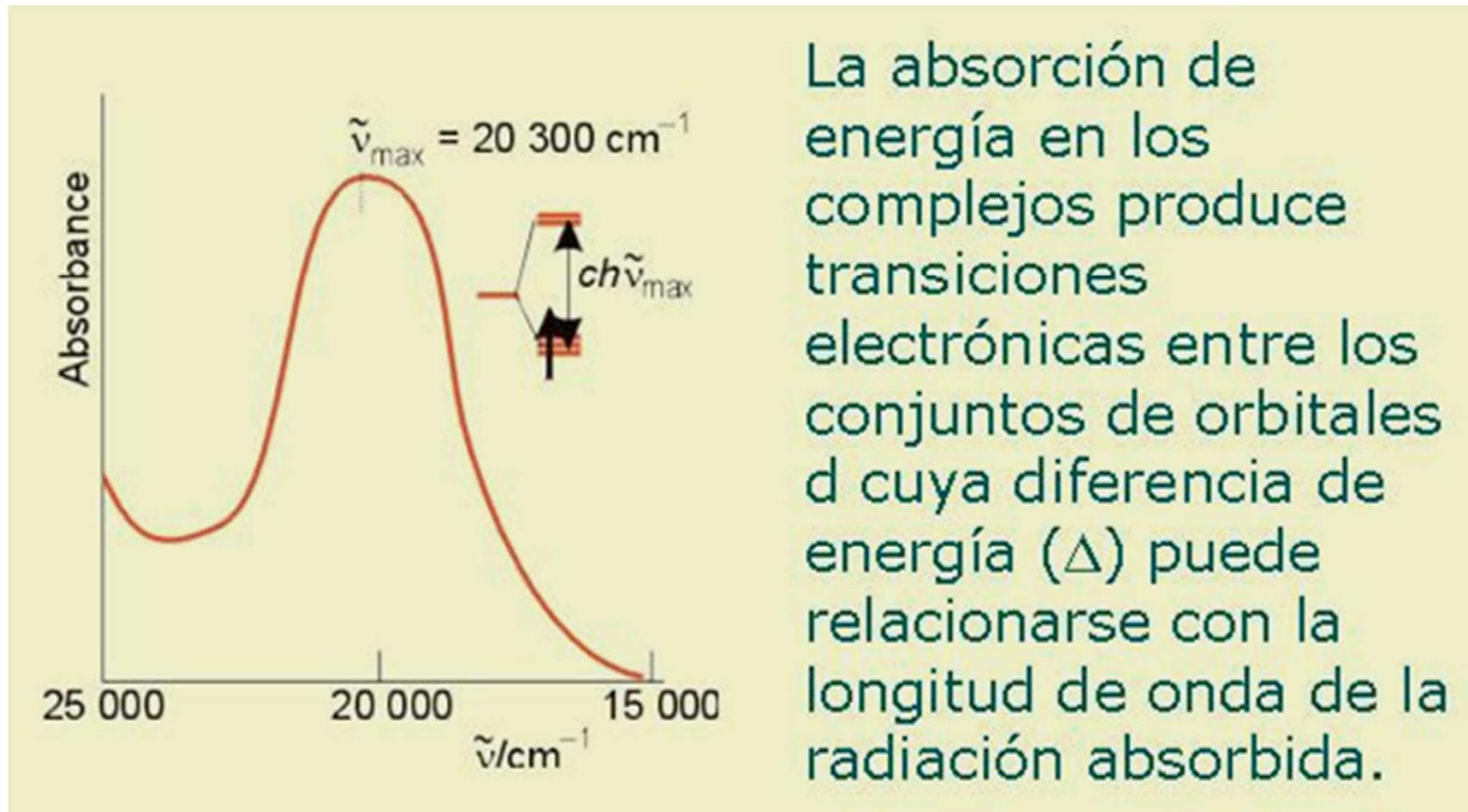


...  
as  
Se ve  
así



# Color

---



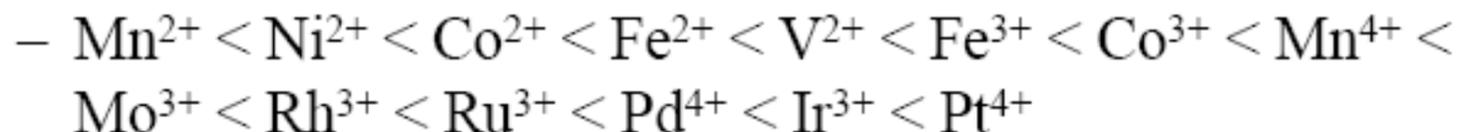
La absorción de energía en los complejos produce transiciones electrónicas entre los conjuntos de orbitales d cuya diferencia de energía ( $\Delta$ ) puede relacionarse con la longitud de onda de la radiación absorbida.

# Desdoblamiento

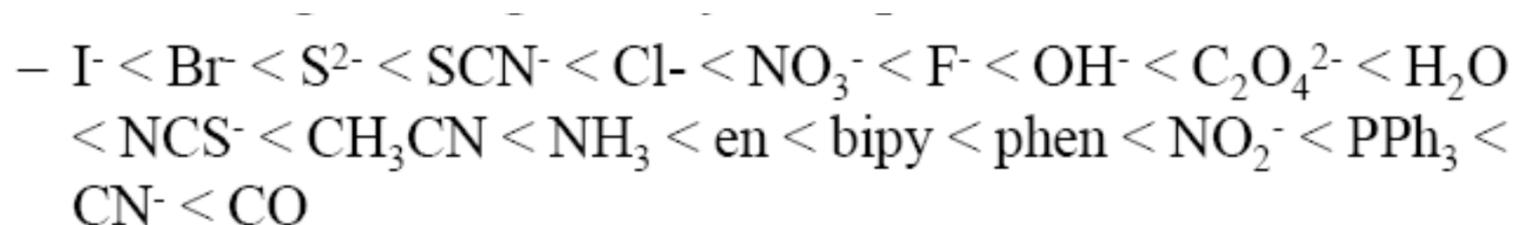
---

- La magnitud del desdoblamiento depende tanto del metal como de los ligandos:

Un estado de oxidación elevado genera grandes  $\Delta$ .



- La fuerza del ligando está dada por su posición en la serie Espectroquímica:



# Parámetros del campo cristalino

**Table 6.5** Ligand field splitting parameters  $\Delta_0$  of  $ML_6$  complexes\*

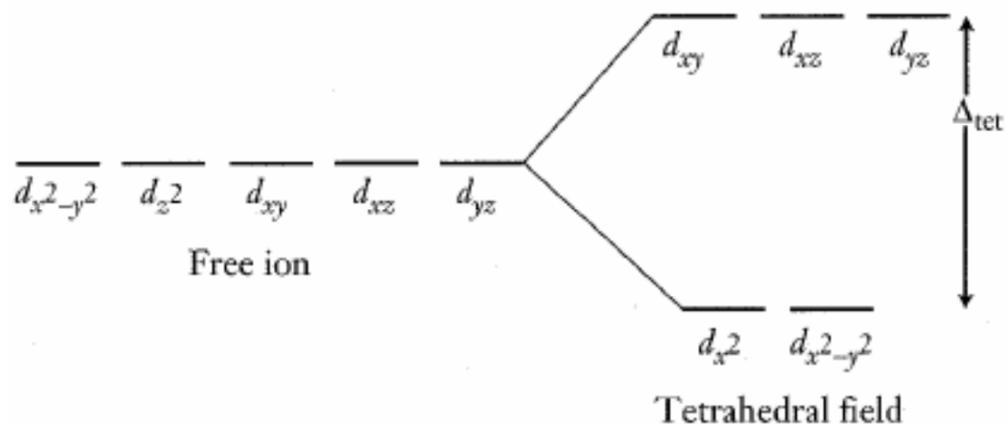
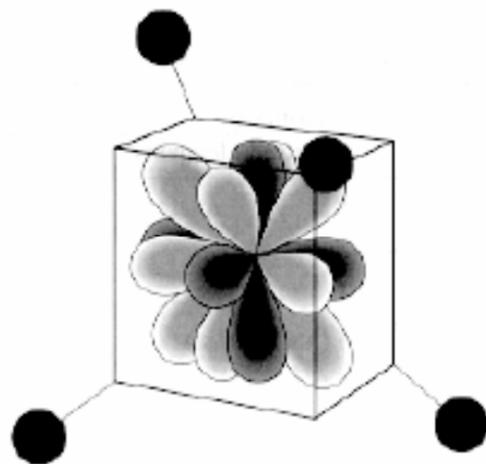
Ions		Ligands				
		$Cl^-$	$H_2O$	$NH_3$	en	$CN^-$
$d^3$	$Cr^{3+}$	13.7	17.4	21.5	21.9	26.6
$d^5$	$Mn^{2+}$	7.5	8.5		10.1	30
	$Fe^{3+}$	11.0	14.3			(35)
$d^6$	$Fe^{2+}$		10.4			(32.8)
	$Co^{3+}$		(20.7)	(22.9)	(23.2)	(34.8)
	$Rh^{3+}$	(20.4)	(27.0)	(34.0)	(34.6)	(45.5)
$d^8$	$Ni^{2+}$	7.5	8.5	10.8	11.5	

\*Values are in multiples of  $1000\text{ cm}^{-1}$ ; entries in parentheses are for low-spin complexes.  
 Source: H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding*, Benjamin, Menlo Park (1965).

# Complejos tetraédricos

Tres de los orbitales d se encuentran casi en línea recta hacia los ligandos.

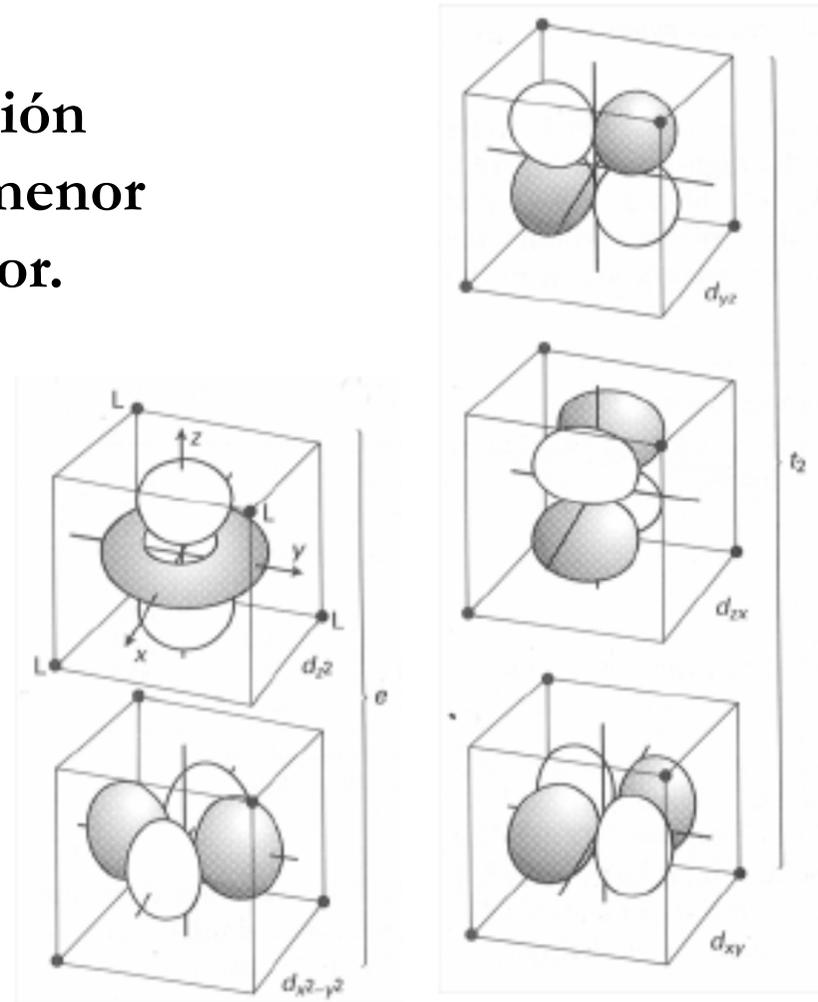
Los otros dos se encuentran entre ellos.



El  $\Delta_t$  es siempre menor que el octaédrico ya que en este caso no hay ningún par electrónico apuntando directamente hacia L.

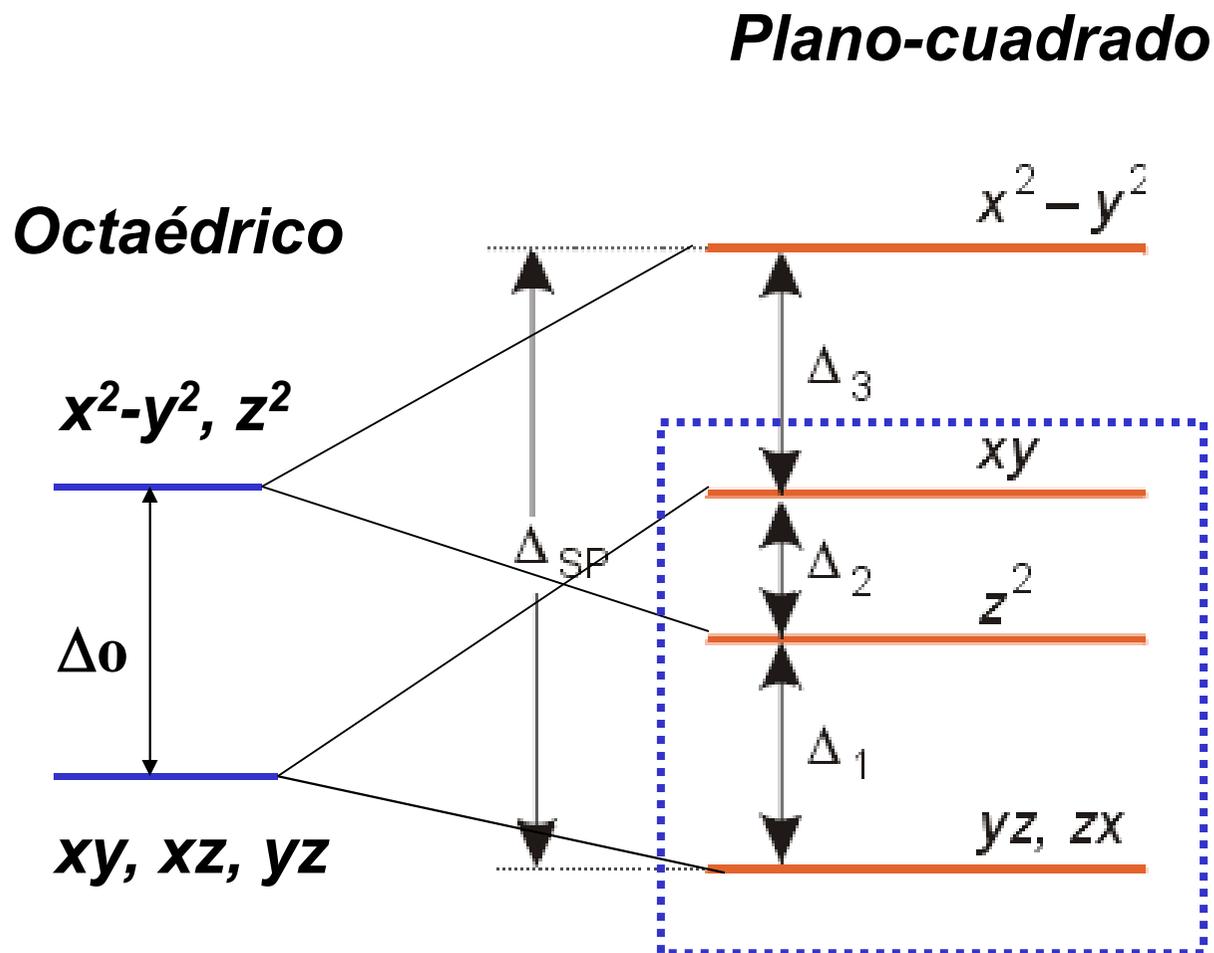
# Orbitales en los complejos tetraédricos

En este caso en que no existe centro de simetría, la degeneración se rompe en dos orbitales e de menor energía y tres orbitales t de mayor.



# Complejos tetragonales y plano cuadrados

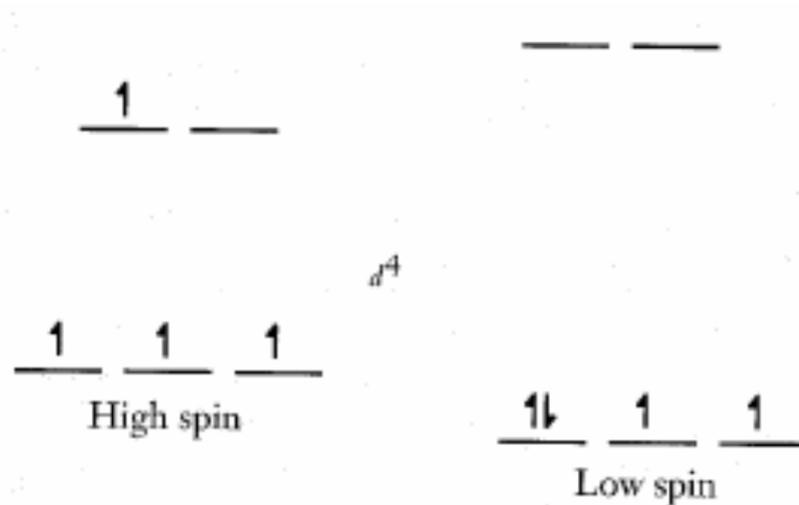
---



# Alto y bajo spin

---

Los complejos octaédricos de configuraciones electrónicas  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  y  $d^7$ , pueden ser de alto o bajo spin.



# Factores que determinan el spin

---

➤ Tanto el  $\Delta$  y la energía de apareamiento dependen del metal y de los ligandos:

Campos altos, CN-, etc, y elevados estados de oxidación así como metales de la 4<sup>o</sup> y 5<sup>o</sup> período (grandes  $\Delta$ ) favorecen Bajo spin.

➤ Los complejos tetraédricos son siempre de Alto spin.

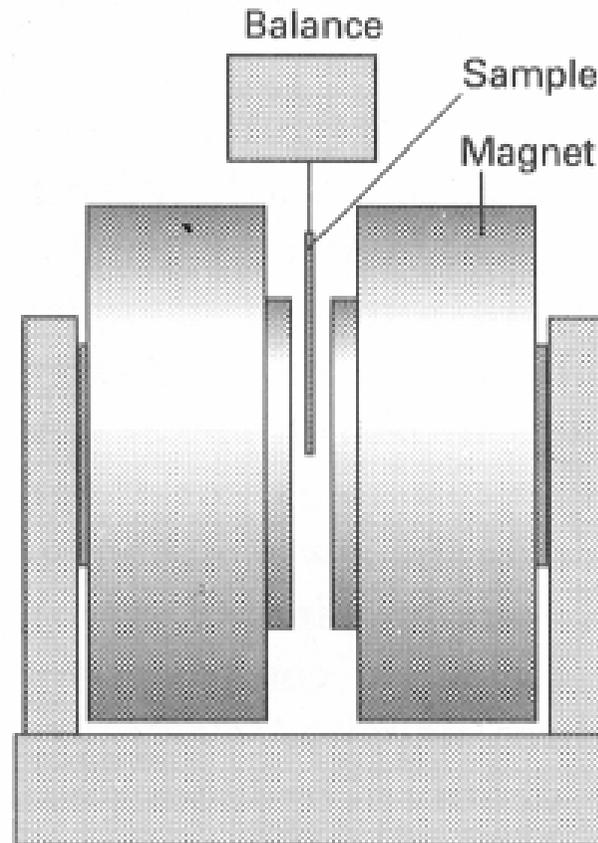
# Métodos experimentales para determinar el estado de spin

---

- El Spin influencia tanto el espectro como las propiedades magnéticas.
- Los espectros son más difíciles de interpretar que las propiedades magnéticas.
- Para los metales de la primera serie de transición se considera que el momento magnético es solo debido a la presencia de electrones desapareados.

# Medida de propiedades magnéticas

---



**B6.1** A schematic diagram of a Gouy balance.

# Interpretación de los medidas

---

El momento magnético experimental ( $\mu_{\text{exp}}$ ) de cada ión metálico es obtenido a partir de la diferencia de peso en la balanza y de la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ).

-Se puede pensar que los electrones desapareados de los átomos son como pequeños imanes. La magnitud del momento magnético de un átomo o ión tiene que ver con que tan poderoso es ese imán.

Teóricamente se puede calcular usando:  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$  (MB):

- $n$  es el número de electrones desapareados.
- Se expresa en magnetones de Bohr (MB).

# Comparación

---

Ion	n	S	$\mu/\mu_B$	$\mu/\mu_B$
			Calculated	Experimental
Ti <sup>3+</sup>	1	½	1.73	1.7-1.8
V <sup>3+</sup>	2	1	2.83	2.7-2.9
Cr <sup>3+</sup>	3	1½	3.87	3.8
Mn <sup>3+</sup>	4	2	4.90	4.8-4.9
Fe <sup>3+</sup>	5	2 ½	5.92	5.9

# Propiedades magnéticas

---

- Las medidas pueden usarse para decidir si un complejo es de alto o bajo spin.
- También pueden utilizarse para saber si un complejo es tetraédrico o plano cuadrado: Los complejos plano cuadrado de configuración  $d^8$  son siempre diamagnéticos, mientras que los tetraédricos son siempre paramagnéticos.
  - e.g.  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  (square planar) is diamagnetic, but  $\text{NiCl}_4^{2-}$  (tetrahedral) is paramagnetic

# Espectros electrónicos

---

➤ Los complejos de MT con más de 1 electrón d muestran varias bandas de absorción con múltiples longitudes de onda.

-No solo un tránsito corresponde a un  $\Delta$ .

➤ La aparición de las bandas se debe a las repulsiones electrón-electrón.

# Bandas de transferencia de carga

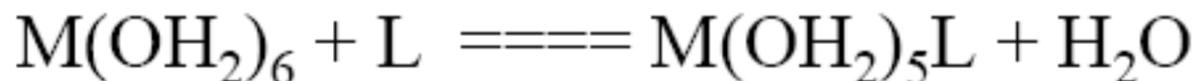
---

- Muchos complejos de MT no tienen electrones d pero son intensamente coloreados.
  - Esto se debe a que su color no está asociado a transiciones d en la zona del visible.
    - »  $\text{MnO}_4^-$  : electrons in filled oxygen based orbitals are excited into empty d-orbitals. This type of Ligand to Metal Charge Transfer band gives rise to the intense purple color of permanganate
    - »  $\text{CrO}_4^{2-}$  : intense yellow color from LMCT band
- Las bandas de transferencia de carga aparecen casi siempre en el visible.
- Estas transiciones son mucho más probables que las d-d. De ahí el intenso color del permanganato.

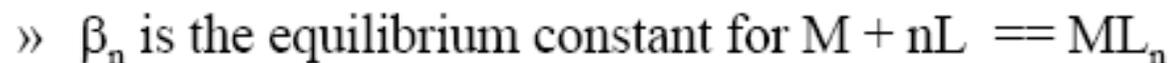
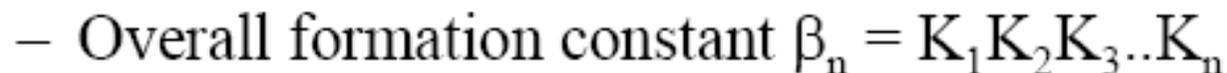
# Equilibrio de complejos

---

- Muchas reacciones de formación de complejos se dan por desplazamiento del solvente:



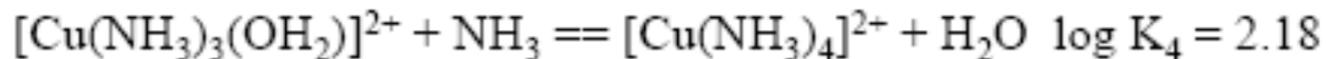
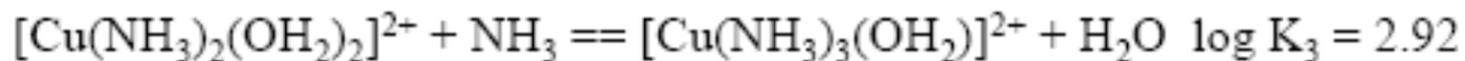
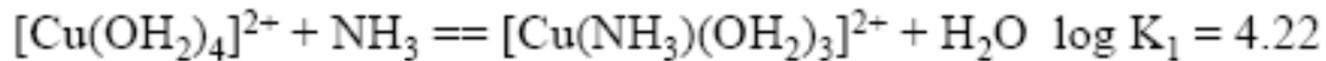
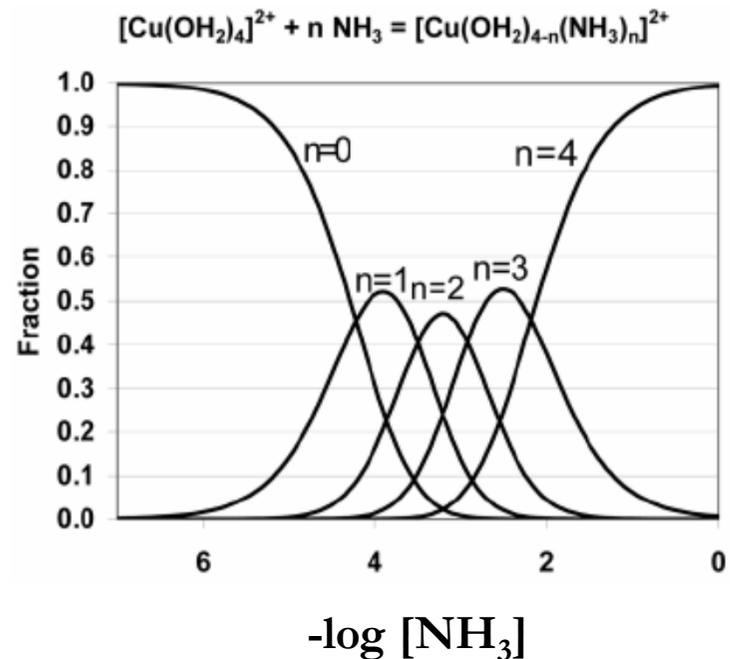
- Este equilibrio puede caracterizarse con la constante de formación:



- Los valores de K dependen del metal y del ligando.

# Efecto de las reacciones sucesivas

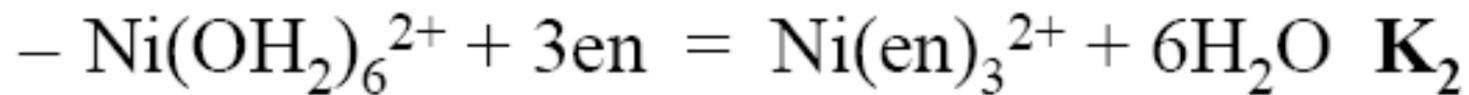
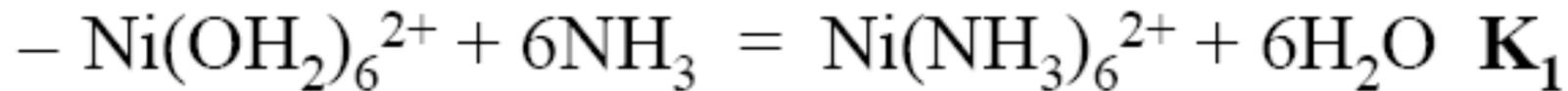
Como en los ácidos polipróticos las sucesivas sustituciones del agua con un ligando dará una mezcla de especies en solución:



# Efecto Quelato

---

- Las constantes de equilibrio para los complejos quelatos son generalmente más grandes que para los no-quelatos.

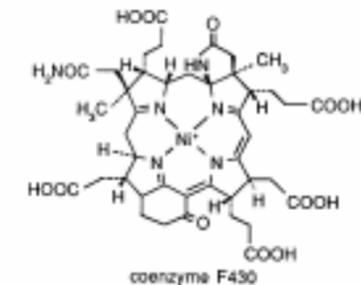
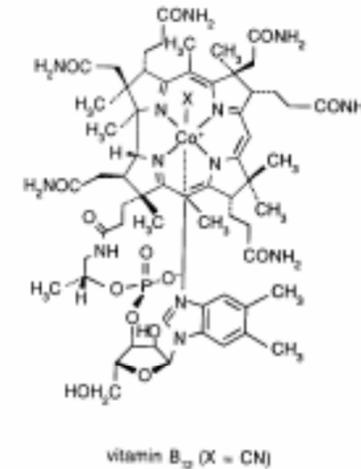
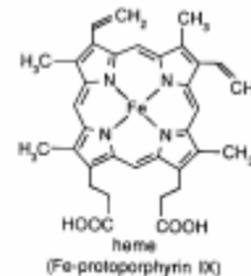
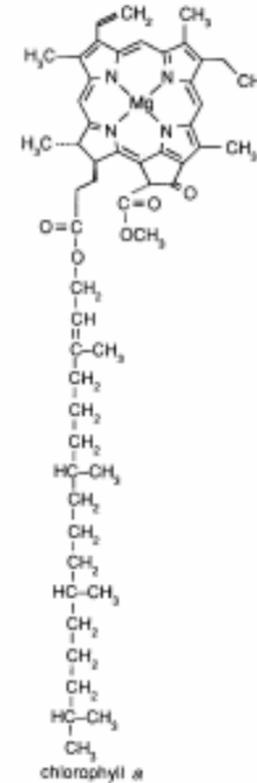


- El efecto se debe principalmente a diferencias entrópicas entre las dos reacciones.

# Complejos de transición en sistemas biológicos

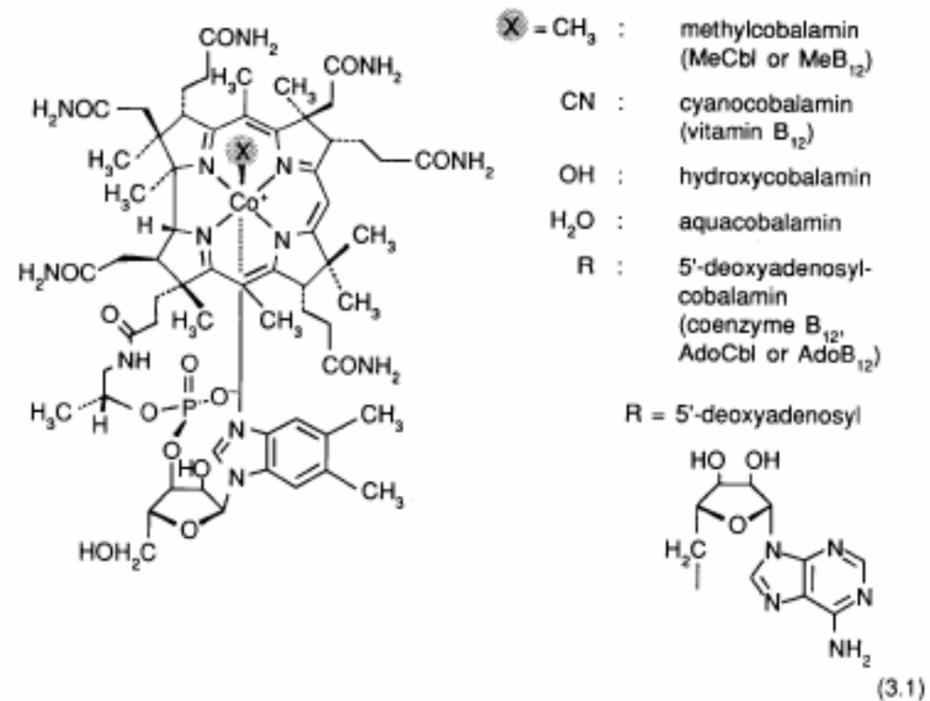
Los complejos de MT tienen considerable importancia en los sistemas biológicos:

- Responsables de muchos procesos redox.
- Procesos de transporte
- Como medicamentos
- Pueden ser altamente tóxicos.



# Vitamina B 12

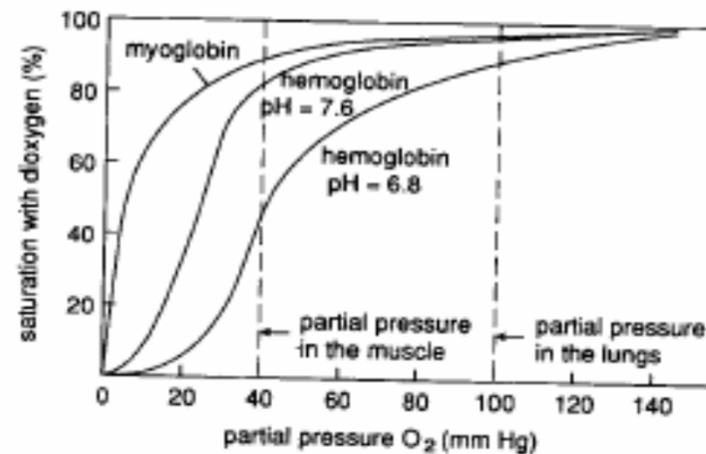
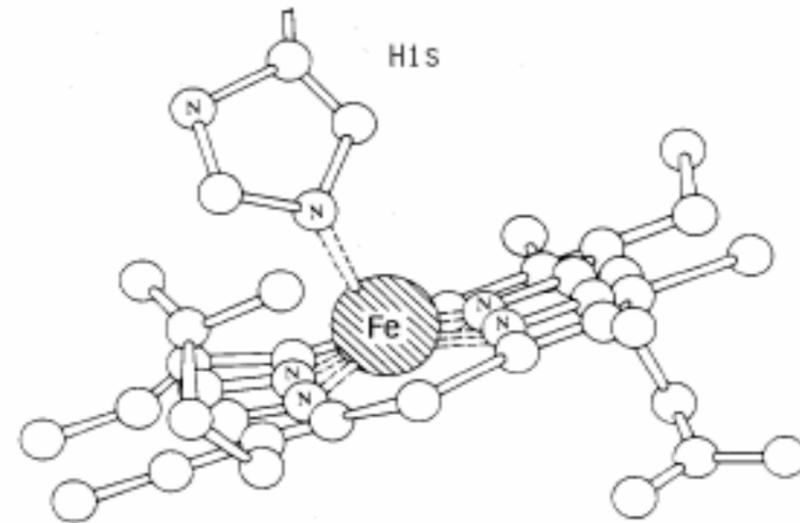
- Es un complejo de Co
- El ciano complejo no es la especie biológicamente activa .
- El Co contenido en la especie es una coenzima que no tiene actividad biológica sin su apoenzima



# Transporte de oxígeno

El Fe contenido en la hemoglobina y mioglobina es el responsable del transporte de oxígeno:

- La hemogl. mueve el oxígeno a través del cuerpo.
- La mioglobina lo almacena y lo mueve dentro del músculo.
- La hemogl. tiene menor afinidad que la miogl. por el O<sub>2</sub>. Y su sitio de unión es dependiente del pH, esto provee un mecanismo de transferencia de uno al otro.

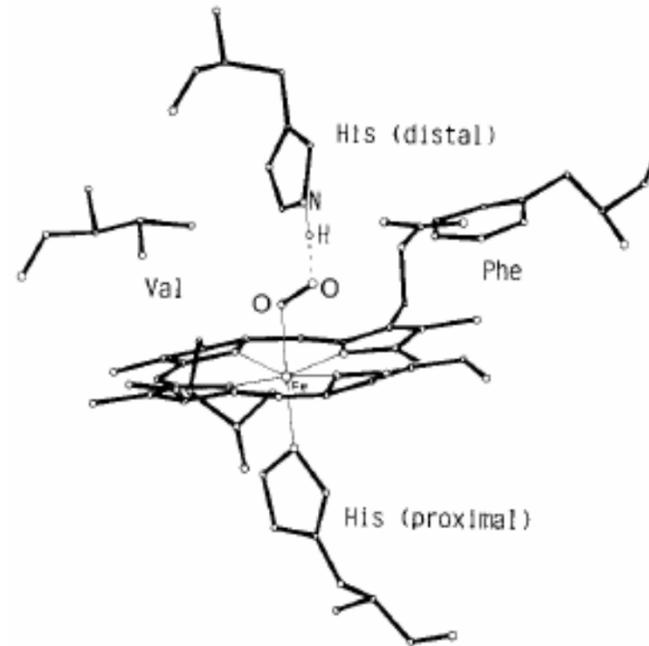


# Oxígeno unido a la Mioglobina

---

➤ El oxígeno se une al sitio metálico a través de un extremo formando un ángulo con el plano del anillo porfirínico.  
-esta forma resulta eficiente

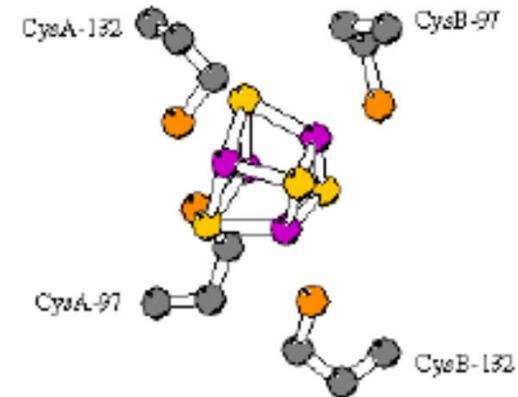
➤ El CO también se une con un ángulo. Esto reduce la eficiencia e impide que nos intoxicemos con CO.



# Fijación del Nitrógeno

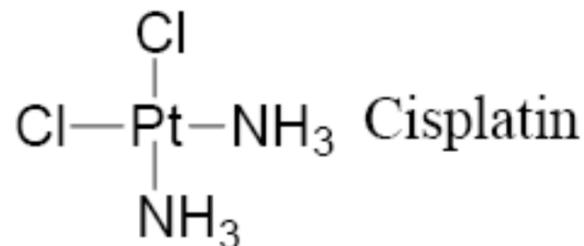
---

Las plantas utilizan metaloproteínas para convertir el nitrógeno gaseoso en compuestos de N utilizables. Algunas de estas proteínas incluyen un cluster central Fe<sub>4</sub> S<sub>4</sub>.

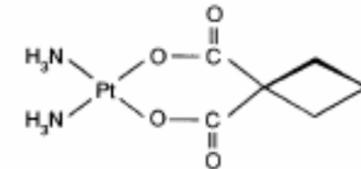


# Drogas anticancerígenas

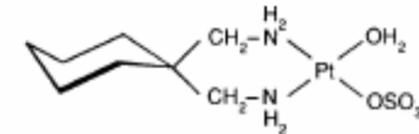
Los complejos de Pt: cisplatino y carboplatino son usados en terapia contra el cáncer. El cisplatino es especialmente efectivo en cáncer testicular, se une al ADN impidiendo la duplicación celular.



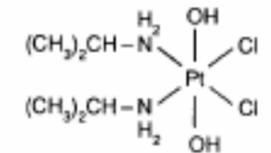
carboplatin: cis-diammine(1,1-cyclobutanedicarboxylato)platinum(II)



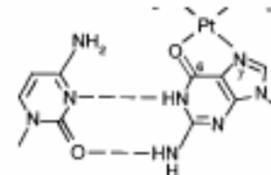
spiroplatin: aqua-1,1-bis(amino-methyl)cyclohexanesulfatoplatinum(II)



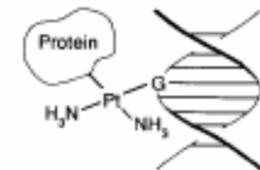
iproplatin, CHIP: cis-dichlorobis(isopropyl-amine)-trans-dihydroxoplatinum(IV)



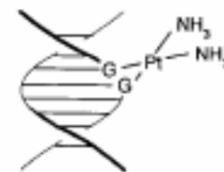
(19.4)



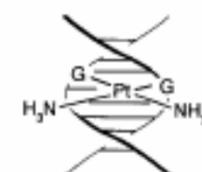
chelate coordination to a guanine base



DNA-protein cross-linking



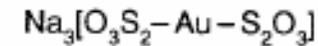
1,2-intrastrand cross-linking



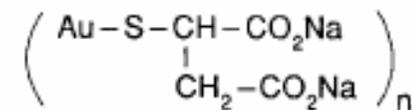
interstrand cross-linking

# Antiartritis

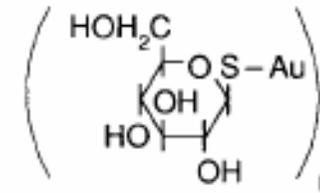
Algunos complejos con oro se usan como drogas antiartríticas.



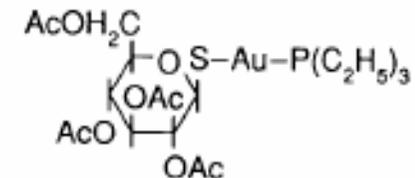
trisodiumgold(I)bis(thiosulfate)  
( 'sanocrysin' )



disodiumgold(I)thiomalate ( 'myochrisin' )



gold(I)thioglucose ( 'solganol' )



(2,3,4,6-tetrakis-O-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranosido)gold(I)triethylphosphine ( 'auranofin', 'ridaura<sup>®</sup>' )