

Disolución en la que se muestra el color verde de la clorofila. El color rojo es la fluorescencia de la molécula cuando se irradia con luz azul. El modelo muestra la molécula de clorofila. La esfera verde es el ion Mg^{2+} .

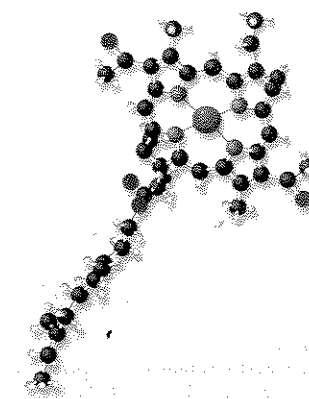
Química de los metales de transición y compuestos de coordinación

- 22.1 Propiedades de los metales de transición
- 22.2 La química del hierro y del cobre
- 22.3 Compuestos de coordinación
- 22.4 Estructura de los compuestos de coordinación
- 22.5 El enlace en los compuestos de coordinación: teoría del campo cristalino
- 22.6 Reacciones de los compuestos de coordinación
- 22.7 Aplicaciones de los compuestos de coordinación

AVANCE DEL CAPÍTULO

- En primer lugar se examinarán las propiedades generales de los metales de transición, donde el tema central serán las configuraciones electrónicas y los estados de oxidación. (22.1)
- Luego, se estudiará la química de dos metales de transición representativos: el hierro y el cobre. (22.2)
- Después, se considerarán las características generales de los compuestos de coordinación en cuanto a la naturaleza de los ligantes y también se analizará la nomenclatura de tales compuestos. (22.3)
- Se observará que la estructura de los compuestos de coordinación puede dar origen a isómeros ópticos, geométricos, o ambos. Se estudiará el uso del polarímetro para estudiar los isómeros ópticos. (22.4)
- Se analizará la teoría del campo cristalino que puede explicar satisfactoriamente el origen del color y las propiedades magnéticas en los complejos octaédricos, tetraédricos y planos cuadrados. (22.5)
- Se examinará la reactividad de los compuestos de coordinación y se observará que se pueden clasificar como lábiles o inertes en términos de reacciones de intercambio de ligantes. (22.6)
- Por último, se concluirá con un análisis de las distintas aplicaciones de los compuestos de coordinación. (22.7)

Las series de los elementos de la tabla periódica en los que se llenan gradualmente las subcapas d y f se conocen como elementos de transición. Existen cerca de 50 elementos de transición, y sus propiedades son diversas y fascinantes. Sin embargo, describir aunque sea una sola característica interesante de cada uno de estos elementos va más allá del objetivo de este texto. Aquí sólo se analizarán los elementos de transición que tienen incompletas las subcapas d y una de sus propiedades más comunes: la tendencia a formar iones complejos.



22.1 Propiedades de los metales de transición

La característica típica de los metales de transición es que tienen incompletas las subcapas *d* o con facilidad dan origen a iones que tienen incompletas estas subcapas (figura 22.1). (Los metales del grupo 2B —Zn, Cd y Hg— no tienen esta configuración electrónica y, aunque algunas veces se clasifican como metales de transición, en realidad no pertenecen a esta categoría.) Esta característica les confiere diversas propiedades sobresalientes, entre las que figuran su coloración particular, capacidad de formar compuestos paramagnéticos, actividad catalítica y, en especial, una marcada tendencia a formar iones complejos. En este capítulo se estudiarán los elementos de transición más comunes que se ubican en la primera serie, del escandio al cobre. Algunas de sus propiedades se incluyen en la tabla 22.1.

Cuando los elementos de cualquier periodo se leen de izquierda a derecha, su número atómico aumenta, los electrones llenan la capa externa y la carga nuclear se incrementa por los protones que se suman. En los elementos del tercer periodo, del sodio al argón, los electrones externos se apantallan débilmente entre sí ante la carga nuclear adicional. Como consecuencia, el radio atómico disminuye rápidamente en ese orden (del sodio al argón) y tanto la electronegatividad como la energía de ionización aumentan de manera constante (ver las figuras 8.5, 8.11 y 9.5).

En los metales de transición, las tendencias son distintas. Al examinar la tabla 22.1 se ve que la carga nuclear aumenta del escandio al cobre, como cabría esperar, pero los electrones se suman a la subcapa *3d* más interna. Estos electrones protegen mejor a los electrones *4s* de la carga nuclear creciente que lo que se apantallan entre sí los electrones externos, por lo que el radio atómico no disminuye tan rápido. Por la misma causa, el leve aumento en las electronegatividades y energías de ionización del escandio al cobre es menor comparado con el incremento que se observa del sodio al argón.

Aunque los metales de transición son menos electropositivos (o más electronegativos) que los metales alcalinos y alcalinotérreos, sus potenciales estándares de reducción sugieren que, con excepción del cobre, todos deberían reaccionar con ácidos fuertes (como el ácido clorhídrico) para formar gas hidrógeno. Sin embargo, casi todos los metales de transición son inertes a los ácidos o reaccionan lentamente con ellos debido a la capa de óxido

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 1A | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 8A |
| 1 H | 2 2A | | | | | | | | | | | 13 3A | 14 4A | 15 5A | 16 6A | 17 7A | 2 He |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 11 Na | 12 Mg | 3 3B | 4 4B | 5 5B | 6 6B | 7 7B | 8 8B | 9 8B | 10 8B | 11 1B | 12 2B | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 55 Cs | 56 Ba | 57 La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 | (113) | 114 | (115) | 116 | (117) | (118) |

Figura 22.1 Los metales de transición (cuadrados azules). Observe que aunque los elementos del grupo 2B (Zn, Cd, Hg) se describen como metales de transición por algunos químicos, ni los metales ni sus iones poseen subcapas *d* llenas incompletamente.

TABLA 22.1 Configuraciones electrónicas y otras propiedades de los metales de transición de la primera serie

| | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Configuración electrónica | | | | | | | | | |
| M | 4s ² 3d ¹ | 4s ² 3d ² | 4s ² 3d ³ | 4s ¹ 3d ⁵ | 4s ² 3d ⁵ | 4s ² 3d ⁶ | 4s ² 3d ⁷ | 4s ² 3d ⁸ | 4s ¹ 3d ¹⁰ |
| M ²⁺ | — | 3d ² | 3d ³ | 3d ⁴ | 3d ⁵ | 3d ⁶ | 3d ⁷ | 3d ⁸ | 3d ⁹ |
| M ³⁺ | [Ar] | 3d ¹ | 3d ² | 3d ³ | 3d ⁴ | 3d ⁵ | 3d ⁶ | 3d ⁷ | 3d ⁸ |
| Electronegatividad | 1.3 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 1.8 | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| Energía de ionización (kJ/mol) | | | | | | | | | |
| Primera | 631 | 658 | 650 | 652 | 717 | 759 | 760 | 736 | 745 |
| Segunda | 1 235 | 1 309 | 1 413 | 1 591 | 1 509 | 1 561 | 1 645 | 1 751 | 1 958 |
| Tercera | 2 389 | 2 650 | 2 828 | 2 986 | 3 250 | 2 956 | 3 231 | 3 393 | 3 578 |
| Radio (pm) | | | | | | | | | |
| M | 162 | 147 | 134 | 130 | 135 | 126 | 125 | 124 | 128 |
| M ²⁺ | — | 90 | 88 | 85 | 80 | 77 | 75 | 69 | 72 |
| M ³⁺ | 81 | 77 | 74 | 64 | 66 | 60 | 64 | — | — |
| Potencial estándar de reducción (V)* | −2.08 | −1.63 | −1.2 | −0.74 | −1.18 | −0.44 | −0.28 | −0.25 | 0.34 |

* La semirreacción es M²⁺ (ac) + 2e[−] → M(s) (excepto Sc y Cr, donde los iones son Sc³⁺ y Cr³⁺, respectivamente).

que los protege. El cromo es un buen ejemplo. A pesar de que su potencial estándar de reducción es más bien negativo, químicamente es casi inerte por el óxido de cromo(III), Cr₂O₃, que se forma en la superficie; de ahí que de manera común muchos metales se recubran con una capa de cromo para protegerlos de la corrosión. El cromado de las defensas, molduras y chapas de los automóviles es, además de decorativo, funcional.

Propiedades físicas generales

La mayor parte de los metales de transición tienen una estructura de empaquetamiento compacto (ver la figura 11.29), donde cada átomo tiene un número de coordinación de 12. Además, estos elementos tienen un radio atómico relativamente pequeño. Por la combinación de estas dos propiedades, dichos elementos forman enlaces metálicos fuertes y, en consecuencia, sus densidades, puntos de fusión y ebullición, calores de fusión y de vaporización son mayores que en los metales de los grupos 1A, 2A y 2B (tabla 22.2).

TABLA 22.2 Propiedades físicas de los elementos K a Zn

| | 1A | 2A | Metales de transición | | | | | | | | 2B | |
|--------------------------|------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| Radio atómico (pm) | 235 | 197 | 162 | 147 | 134 | 130 | 135 | 126 | 125 | 124 | 128 | 138 |
| Punto de fusión (°C) | 63.7 | 838 | 1 539 | 1 668 | 1 900 | 1 875 | 1 245 | 1 536 | 1 495 | 1 453 | 1 083 | 419.5 |
| Punto de ebullición (°C) | 760 | 1 440 | 2 730 | 3 260 | 3 450 | 2 665 | 2 150 | 3 000 | 2 900 | 2 730 | 2 595 | 906 |
| Densidad (g/cm³) | 0.86 | 1.54 | 3.0 | 4.51 | 6.1 | 7.19 | 7.43 | 7.86 | 8.9 | 8.9 | 8.96 | 7.14 |

Configuraciones electrónicas

Las configuraciones electrónicas de los metales de transición de la primera serie se estudiaron en la sección 7.9. El calcio tiene la configuración electrónica $[\text{Ar}]4s^2$. Del escandio al cobre, los electrones se suman a los orbitales $3d$. Así, la configuración electrónica externa del escandio es $4s^23d^1$, la del titanio es $4s^23d^2$, y así sucesivamente. Las dos excepciones son el cromo y el cobre, cuyas configuraciones electrónicas externas son $4s^13d^5$ y $4s^13d^{10}$, respectivamente. Estas diferencias se deben a que hay mayor estabilidad cuando las subcapas $3d$ se llenan a la mitad o por completo.

Cuando los metales de transición de la primera serie forman cationes, los electrones salen primero de los orbitales $4s$ y después de los orbitales $3d$ (contrario al orden en el que se llenan los orbitales en los átomos neutros). Por ejemplo, la configuración electrónica externa de Fe^{2+} es $3d^6$, no $4s^23d^4$.

Estados de oxidación

Los metales de transición presentan diversos estados de oxidación en sus compuestos. La figura 22.2 muestra los estados de oxidación de la primera serie, desde el escandio al cobre. Observe que los estados de oxidación comunes para cada elemento pueden ser +2, +3 o ambos. El estado de oxidación +2 tiende a ser más estable al final de la serie, en tanto que el estado de oxidación +3 es más estable al principio. Esta tendencia se entiende examinando los gráficos de las energías de ionización en la figura 22.3, que aumentan de modo gradual de izquierda a derecha. Sin embargo, la tercera energía de ionización (cuando un electrón sale del orbital $3d$) aumenta más rápido que la primera y segunda energías de ionización. Como se necesita más energía para sacar el tercer electrón de los metales que están cerca del final de la serie que para los del principio, los metales del final de la serie tienden a formar iones M^{2+} más que iones M^{3+} .

El estado de oxidación máximo para un metal de transición es +7, que es el caso del manganeso ($4s^23d^5$). Los números de oxidación para los elementos que están a su derecha (Fe a Cu) son menores. Los metales de transición casi siempre presentan sus máximos estados de oxidación en los compuestos con elementos muy electronegativos, como oxígeno y flúor, por ejemplo, V_2O_5 , CrO_3 y Mn_2O_7 .

Recuerde que los óxidos en los que el metal tiene un número alto de oxidación son covalentes y ácidos, mientras que en los que el metal tiene un número de oxidación bajo son iónicos y básicos (ver sección 15.11).

Figura 22.2 Estados de oxidación de los metales de transición de la primera serie. Los números de oxidación más estables se muestran a color. El estado de oxidación cero se encuentra en algunos compuestos como el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ y el $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | | | | +7 | | | | |
| | | | +6 | +6 | +6 | | | |
| | | +5 | +5 | +5 | +5 | | | |
| | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | | |
| +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 |
| | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 |
| | | | | | | | | +1 |

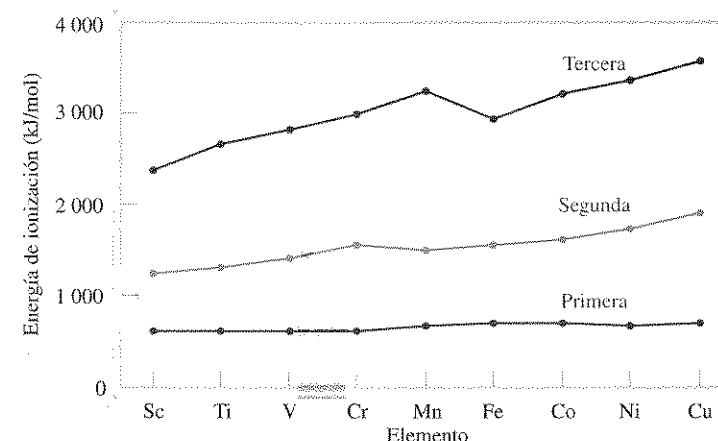


Figura 22.3 Variación de la primera, segunda y tercera energías de ionización para los metales de transición de la primera serie.

22.2 La química del hierro y del cobre

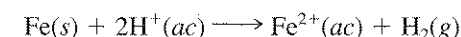
En la figura 22.4 (página 940) se muestran los metales de transición de la primera serie. En esta sección se hará una descripción breve de las propiedades químicas de dos de estos elementos, hierro y cobre, con especial énfasis en su abundancia, obtención, aplicaciones y compuestos más importantes.

Hierro

El hierro es el metal más abundante en la corteza terrestre (6.2% en masa) después del aluminio. Se encuentra en muchas menas; las más importantes son *hematita* (Fe_2O_3), *siderita* (FeCO_3) y *magnetita* (Fe_3O_4) (figura 22.5).

La preparación del hierro en un alto horno y la elaboración del acero se explicaron en la sección 20.2. El hierro puro es un metal gris y no es particularmente duro; es un elemento esencial en los sistemas vivos.

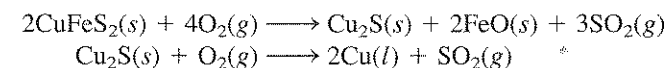
El hierro reacciona con ácido clorhídrico formando gas hidrógeno:



El ácido sulfúrico concentrado oxida el metal a iones Fe^{3+} , pero en ácido nítrico concentrado el metal se vuelve "pasivo" porque se forma una capa fina de Fe_3O_4 en su superficie. Una de las reacciones mejor conocidas del hierro es la formación de herrumbre (ver la sección 19.7). Los dos estados de oxidación del hierro son +2 y +3. Entre los compuestos de hierro(II) figuran FeO (negro), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (verde), FeCl_2 (amarillo) y FeS (negro). En presencia de oxígeno, los iones Fe^{2+} en disolución se oxidan rápidamente a iones Fe^{3+} . El óxido de hierro(III) es de color café rojizo, y el cloruro de hierro(III) es de color pardo oscuro.

Cobre

El cobre es un elemento escaso (6.8×10^{-3} porcentaje en masa en la corteza terrestre), se encuentra en estado natural y combinado en minerales como la calcopirita (CuFeS_2) (figura 22.6). El metal, de color café rojizo, se obtiene por calcinado del mineral para dar Cu_2S y luego el cobre metálico:



El cobre impuro se puede purificar por electrólisis (ver la sección 20.2). Después de la plata, que es muy costosa para utilizarse en gran escala, el cobre es el metal que tiene la ma-

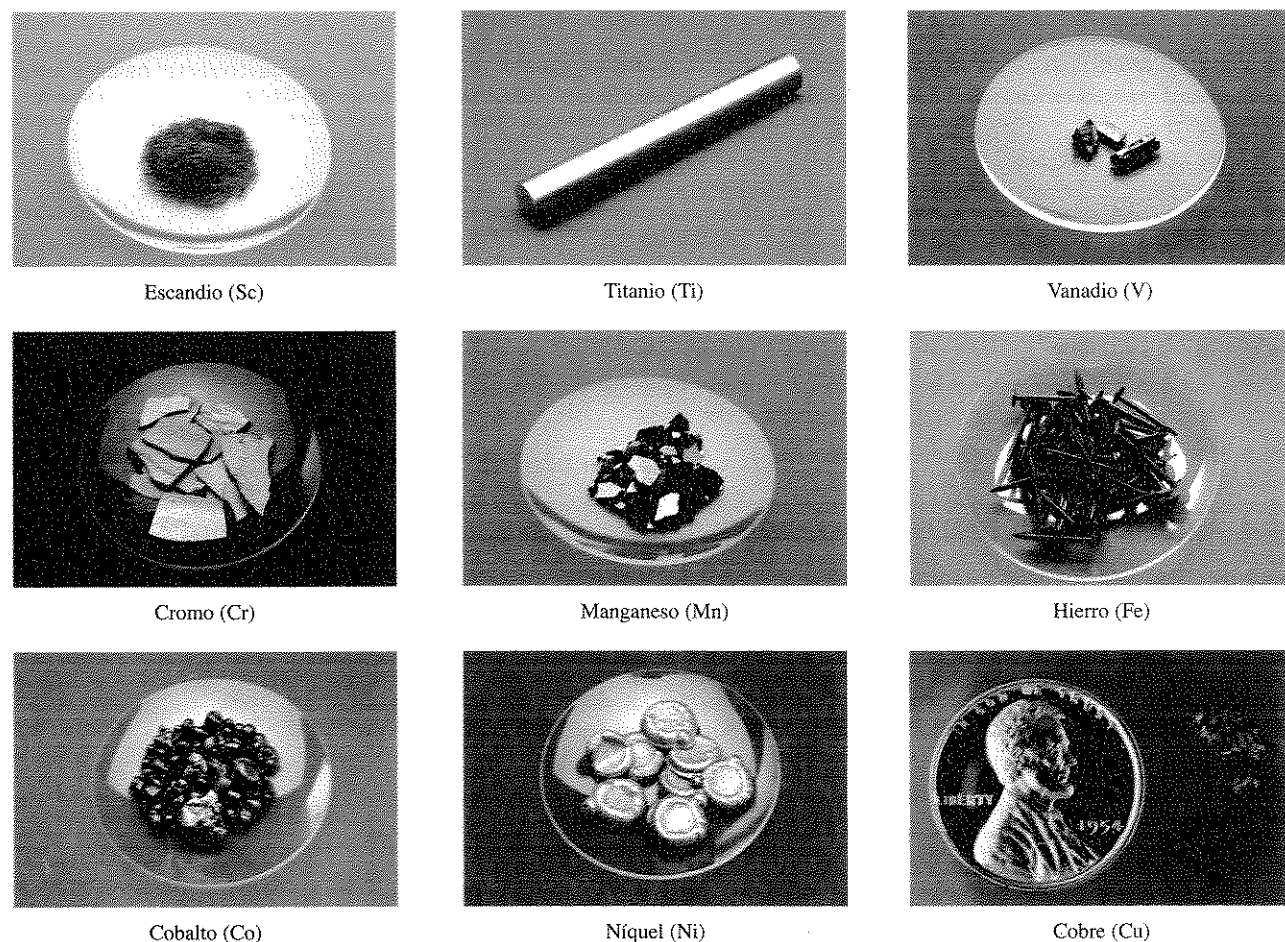
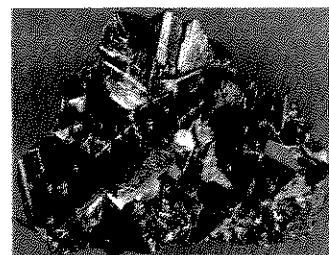
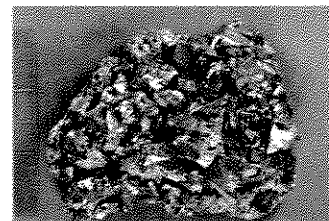


Figura 22.4 Metales de transición de la primera serie.

Figura 22.5 La mena de hierro magnetita, Fe_3O_4 .Figura 22.6 Calcopirita, CuFeS_2 .

yor conductividad eléctrica. El cobre también es buen conductor de calor, y se utiliza en aleaciones, cables eléctricos, plomería (tuberías) y monedas.

El cobre reacciona sólo con ácido sulfúrico concentrado caliente y con ácido nítrico (ver la figura 21.7). Sus dos estados de oxidación importantes son +1 y +2, el primero es menos estable y se dismuta en disolución:



Todos los compuestos de $\text{Cu}(\text{I})$ son diamagnéticos e incoloros, excepto el Cu_2O , que es rojo; los compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$ son paramagnéticos y tienen color. El ion Cu^{2+} hidratado es azul. Algunos de los compuestos importantes de $\text{Cu}(\text{II})$ son el CuO (negro), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (azul) y CuS (negro).

22.3 Compuestos de coordinación

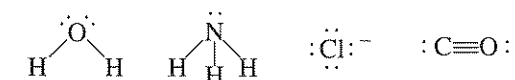
Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos. Un **compuesto de coordinación** por lo general consiste en un ion complejo y un contraión. [Observe que algunos compuestos de coordinación, como el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, no contienen iones

complejos.] El conocimiento de la naturaleza de los compuestos de coordinación se debe al trabajo de Alfred Werner,¹ quien preparó y caracterizó muchos de ellos. En 1893, a la edad de 26 años, Werner propuso la teoría que hoy se conoce como *teoría de Werner de la coordinación*.

Los químicos del siglo XIX estaban desconcertados por cierto tipo de reacciones que parecían contravenir la teoría de la valencia. Por ejemplo, las valencias de los elementos en el cloruro de cobalto(III) y en el amoníaco parecían estar satisfechas. Sin embargo, estas dos sustancias reaccionan y forman un compuesto estable que tiene la fórmula $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Para explicar este comportamiento, Werner postuló que la mayoría de los elementos presenta dos tipos de valencia: una *valencia primaria* y una *valencia secundaria*. El término actual para la valencia primaria corresponde al número de oxidación y la valencia secundaria equivale ahora al número de coordinación del elemento. De acuerdo con Werner, el cobalto tiene una valencia primaria de 3 y una valencia secundaria de 6 en el $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

En la actualidad se utiliza la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ para indicar que el átomo de cobalto y las moléculas de amoníaco forman un ion complejo; los iones cloruro no forman parte del complejo, pero se unen a él por fuerzas de tipo iónico. La mayor parte de los metales que hay en los compuestos de coordinación son metales de transición.

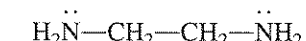
Las moléculas o iones que rodean al metal en un ion complejo se denominan **ligantes** (tabla 22.3). Las interacciones que existen entre el átomo de un metal y los ligantes se pueden ver como reacciones ácido-base de Lewis. Como ya se vio en la sección 15.12, una base de Lewis es una sustancia capaz de donar uno o más pares de electrones. Cada ligante tiene al menos un par no compartido de electrones de valencia, como se muestra en los ejemplos siguientes:



Por consiguiente, los ligantes funcionan como bases de Lewis. Por otra parte, el átomo de un metal de transición (en su estado neutro o con carga positiva) actúa como ácido de Lewis al aceptar (y compartir) pares de electrones de las bases de Lewis. De esta manera, los enlaces metal-ligante casi siempre son enlaces covalentes coordinados (ver la sección 9.9).

El átomo de un ligante unido directamente al átomo del metal se llama **átomo donador**. Por ejemplo, el nitrógeno es el átomo donador en el ion complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. El **número de coordinación** en los compuestos de coordinación se define como el **número de átomos donadores que rodean al átomo del metal central en un ion complejo**. Por ejemplo, el número de coordinación del ion Ag^+ en el complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ es 2, el de Cu^{2+} en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es 4, y el de Fe^{3+} en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ es 6. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6, pero también hay números de coordinación de 2 y 5.

Según el número de átomos donadores presentes, los ligantes se clasifican en *monodentados*, *bidentados* o *polidentados* (ver la tabla 22.3). El H_2O y el NH_3 son ligantes monodentados, ya que tienen sólo un átomo donador. La etilendiamina (que se abrevia "en") es un ligante bidentado:



Los dos átomos de nitrógeno pueden coordinarse con un átomo metálico, como se observa en la figura 22.7.

Los ligantes bidentados y polidentados también se conocen como **agentes quelantes** por su capacidad para sujetar al átomo de un metal como una pinza (del griego *kele*, que

Recuerde que un ion complejo contiene un ion metálico central enlazado con uno o más iones o moléculas (ver sección 16.10).

En una red cristalina el número de coordinación de un átomo (o ion) se define como el número de átomos (o iones) que rodean al átomo (o ion).

¹ Alfred Werner (1866-1919). Químico suizo. Werner comenzó como químico orgánico pero más tarde se interesó en la química de coordinación. Debido a su teoría de compuestos de coordinación, se le otorgó el premio Nobel de Química en 1913.

TABLA 22.3 Algunos ligantes comunes

| Nombre | Estructura |
|--------------------------------------|--|
| <i>Ligantes monodentados</i> | |
| Amoníaco | $\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ H |
| Monóxido de carbono | $:\text{C}\equiv\text{O}:$ |
| Ion cloruro | $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ |
| Ion cianuro | $[\text{:C}\equiv\text{N:}]^-$ |
| Ion tiocianato | $[\text{:S}-\text{C}\equiv\text{N:}]^-$ |
| Agua | $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ |
| <i>Ligantes bidentados</i> | |
| Etilendiamina | $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ |
| Ion oxalato | $\left[\begin{array}{c} \text{:O:} \quad \text{:O:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:O:} \quad \text{:O:} \end{array} \right]^{2-}$ |
| <i>Ligante polidentado</i> | |
| Ion etilendiaminotetraacetato (EDTA) | $\left[\begin{array}{c} \text{:O:} \quad \text{:O:} \quad \text{:O:} \quad \text{:O:} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{:O:} \quad \text{:O:} \quad \text{:O:} \quad \text{:O:} \end{array} \right]^{4-}$ |

significa pinza). El ion etilendiaminotetraacetato (EDTA) es un ligante polidentado que sirve como antídoto en el envenenamiento por metales (figura 22.8). Los seis átomos donadores del EDTA le permiten formar un ion complejo muy estable con el plomo. En esta forma, el metal se elimina de la sangre y de los tejidos y es expulsado del cuerpo. El EDTA también se utiliza para limpiar metales radiactivos derramados.

Figura 22.7 a) Estructura de un catión complejo de metal-etilendiamina, como $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$. Cada molécula de etilendiamina proporciona dos átomos de N donadores y por lo tanto es un ligante bidentado. b) Estructura simplificada del mismo catión complejo.

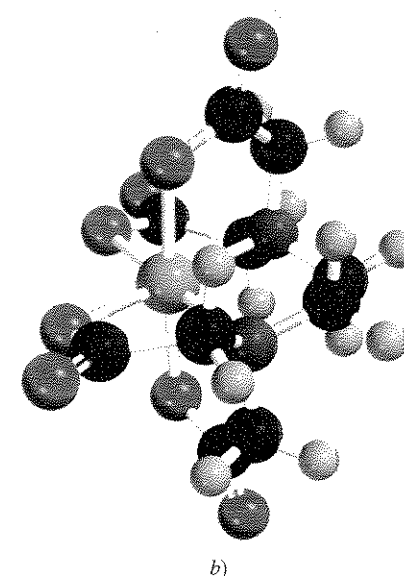
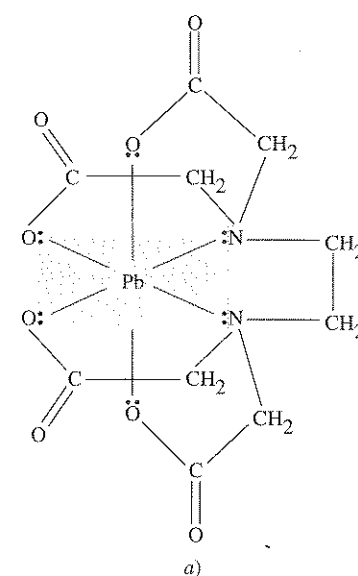
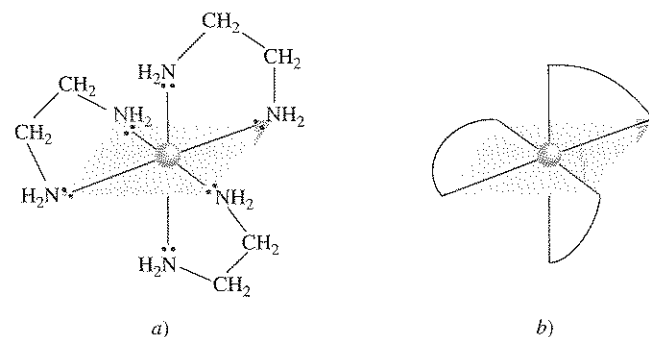


Figura 22.8 a) Complejo EDTA de plomo. El complejo soporta una carga neta de -2 debido a que cada átomo de O donador tiene una carga negativa y el ion plomo soporta dos cargas positivas. Sólo se muestran los pares libres que participan en el enlace. Observe la geometría octaédrica alrededor del ion Pb^{2+} . b) Modelo modular del complejo Pb^{2+} -EDTA. La esfera amarilla es el ion Pb^{2+} .

Números de oxidación de los metales en los compuestos de coordinación

Otra propiedad importante de los compuestos de coordinación es el número de oxidación del átomo metálico central. La carga neta de un ion complejo es la suma de las cargas de este átomo y de los ligantes que lo rodean. En el ion $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, por ejemplo, cada ion cloruro tiene número de oxidación de -1 , así que el número de oxidación del Pt debe ser $+4$. Si los ligantes no llevan carga neta, el número de oxidación del metal es igual a la carga del ion complejo; por lo tanto, en el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ cada NH_3 es neutro, de modo que el número de oxidación del Cu es $+2$.

En el ejemplo 22.1 se muestra el procedimiento para estimar los números de oxidación de los metales en los compuestos de coordinación.

Ejemplo 22.1

Determine el número de oxidación del átomo metálico central en cada uno de los compuestos siguientes: a) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$, b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, c) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y d) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Estrategia El número de oxidación del átomo metálico es igual a su carga. Primero se examina el catión o anión que balancee eléctricamente al ion complejo. Este paso da el valor de la carga del ion complejo. Luego, a partir de la naturaleza de los ligantes (especies con carga o neutras) se puede deducir la carga neta del metal y por lo tanto el número de oxidación.

Solución a) Tanto el NH_3 como el H_2O son especies neutras. Cada ion cloruro lleva una carga de -1 , y hay dos iones Cl^- , así que el número de oxidación del Ru debe ser $+2$.
b) Cada ion nitrato tiene una carga de -1 ; por lo tanto, el catión debe ser $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Como el NH_3 es neutro, el número de oxidación del Cr es $+3$.
c) El CO es una especie neutra; por lo tanto, el número de oxidación del Fe es cero.
d) Cada ion potasio tiene una carga de $+1$; por consiguiente, el anión es $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Se sabe que cada grupo cianuro lleva una carga de -1 , así que el Fe debe tener un número de oxidación de $+2$.

Ejercicio de práctica Escriba los números de oxidación de los metales en el compuesto $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$.

Problemas similares: 22.13, 22.14.

TABLA 22.4 Nombres de los ligantes comunes en compuestos de coordinación

| Ligante | Nombre del ligante en el compuesto de coordinación |
|--------------------------------------|--|
| Bromuro, Br^- | Bromo |
| Cloruro, Cl^- | Cloro |
| Cianuro, CN^- | Ciano |
| Hidroxilo, OH^- | Hidroxio |
| Óxido, O^{2-} | Oxo |
| Carbonato, CO_3^{2-} | Carbonato |
| Nitrito, NO_2^- | Nitro |
| Oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | Oxalato |
| Amoníaco, NH_3 | Amina |
| Monóxido de carbono, CO | Carbonil |
| Agua, H_2O | Acuo |
| Etilendiamina | Etilendiamino |
| Etilendiaminotetraacetato | Etilendiaminotetraacetato |

Nomenclatura de los compuestos de coordinación

Una vez analizados los diversos tipos de ligantes y los números de oxidación de los metales, el siguiente paso es aprender a nombrar los compuestos de coordinación. Las reglas para nombrarlos son las siguientes:

1. El catión se menciona antes que el anión, como en otros compuestos iónicos. La regla se mantiene sin importar si el ion complejo lleva una carga neta positiva o negativa. Por ejemplo, en los compuestos $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ primero se escriben los cationes K^+ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, respectivamente. Para nombrar el compuesto en castellano, primero se menciona el nombre del anión y después el del catión.
2. En un ion complejo, primero se nombran los ligantes, en orden alfabético, y al final el ion metálico.
3. Los nombres de los ligantes aniónicos terminan con la letra *o*, en tanto que un ligante neutro por lo regular suele tomar el nombre de la molécula. Las excepciones son H_2O (acuo), CO (carbonilo) y NH_3 (amino). En la tabla 22.4 se enumeran algunos ligantes comunes.
4. Cuando hay más de un ligante de un tipo determinado, se nombran con los prefijos griegos *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-* y *hexa-*. Así, los ligantes del catión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ son "tetraaminodicloro". (Observe que los prefijos se omiten cuando los ligantes se nombran por orden alfabético.) Si el ligante por sí mismo contiene un prefijo griego, se utilizan los prefijos *bis* (2), *tris* (3) y *tetraquis* (4) para indicar el número de ligantes presentes. Por ejemplo, el ligante etilendiamino ya contiene el prefijo *di*; por lo tanto, si están presentes dos de estos ligantes, el nombre correspondiente es *bis(etilendiamino)*.
5. El número de oxidación del metal se escribe con números romanos después del nombre del metal. Por ejemplo, el número romano III indica que el estado de oxidación del cromo es +3 en el compuesto $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, que se llama ion tetraaminodiclorocromo(III).
6. Si el complejo es un anión, su nombre termina en *-ato*. Por ejemplo, en $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ se denomina ion hexacianoferrato(II). Note que el número romano II indica el estado de oxidación del hierro. En la tabla 22.5 se dan los nombres de varios aniones que contienen átomos metálicos.

En los ejemplos 22.2 y 22.3 se aplica la nomenclatura de los compuestos de coordinación.

TABLA 22.5

Nombres de los aniones que contienen átomos metálicos

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

Ejemplo 22.2

Escriba los nombres sistemáticos de los compuestos siguientes: a) $\text{Ni}(\text{CO})_4$, b) NaAuF_4 , c) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, d) $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$.

Estrategia Se sigue el procedimiento anterior para la nomenclatura de compuestos de coordinación y se recurre a las tablas 22.4 y 22.5 para los nombres de ligantes y aniones que contienen átomos metálicos.

- Solución** a) Los ligantes CO son especies neutras y el átomo de níquel no lleva carga neta, así que el compuesto se llama **tetracarboniloníquel(0)**, o más común, **tetracarbonilo de níquel**.
- b) El catión de sodio tiene una carga positiva; por lo tanto, el anión complejo tiene una carga negativa (AuF_4^-). Cada ion fluoruro tiene una carga negativa de manera que el número de oxidación del oro debe ser +3 (para que arroje una carga negativa neta). El compuesto se denomina **tetrafluorato(III) de sodio**.
- c) El ion complejo es el anión y lleva tres cargas negativas debido a que cada ion de potasio soporta una carga de +1. En $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, se ve que el número de oxidación del Fe debe ser +3 debido a que cada ion de cianuro soporta una carga de -1 (-6 total). El compuesto es el **hexacianoferrato(III) de potasio**, que se conoce más a menudo como **ferricianuro de potasio**.
- d) Como se señaló antes, *en* es la abreviatura para el ligante etilendiamino. Como hay tres iones cloruro cada uno con una carga de -1, el catión es $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$. Los ligantes *en* son neutros, así que el número de oxidación de Cr debe ser de +3. Como en el compuesto hay tres de estos grupos y el nombre del ligante ya tiene el prefijo *di* (regla 4), el nombre del compuesto es cloruro de **tris(etilendiamino)cromo(III)**.

Problemas similares: 22.15, 22.16.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el nombre sistemático del complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$?

Ejemplo 22.3

Escriba las fórmulas de los compuestos siguientes: a) cloruro de pentaaminoclorocobalto(III), b) Nitrato de diclorobis(etilendiamino)platino(IV), c) hexanitrocobaltato(III) de sodio.

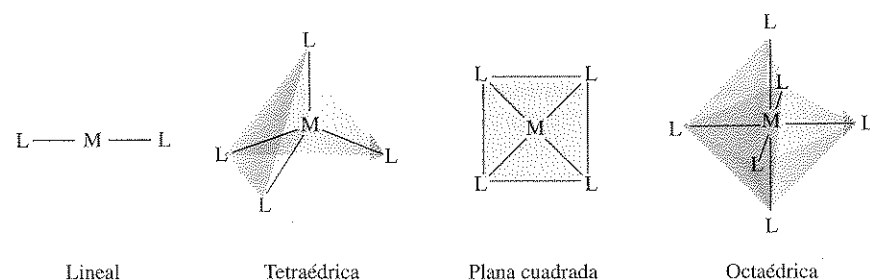
Estrategia Se sigue el procedimiento anterior y se consultan las tablas 22.4 y 22.5 para los nombres de los ligantes y aniones que contienen átomos metálicos.

- Solución** a) El catión complejo tiene cinco grupos NH_3 , un ion cloruro y un ion cobalto con número de oxidación +3. La carga neta del catión debe ser +2, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$; así que la fórmula del compuesto es **$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$** .
- b) En el catión complejo hay dos iones cloruro (-1 cada uno), dos grupos *en* (neutros) y un ion Pt con un número de oxidación +4; por lo tanto, la carga neta del catión debe ser +2, $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$. Por lo tanto, la fórmula del compuesto es **$[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$** .
- c) El anión complejo tiene seis grupos nitro (-1 cada uno) y un ion cobalto con número de oxidación de +3. La carga neta del anión complejo debe ser -3, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Por lo tanto, se necesitan tres cationes de sodio para balancear la carga -3 del anión complejo, así que la fórmula del compuesto es **$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$** .

Ejercicio de práctica Escriba la fórmula del siguiente compuesto: sulfato de *tris*(etilendiamino)cobalto(III).

Problemas similares: 22.17, 22.18.

Figura 22.9 Geometrías comunes de iones complejos. En cada caso M es un metal y L es un ligante monodentado.



22.4 Estructura de los compuestos de coordinación

Al estudiar la geometría de los compuestos de coordinación a menudo se encuentra que existen varias maneras de acomodar los ligantes alrededor del átomo central. Cada una de las estructuras tiene distintas propiedades físicas y químicas. En la figura 22.9 se muestran cuatro formas geométricas distintas para los átomos metálicos con ligantes monodentados. En estos diagramas se aprecia que la estructura y el número de coordinación del átomo metálico se relacionan entre sí del modo siguiente:

| Número de coordinación | Estructura |
|------------------------|------------------------------|
| 2 | Lineal |
| 4 | Tetraédrica o plana cuadrada |
| 6 | Octaédrica |

Los **estereoisómeros** son compuestos que se forman por el mismo tipo y número de átomos unidos en la misma secuencia, pero con distinta disposición espacial. Existen dos tipos de estereoisómeros: los isómeros geométricos y los isómeros ópticos. Los compuestos de coordinación pueden exhibir uno o ambos tipos de isomería; sin embargo, muchos de ellos no tienen estereoisómeros.

Isómeros geométricos

Los **isómeros geométricos** son estereoisómeros que no pueden convertirse uno en otro sin que se rompa un enlace químico. Estos isómeros se presentan en pares. Para diferenciar los isómeros geométricos en un compuesto, se utilizan los términos *cis* y *trans*. *Cis* significa que dos átomos particulares (o grupos de átomos) son adyacentes, y *trans* significa que los átomos (o grupos de átomos) están en lados opuestos en la fórmula estructural. Por lo general, los isómeros *cis* y *trans* de los compuestos de coordinación tienen colores, puntos de fusión, momento dipolar y reactividades químicas muy diferentes. En la figura 22.10 se muestran los isómeros *cis* y *trans* del diaminodicloroplatino(II). Observe que aunque los dos isómeros tienen el mismo tipo de enlaces (dos enlaces Pt—N y dos enlaces Pt—Cl), su disposición espacial es diferente. Otro ejemplo es el ion tetraaminodiclorocobalto(III), que se muestra en la figura 22.11.

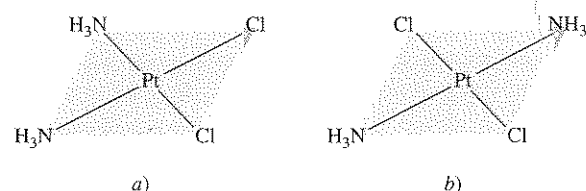
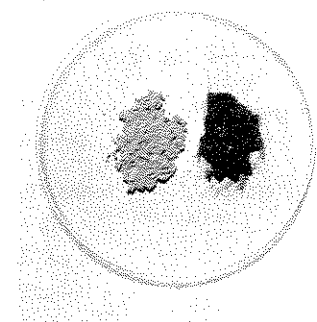


Figura 22.10 Isómeros: a) *cis* y b) *trans* del diaminodicloroplatino(II). Obsérvese que los dos átomos de Cl son adyacentes entre sí en el isómero *cis* y se cruzan diagonalmente entre sí en el isómero *trans*.



(Izquierda) cloruro de *cis*-tetraaminodiclorocobalto(III); (derecha) *trans*-tetraaminodiclorocobalto(III).

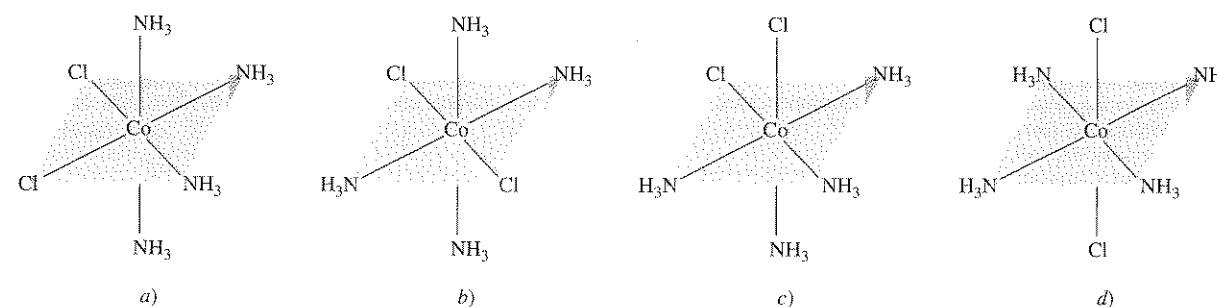


Figura 22.11 Los isómeros a) *cis* y b) *trans* del ion tetraaminodiclorocobalto(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. La estructura que se muestra en c) se puede generar al rotar la a), y la estructura mostrada en d) se puede generar al rotar la b). El ion tiene sólo dos isómeros geométricos: a) [o c)] y b) [o d)].

Isómeros ópticos

Los **isómeros ópticos** son imágenes especulares que no se pueden superponer. (Se dice que la imagen del isómero se “superpone” cuando una estructura se coloca sobre la otra y coinciden las posiciones de todos los átomos.) Igual que los isómeros geométricos, los isómeros ópticos vienen en pares. Sin embargo, los isómeros ópticos de un compuesto tienen propiedades físicas y químicas idénticas, como puntos de fusión y de ebullición, momento dipolar y reactividad química hacia las moléculas que por sí mismas no son isómeros ópticos. Los isómeros ópticos se distinguen entre sí por el tipo de interacción con la luz polarizada en un plano, como se verá después.

La relación estructural entre dos isómeros ópticos es análoga a la relación entre la mano derecha y la izquierda. Si la mano izquierda se pone frente al espejo, se refleja la imagen de la mano derecha (figura 22.12). Se dice entonces que la mano derecha y la izquierda son imágenes especulares una de la otra. Sin embargo, no se pueden superponer, porque al colocar la mano izquierda sobre la derecha (con las palmas hacia abajo), no coinciden.

La figura 22.13 muestra los isómeros *cis* y *trans* del ion diclorobis(etilendiamino)cobalto(III) y sus imágenes. Si se examina con cuidado, se aprecia que el isómero *trans* y su imagen especular se pueden superponer, mas no el isómero *cis* y su imagen especular. Por consiguiente, el isómero *cis* y su imagen especular son isómeros ópticos.

Los isómeros ópticos se describen como **quirales** (término que deriva de la palabra griega “mano”) porque, así como las manos, las moléculas quirales no se pueden superponer. Los isómeros que se pueden superponer con sus imágenes especulares se conocen como **acquirales**. Las moléculas quirales tienen una función fundamental en las reacciones enzimáticas de los sistemas biológicos; muchas moléculas de fármacos son quirales; y es interesante observar que sólo uno de los isómeros quirales de un par sea biológicamente efectivo.

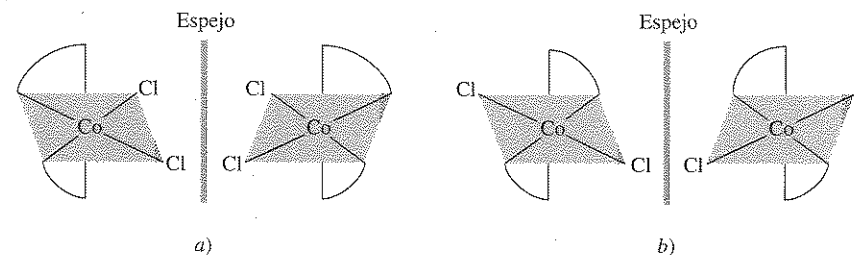


Figura 22.13 Los isómeros a) *cis* y b) *trans* del ion diclorobis(etilendiamino)cobalto(III) y sus imágenes en el espejo. Si se pudiera girar la imagen del espejo en b) 90° en dirección de las manecillas del reloj respecto de la posición vertical, y colocar el ion sobre el isómero *trans*, se encontraría que las dos se pueden superponer. Sin importar cómo gire el isómero *cis* y su imagen en el espejo en a), no se podrán superponer entre sí.

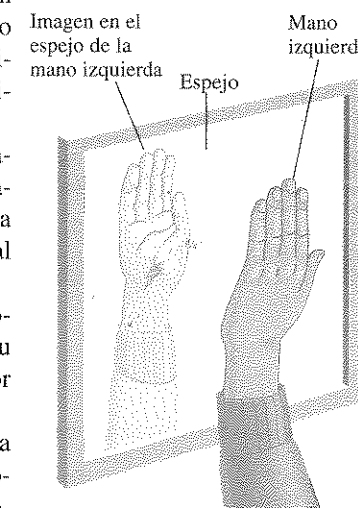
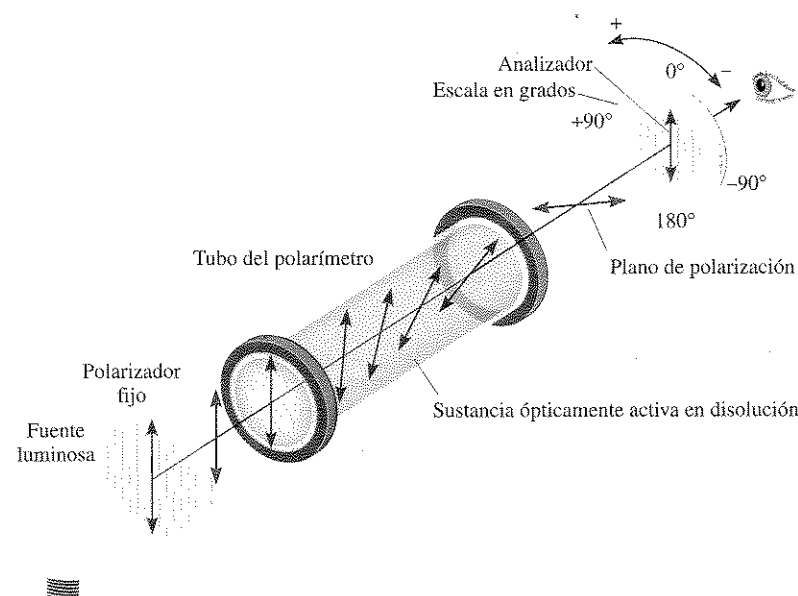


Figura 22.12 La mano izquierda y su imagen en el espejo, la cual se ve igual que la mano derecha.

Figura 22.14 Operación de un polarímetro. En primer lugar, se llena el tubo con un compuesto quiral. El analizador se gira de manera que el plano de polarización sea perpendicular al del polarizador. En esta posición, la luz no llega al observador. Luego, se coloca un compuesto quiral en el tubo como se muestra. El plano de polarización de la luz polarizada se gira a medida que viaja a través del tubo a fin de que un poco de luz llegue al observador. Cuando se gira el analizador (ya sea hacia la izquierda o a la derecha) hasta que otra vez no llega luz al observador, es posible medir el ángulo de la rotación óptica.



Las láminas Polaroid se usan para hacer vidrios Polaroid.

Se dice que las moléculas quirales son ópticamente activas por su capacidad de girar el plano de polarización de la luz polarizada cuando pasa a través de estas moléculas. A diferencia de la luz ordinaria, que vibra en todas direcciones, la luz polarizada en un plano vibra en un solo plano. Para medir la rotación de la luz polarizada por los isómeros ópticos se utiliza un **polarímetro** (figura 22.14), en el que primero se dirige un haz de luz no polarizada a través de una lámina Polaroid llamada polarizador, y luego pasa por un tubo de muestra que contiene la disolución de un compuesto quiral ópticamente activo. Cuando la luz polarizada pasa por el tubo de muestra, su plano de polarización gira a la derecha o a la izquierda. La rotación se puede medir de manera directa si se gira el analizador en la dirección apropiada hasta que se transmita la mínima cantidad de luz (figura 22.15). Si el plano

Figura 22.15 La luz atraviesa una lámina de Polaroid sobre una foto. Con una segunda lámina de Polaroid colocada sobre la primera de manera que los ejes de polarización de las láminas sean perpendiculares, poca o ninguna luz las atraviesa. Si los ejes de polarización de ambas láminas fueran paralelos, la luz las atravesaría.



de polarización gira hacia la derecha, se dice que el isómero es dextrógiro (*d*); si lo hace hacia la izquierda, se dice que es levógiro (*l*). Los isómeros *d* y *l* de una sustancia quiral se llaman **enantiómeros**, siempre giran la luz en la misma cantidad, pero en dirección opuesta. Así, en una mezcla equimolar de dos enantiómeros, llamada **mezcla racémica**, la rotación neta es cero.

22.5 El enlace en los compuestos de coordinación: teoría del campo cristalino

Una teoría satisfactoria del enlace en los compuestos de coordinación debe explicar propiedades como el color y el magnetismo, así como la estereoquímica y la fuerza de enlace. A la fecha, ninguna teoría explica por sí sola todas estas propiedades; más bien se han empleado diversos enfoques para describir las propiedades de los complejos de los metales de transición. En esta sección sólo se analizará uno de ellos, la teoría del campo cristalino, debido a que explica las propiedades magnéticas y de color de muchos compuestos de coordinación.

Para comenzar el estudio de la teoría del campo cristalino, se hará una descripción del caso más sencillo: los iones complejos que tienen geometría octaédrica; después se aplicará a los complejos tetraédricos y a los planos cuadrados.

Desdoblamiento del campo cristalino en los complejos octaédricos

La teoría del campo cristalino explica la formación de enlaces en los iones complejos en función de fuerzas puramente electrostáticas. En un ion complejo tienen lugar dos tipos de interacciones electrostáticas. Una es la atracción entre el ion metálico positivo y el ligante con carga negativa o el extremo con carga negativa de un ligante polar. Ésta es la fuerza que une a los ligantes con el metal. El otro tipo de interacción es la repulsión electrostática entre los pares libres de electrones de los ligantes y los electrones de los orbitales *d* de los metales.

Como se estudió en el capítulo 7, los orbitales *d* tienen diferentes orientaciones, pero todos tienen la misma energía cuando no hay perturbación externa. En un complejo octaédrico, el átomo metálico central se rodea de seis pares libres de electrones (de los seis ligantes), así que los cinco orbitales *d* experimentan repulsión electrostática. El grado de repulsión dependerá de la orientación del orbital *d* que esté implicado. Por ejemplo, los lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$ de la figura 22.16 apuntan hacia los vértices del octaedro a lo largo de los ejes *x* y *y*, donde se encuentran los pares libres de electrones. Así, el electrón que

El nombre "campo cristalino" está asociado a la teoría utilizada para explicar las propiedades de los materiales cristalinos sólidos. Se usa la misma teoría para estudiar los compuestos de coordinación.

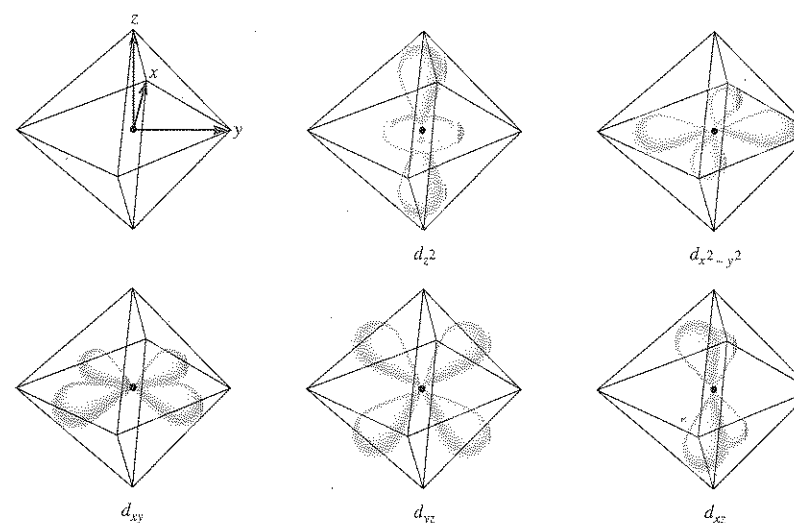
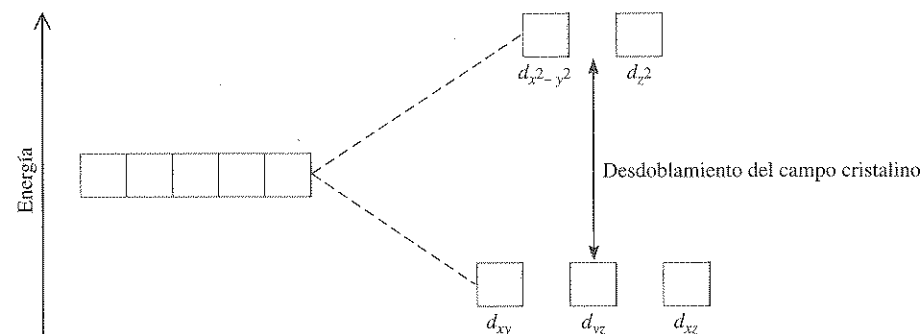


Figura 22.16 Los cinco orbitales *d* en un ambiente octaédrico. El átomo (o ion) metálico se encuentra al centro del octaedro, y los seis pares libres en los átomos donadores de los ligantes se encuentran en las esquinas.

Figura 22.17 Desdoblamiento del campo cristalino entre los orbitales d en un complejo octaédrico.



resida en este orbital tendría mayor repulsión hacia los ligantes que la que tendría un electrón, por ejemplo, en un orbital d_{xy} . Por esta causa, la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ aumenta respecto de la energía de los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} . La energía del orbital d_{z^2} también es mayor porque sus lóbulos apuntan hacia los ligantes a lo largo del eje z .

Como consecuencia de estas interacciones metal-ligante, los cinco orbitales d del complejo octaédrico se separan en dos conjuntos de niveles de energía: uno superior, con dos orbitales que tienen la misma energía ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}), y otro de menor energía con tres orbitales de la misma energía (d_{xy} , d_{yz} y d_{xz}), como se muestra en la figura 22.17. La diferencia de energía entre dos conjuntos de orbitales d de un átomo metálico en presencia de ligantes se conoce como **desdoblamiento del campo cristalino** (Δ). La magnitud de Δ depende del metal y de la naturaleza de los ligantes, e influye directamente en el color y las propiedades magnéticas de los iones complejos.

El color

En el capítulo 7 se vio que la luz blanca, como la luz solar, es una combinación de todos los colores. Una sustancia aparece de color negro si absorbe toda la luz visible que incide en ella. Si no la absorbe, luce blanca o incolora. Un objeto se ve de color verde si absorbe toda la luz pero refleja el componente verde, o bien, si refleja todos los colores, excepto el rojo, que es el color *complementario* del verde (figura 22.18).

Lo que se describió de la luz reflejada también se aplica a la luz transmitida (es decir, la luz que pasa a través del medio, como una disolución). Por ejemplo, el ion cúprico hidratado $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ absorbe luz en la región anaranjada del espectro y, por lo tanto, la disolución de CuSO_4 se ve de color azul. Recuerde del capítulo 7 que cuando la energía de un fotón es igual a la diferencia entre el estado fundamental y un estado excitado, se produce la absorción cuando el fotón choca con el átomo, ion o compuesto, y un electrón se promueve a un nivel de energía mayor. Con esto presente, es posible calcular el cambio de energía que resulta de la transición del electrón. La energía de un fotón, dada por la ecuación (7.2), es:

$$E = h\nu$$

donde h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) y ν es la frecuencia de la radiación, que para una longitud de onda de 600 nm es de $5.00 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. En este caso $E = \Delta$, así que

$$\begin{aligned}\Delta &= h\nu \\ &= (6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(5.00 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) \\ &= 3.32 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

(Observe que ésta es la energía que absorbe un ion.) Si la longitud de onda del fotón absorbido por un ion está fuera de la región visible, la luz transmitida se ve igual que la luz incidente (blanca) y el ion aparece incoloro.

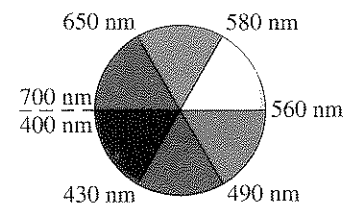


Figura 22.18 Círculo cromático con las longitudes de onda apropiadas. Los colores complementarios, como el rojo y el verde, se encuentran en los lados opuestos del círculo.

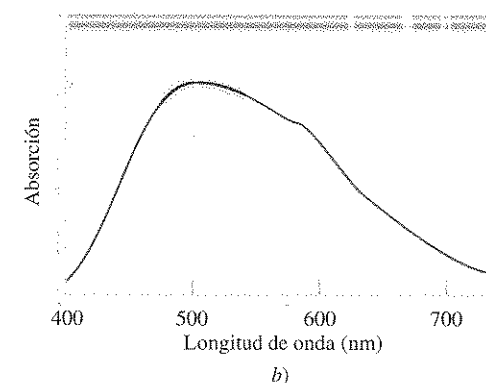
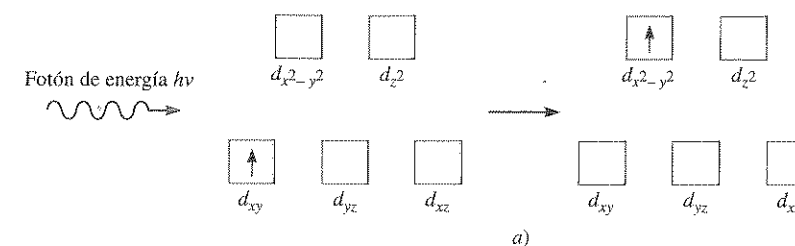


Figura 22.19 a) El proceso de absorción de fotones y b) una gráfica del espectro de absorción del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. La energía del fotón entrante es igual al desdoblamiento del campo cristalino. El pico de absorción máxima en la región visible ocurre a 498 nm.

La manera más adecuada para medir el desdoblamiento del campo cristalino es utilizar los métodos espectroscópicos para determinar la longitud de onda a la cual se absorbe la luz. El ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es un ejemplo sencillo porque el ion Ti^{3+} sólo tiene un electrón 3d (figura 22.19). El ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ absorbe luz en la región visible del espectro (figura 22.20), y la absorción es máxima a una longitud de onda de 498 nm (figura 22.19b). Con esta información es posible calcular el desdoblamiento del campo cristalino de la siguiente manera; primero se escribe:

$$\Delta = h\nu \quad (22.1)$$

También:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

donde c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda. Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\Delta &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(498 \text{ nm})(1 \times 10^{-9} \text{ m/1 nm})} \\ &= 3.99 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

La ecuación (7.3) muestra que $E = hc/\lambda$.

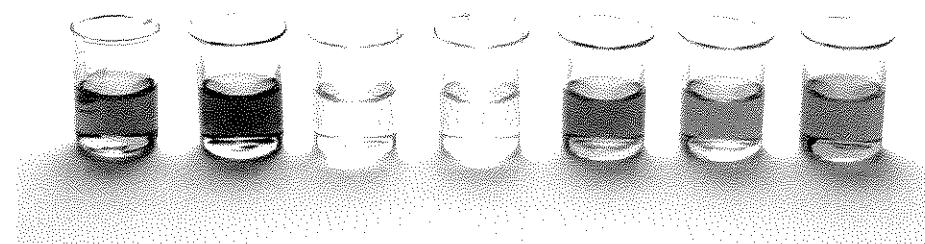


Figura 22.20 Colores de algunas disoluciones de iones de los metales de transición de la primera serie. De izquierda a derecha: Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Los iones Sc^{3+} y V^{5+} son incoloros.

Esta es la energía necesaria para excitar un ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Para expresar esta diferencia de energía en unidades adecuadas, como kilojoules por mol, se escribe

$$\begin{aligned}\Delta &= (3.99 \times 10^{-19} \text{ J/ion})(6.02 \times 10^{23} \text{ iones/mol}) \\ &= 240\,000 \text{ J/mol} \\ &= 240 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Con los datos espectroscópicos de varios complejos que tienen el mismo ion metálico pero distintos ligantes, los químicos han calculado el desdoblamiento del campo cristalino para cada ligante y establecido una *serie espectroquímica*, que es una serie de ligantes ordenados por su capacidad creciente para desdoblar los niveles de energía de los orbitales d :



Estos ligantes se disponen en orden creciente del valor de Δ . El CO y el CN^- se conocen como *ligantes de campo fuerte*, porque inducen un gran desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales d . Los iones halogenuro e hidroxilo son *ligantes de campo débil*, ya que desdoblan los orbitales d en menor grado.

Propiedades magnéticas

La magnitud del desdoblamiento del campo cristalino también determina las propiedades magnéticas de un ion complejo. El ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que sólo tiene un electrón d , siempre es paramagnético. Sin embargo, en un ion con varios electrones d , la situación no es tan clara. Considere los complejos octaédricos $[\text{FeF}_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (figura 22.21). La configuración electrónica del Fe^{3+} es $[\text{Ar}]3d^5$, y hay dos formas posibles de que se acomoden los cinco electrones d entre los orbitales d . De acuerdo con la regla de Hund (ver la sección 7.8), se alcanza la máxima estabilidad cuando los electrones ocupan cinco orbitales diferentes con espines paralelos. Pero esta distribución sólo se logra con un costo; dos de los cinco electrones deben promoverse a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} de mayor energía. En cambio, si los cinco electrones entran a los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} , no es necesario invertir esta energía. Según el principio de exclusión de Pauli (página 293), sólo habrá un electrón no apareado en este caso.

La figura 22.22 muestra la distribución de electrones entre los orbitales d que da lugar a complejos de alto y bajo espín. La distribución real de los electrones se determinará por la estabilidad que se gana al tener el máximo de espines paralelos frente a la energía que se invierte para promover los electrones a los orbitales d de mayor energía. Como el ion F^- es un ligante de campo débil, los cinco electrones d entran a cinco orbitales d diferentes con espines paralelos para generar un complejo de alto espín (ver la figura 22.21). Por otro lado, el ion cianuro es un ligante de campo fuerte, así que para los cinco electrones, energé-

Figura 22.21 Diagramas de niveles de energía para el ion Fe^{3+} y para los iones complejos $[\text{FeF}_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

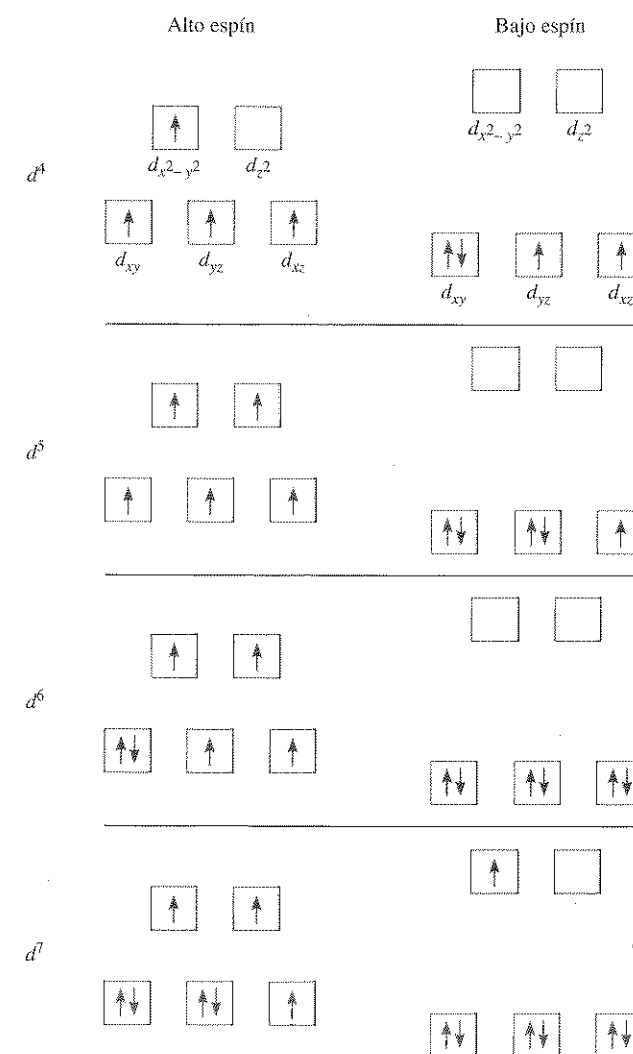
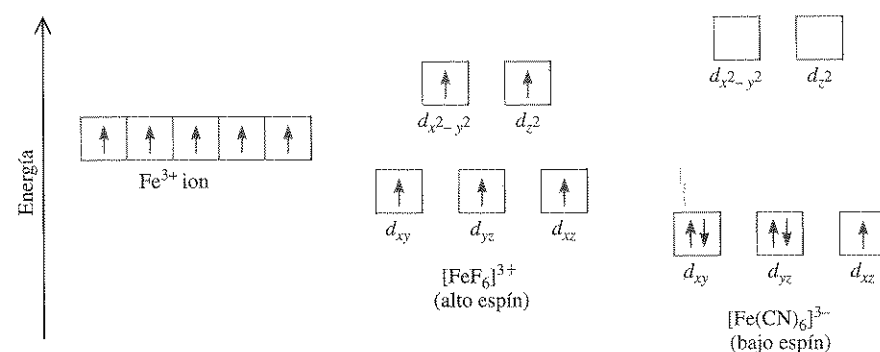


Figura 22.22 Diagramas de orbitales para los complejos octaédricos de alto espín y de bajo espín que corresponden a las configuraciones electrónicas d^4 , d^5 , d^6 y d^7 . No se pueden hacer tales distinciones para d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 y d^{10} .

ticamente es preferible ocupar los orbitales inferiores, lo que da lugar a un complejo de bajo espín. Los complejos de alto espín son más paramagnéticos que los de bajo espín.

Se puede conocer el número real de electrones no apareados (o espines) en un ion complejo mediante mediciones magnéticas. Por lo general, los resultados experimentales concuerdan con las predicciones que se basan en el desdoblamiento del campo cristalino. Sin embargo, la distinción entre un complejo de alto espín y uno de bajo espín, sólo se puede hacer si el ion metálico contiene más de tres y menos de ocho electrones d , como se indica en la figura 22.22.

Las propiedades magnéticas de un ion complejo dependen del número de electrones no apareados presentes.

Ejemplo 22.4

Prediga el número de espines desapareados en el ion $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$.

Estrategia Las propiedades magnéticas de un ion complejo dependen de la fuerza de los ligantes. Los ligantes de campo fuerte, los cuales ocasionan un alto grado de desdoblamiento entre los niveles de energía del orbital d , dan como resultado complejos de bajo espín. Los ligantes de campo débil, los cuales ocasionan un pequeño grado de desdoblamiento entre los niveles de energía del orbital d , dan como resultado complejos de alto espín.

(continúa)

Solución. La configuración electrónica del Cr^{2+} es $[\text{Ar}]3d^4$. Como *en* es un ligante de campo fuerte, cabría esperar que el ion $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$ fuese un complejo de bajo espín. De acuerdo con la figura 22.22, los cuatro electrones se acomodan en los orbitales d (d_{xy} , d_{yz} y d_{xz}) de menor energía, así que habrá un total de dos espines desapareados.

Ejercicio de práctica. ¿Cuántos espines desapareados hay en $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$? (El H_2O es un ligante de campo débil.)

Problema similar: 22.35.

Complejos tetraédricos y planos cuadrados

Hasta ahora se ha puesto énfasis en los complejos octaédricos. El desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales d en otros complejos, tetraédricos y planos cuadrados, también se explica de manera satisfactoria con la teoría del campo cristalino. De hecho, el patrón de desdoblamiento para un ion tetraédrico es exactamente opuesto al de un complejo octaédrico. En este caso, los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} están más dirigidos hacia los ligantes, y por lo tanto tienen más energía que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} (figura 22.23). La mayor parte de los complejos tetraédricos es de alto espín, y al parecer la estructura tetraédrica reduce la magnitud de las interacciones metal-ligante, que da como resultado un valor menor de Δ en comparación con los complejos octaédricos. Ésta es una suposición razonable si se considera que un complejo tetraédrico tiene un menor número de ligantes.

Como se aprecia en la figura 22.24, el patrón de desdoblamiento de los complejos planos cuadrados es el más complicado. Es claro que el orbital $d_{x^2-y^2}$ posee la energía más al-

Figura 22.23 Desdoblamiento del campo cristalino entre orbitales d en un complejo tetraédrico.

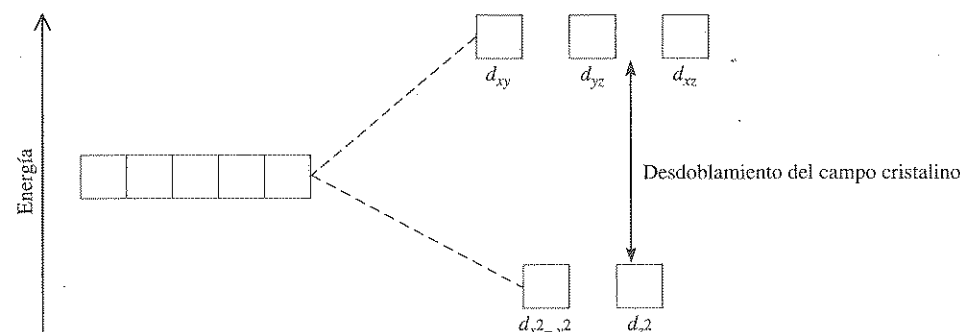
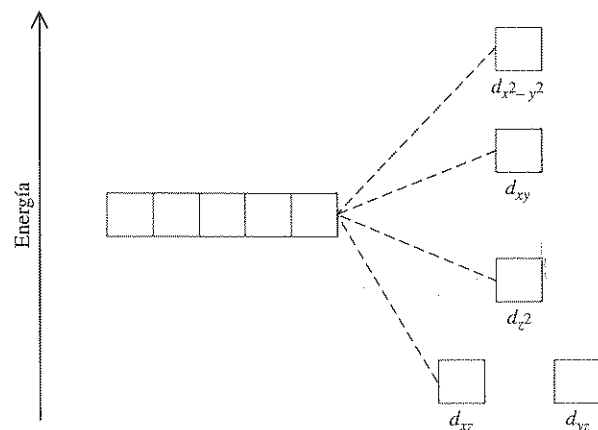


Figura 22.24 Diagrama de niveles de energía para un complejo plano cuadrado. Como hay más de dos niveles de energía, no es posible definir el desdoblamiento del campo cristalino como en el caso de los complejos octaédricos y tetraédricos.

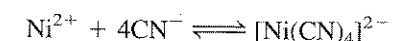


ta (como en el caso del octaedro), seguido del orbital d_{xy} . Sin embargo, no es posible determinar la posición relativa de los orbitales d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} por simple inspección, sino que debe calcularse.

22.6 Reacciones de los compuestos de coordinación

Los iones complejos experimentan reacciones de intercambio (o sustitución) de ligantes cuando están en disolución. Las velocidades de estas reacciones son muy variables, según la naturaleza del ion metálico y de los ligantes.

Cuando se estudian las reacciones de intercambio de ligantes, conviene distinguir entre la estabilidad de un ion complejo y su tendencia a reaccionar, y que se conoce como *labilidad cinética*. La estabilidad en este contexto es una propiedad termodinámica, que se mide en función de la constante de formación K_f de la especie (ver la página 733). Por ejemplo, se dice que el ion complejo tetracianoniquelato(II) es estable porque tiene una constante de formación muy grande ($K_f \approx 1 \times 10^{30}$).



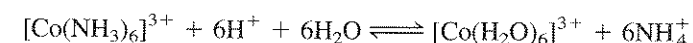
Utilizando iones cianuro marcados con el isótopo radiactivo carbono-14, los químicos han demostrado que el $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ experimenta un intercambio rápido de ligantes en disolución. En cuanto las especies se mezclan, se establece el siguiente equilibrio:



En el equilibrio, se presenta una distribución de los iones $^*\text{CN}^-$ en el ion complejo.

donde el asterisco denota un átomo de ^{14}C . Los complejos como el ion tetracianoniquelato(II) se denominan **complejos lábiles** porque *experimentan reacciones rápidas de intercambio de ligantes*. Por consiguiente, una especie termodinámicamente estable, es decir, que tiene una constante de formación grande, no es necesariamente inerte. (En la sección 13.4 se vio que cuanto menor es la energía de activación, mayor será la constante de velocidad, y por lo tanto mayor la velocidad.)

El $\text{Co}[(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es un complejo termodinámicamente *inestable* en disolución ácida. La constante de equilibrio de la reacción siguiente es cercana a 1×10^{20} :



Cuando se alcanza el equilibrio, la concentración del ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es muy baja. Sin embargo, se necesitan varios días para que la reacción se complete debido a la poca reactividad del ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Así que éste es un **complejo inerte**, un ion complejo que *experimenta reacciones de intercambio muy lentas* (del orden de horas o incluso días). Este ejemplo muestra que una especie termodinámicamente inestable no necesariamente es reactiva. La velocidad de reacción está determinada por la energía de activación, que en este caso es alta.

La mayor parte de los iones complejos que contienen Co^{3+} , Cr^{3+} y Pt^{2+} son cinéticamente inertes. Como intercambian ligantes de manera muy lenta, se pueden estudiar con facilidad en disolución. Lo que se conoce acerca de los enlaces, estructuras e isomería de los compuestos de coordinación proviene, en gran medida, del estudio de estos compuestos.

22.7 Aplicaciones de los compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación se encuentran en los sistemas vivos; también tienen muchas aplicaciones en la industria, la medicina y en el hogar. En este apartado y en la sección La química en acción de la página 956 se describen algunos ejemplos.

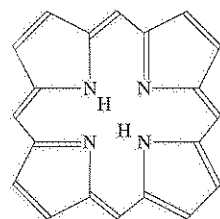
LA QUÍMICA en acción

Compuestos de coordinación en los sistemas vivos

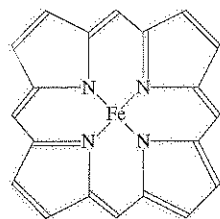
Los compuestos de coordinación desempeñan muchas funciones importantes en animales y plantas. Son esenciales en el almacenamiento y transportación de oxígeno, como agentes de transferencia de electrones, como catalizadores y en la fotosíntesis. Este ensayo se centrará en los compuestos de coordinación que contienen hierro y magnesio.

Quizá la hemoglobina haya sido la más estudiada de todas las proteínas debido a su función central como transportador de oxígeno para el proceso metabólico. La molécula contiene cuatro largas cadenas plegadas llamadas *subunidades*. La hemoglobina transporta oxígeno en la sangre desde los pulmones a los tejidos, donde entrega las moléculas de oxígeno a la mioglobina. La mioglobina, que está compuesta por sólo una unidad, almacena oxígeno para los procesos metabólicos en el músculo.

La molécula de porfina es parte importante de la estructura de la hemoglobina. En la coordinación con un metal, los iones H^+ que están ligados a dos de los cuatro átomos de nitrógeno en la porfina se desplazan. Los complejos derivados de la porfina se denominan *porfirinas*, y la combinación hierro-porfirina se conoce como grupo *hemo*. El hierro en el grupo hemo tiene un número de oxidación de $+2$; está coordinado con los cuatro

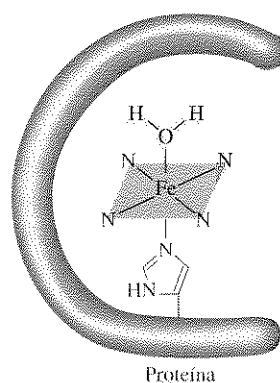


Porfina



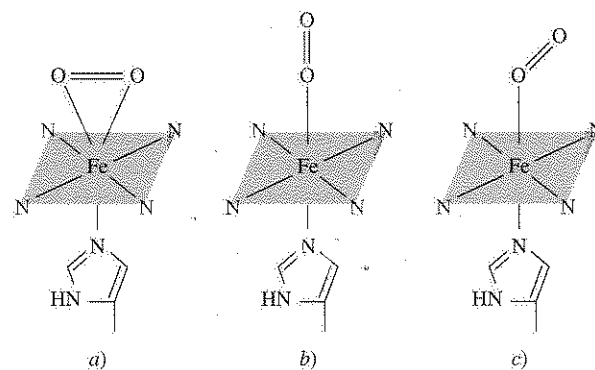
Fe^{2+} porfina

Estructuras simplificadas de la molécula de porfina y el complejo Fe^{2+} porfina. Las líneas discontinuas representan los enlaces covalentes coordinados.



Proteína

El grupo *hemo* en la hemoglobina. El ion Fe^{2+} está coordinado con los átomos de nitrógeno del grupo *hemo*. El ligante por debajo de la porfina es el grupo histidina, el cual está adherido a la proteína. El sexto ligante es una molécula de agua.



Hay tres posibles formas en las que el oxígeno molecular se enlaza con el grupo *hemo* de la hemoglobina. La estructura que se muestra en a) tendría un número de coordinación de 7, que se considera improbable para los complejos de $Fe(II)$. A pesar de que la distribución en b) parece la más razonable, la evidencia apunta a que la estructura en c) es la correcta. La estructura mostrada en c) es la más probable.

Metalurgia

La extracción de la plata y el oro mediante la formación de complejos de cianuro (página 903) y la purificación de níquel (página 874) a través de la conversión del metal en un compuesto gaseoso $Ni(CO)_4$, son ejemplos típicos de la aplicación de los compuestos de coordinación en los procesos metalúrgicos.

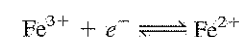
Agentes quelantes terapéuticos

Antes se mencionó que el agente quelante EDTA se emplea en el tratamiento del envenenamiento por plomo. Algunos compuestos que contienen platino pueden ser eficaces para inhibir el crecimiento de células cancerosas. En la página 958 se describe un caso específico.

átomos de nitrógeno en el grupo porfina y también con un átomo donador de nitrógeno en un ligante que está unido a la proteína. El sexto ligante es una molécula de agua, la cual se une al ion Fe^{2+} del otro lado del anillo para completar el complejo octaédrico. Esta molécula de hemoglobina se denomina *desoxihemoglobina* e imparte un tinte azulado a la sangre venosa. El ligante agua se puede reemplazar con facilidad por el oxígeno molecular para formar la oxihemoglobina roja que se encuentra en la sangre arterial. Cada subunidad contiene un grupo hemo, de manera que cada molécula de hemoglobina puede ligar hasta cuatro moléculas de O_2 .

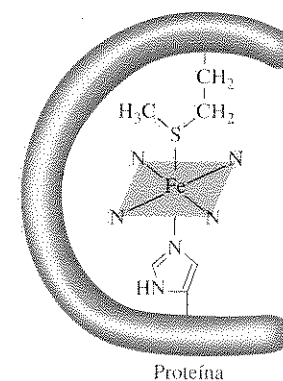
Hay tres estructuras posibles para la oxihemoglobina. En cierto tiempo, la distribución exacta de una molécula de oxígeno relativa al grupo porfina no era muy clara. La mayor parte de la evidencia experimental sugiere que el enlace entre O y Fe se encuentra curvado hacia el grupo hemo.

El grupo porfina es un agente quelante muy efectivo y no es de sorprender que se encuentre en varios sistemas biológicos. El complejo hierro-hemo está presente en otra clase de proteínas, denominadas *citocromos*. El hierro forma un complejo octaédrico en estas proteínas, pero como el grupo histidina y el metionina están firmemente unidos al ion metálico, no pueden ser desplazados por el oxígeno u otros ligantes. En vez de ello, los citocromos actúan como transportadores de electrones, los cuales son esenciales para los procesos metabólicos. En los citocromos, el hierro experimenta rápidas reacciones redox reversibles:



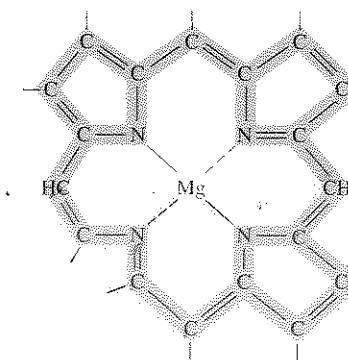
las cuales están acopladas con la oxidación de moléculas orgánicas como los carbohidratos.

La molécula de clorofila, necesaria para la fotosíntesis de las plantas, también contiene el anillo porfina, pero en este caso el ion metálico es Mg^{2+} en vez de Fe^{2+} .



Proteína

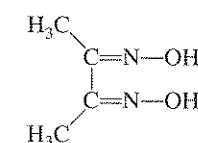
El grupo *hemo* en el citocromo c. Los ligantes por encima y debajo de la porfina son el grupo metionina y el grupo histidina de la proteína, respectivamente.



Estructura de la porfina en la clorofila. Las líneas discontinuas indican los enlaces covalentes coordinados. La porción de electrones deslocalizados de la molécula se muestra a color.

Análisis químico

Aunque el EDTA tiene gran afinidad por numerosos iones metálicos (en especial por los iones con carga $+2$ y $+3$), otros quelatos tienen más selectividad de unión. Por ejemplo, la dimetilgloxima,



forma un sólido insoluble de color rojo ladrillo con el Ni^{2+} y un sólido amarillo brillante, también insoluble, con el Pd^{2+} . Estos colores característicos se utilizan en el análisis cuali-

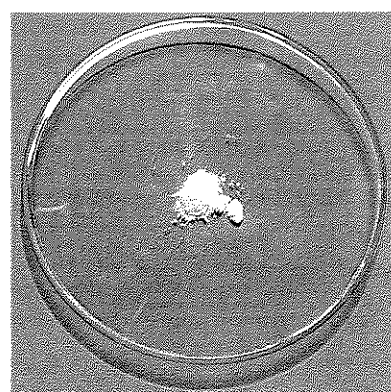


Suspensión acuosa del bis(dimetilgloximato)níquel(II).

LA QUÍMICA en acción

Cisplatino: el medicamento anticancerígeno

La suerte muchas veces juega un papel importante en los avances científicos; sin embargo, se necesita una persona alerta y bien capacitada para reconocer la importancia de un descubrimiento accidental y sacar el mejor partido de él. Tal fue el caso en 1964 del biofísico Barnett Rosenberg y su grupo de investigación de la Michigan State University cuando estudiaban el efecto de un campo eléctrico sobre el crecimiento de las bacterias. El experimento consistía en suspender el cultivo bacteriano



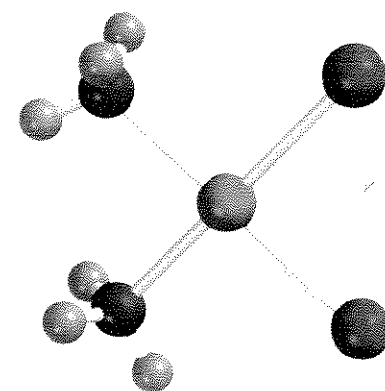
El cisplatino, compuesto amarillo brillante, se administra por vía intravenosa a los pacientes con cáncer.

entre dos electrodos de platino y hacer pasar a través de él una corriente eléctrica. Para su sorpresa, encontraron que después de casi una hora las células bacterianas cesaron de dividirse. El grupo no tardó en determinar que una sustancia con contenido de platino extraída del cultivo bacteriano inhibió la división celular.

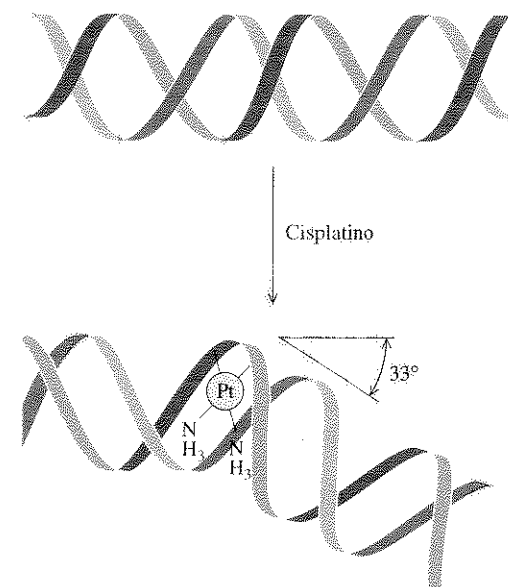
Como el cáncer implica la división incontrolada de las células afectadas, Rosenberg dedujo que el compuesto de platino podría ser útil como agente anticancerígeno, así que se dispuso a identificar la sustancia. Dada la presencia de amoníaco e iones cloruro en la disolución durante la electrólisis, Rosenberg sintetizó varios compuestos de platino que contenían amoníaco y cloro. El que demostró ser más efectivo en la inhibición de la división celular fue el *cis*-diaminodichloroplatino(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, también llamado cisplatino.

La forma en que el cisplatino actúa es mediante la quelación del ADN (ácido desoxirribonucleico), la molécula portadora del código genético. Durante la división celular, la doble hélice del ADN, se divide en dos hélices individuales, las cuales deben ser copiadas precisamente para que las nuevas células sean idénticas a su célula madre. Los estudios por medio de rayos X muestran que el cisplatino se une al ADN mediante enlaces cruzados en los cuales los átomos de nitrógeno en las bases adyacentes de guanina en la *misma* hélice del ADN reemplazan a los dos cloruros en el cisplatino. (La guanina es una de las cuatro bases del ADN. Ver la figura 25.17.) En consecuencia, la es-

tructura de doble hélice toma una configuración curva en el lugar de la unión. Los científicos piensan que esta distorsión estructural es un factor clave para la inhibición de la replicación. El sistema inmunológico del organismo destruye la célula dañada. Como la unión del cisplatino con el ADN requiere que ambos átomos de Cl estén del mismo lado del complejo, el isómero *trans* del compuesto es totalmente inefectivo como medicamento contra el cáncer. Por desgracia, el cisplatino puede ocasionar serios efectos colaterales, como graves daños renales. Por ende, los esfuerzos de la investigación en curso se están dirigiendo hacia la búsqueda de complejos relacionados que destruyan las células cancerígenas con menores daños a los tejidos sanos.



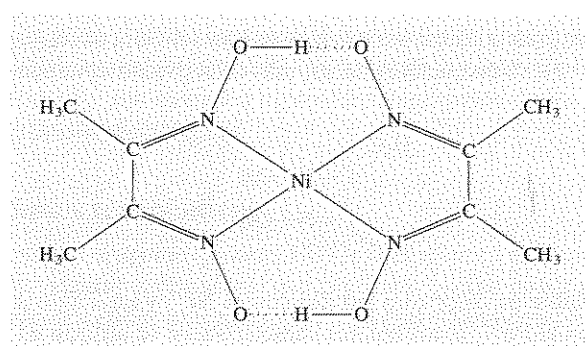
$\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$



El cisplatino destruye la capacidad de las células cancerígenas de reproducirse al cambiar la configuración de su ADN. Una de las partes en una hélice de ADN, ocasionado que esta parte se curve aproximadamente 33° del resto de la hélice. La estructura de este aducto del ADN fue elucidada por el grupo del profesor Stephen Lippard en el MIT.

tativo para identificar el níquel y el paladio. Asimismo, con un análisis gravimétrico es posible determinar la cantidad de iones presentes (ver la sección 4.6) de la siguiente manera: a una disolución que contenga iones Ni^{2+} se le agrega un exceso de dimetilglioxima, con lo que se forma un precipitado rojo ladrillo. El precipitado se filtra, se seca y se pesa. Si se conoce la fórmula del complejo (figura 22.25), se puede calcular con facilidad la cantidad de níquel presente en la disolución original.

Figura 22.25 Estructura del dimetilglioximiníquel(II). Observe que la estructura general se halla estabilizada por los enlaces de hidrógeno.



Detergentes

La acción limpiadora de los jabones en el agua dura está limitada por la reacción de los iones Ca^{2+} en el agua con las moléculas de jabón, debido a que se forman sales insolubles o grumos. Este problema se resolvió a finales del decenio de 1940, cuando la industria de los detergentes introdujo un "suavizante" a base de tripolifosfato de sodio. El ion tripolifosfato es un quelante de Ca^{2+} eficaz debido a que forma complejos solubles estables con este ion. Sin embargo, como los fosfatos son nutrientes para las plantas, las aguas de desecho contaminadas con fosfatos promueven el crecimiento de algas en los ríos y lagos donde se descargan. Como consecuencia, disminuye la cantidad de oxígeno en el agua y mueren muchos organismos acuáticos. Para evitar este proceso conocido como *eutrofización*, muchos países prohibieron desde 1970 el uso de detergentes con fosfato, y los fabricantes tuvieron que cambiar la composición de sus productos para eliminar los fosfatos.



Ion tripolifosfato.

Resumen de datos y conceptos

1. Por lo general, los metales de transición tienen los orbitales *d* incompletos y tienden a formar complejos. Los compuestos que contienen iones complejos se denominan compuestos de coordinación.
2. Los metales de transición de la primera serie (del escandio al cobre) son los metales de transición más comunes; sus propiedades químicas son características, en muchos aspectos, de todo el grupo.

- Los iones complejos se componen de un ion metálico rodeado por ligantes. Cada uno de los átomos donadores de los ligantes contribuye con un par de electrones para el ion metálico central en el complejo.
- Los compuestos de coordinación pueden mostrar isomería óptica, geométrica, o ambas.
- La teoría del campo cristalino explica la formación de enlaces en los complejos en términos de interacciones electrostáticas. De acuerdo con esta teoría, en un complejo octaédrico los orbitales *d* se desdoblan en dos orbitales de alta energía y tres orbitales *d* de baja energía. La diferencia de energía entre estos dos conjuntos de orbitales *d* es el desdoblamiento del campo cristalino.
- Los ligantes de campo fuerte inducen un gran desdoblamiento del campo cristalino, en tanto que los ligantes de campo débil provocan un desdoblamiento menor. Los espines electrónicos tienden a ser paralelos con ligante de campo débil, y apareados con los ligantes de campo fuerte, donde se invierte más energía para promover los electrones a orbitales *d* superiores.
- Los iones complejos experimentan reacciones de intercambio de ligantes en disolución.
- Los compuestos de coordinación tienen muchas aplicaciones en distintas áreas, por ejemplo, como antidotos en el envenenamiento por metales y en el análisis químico.

Palabras clave

| | | | |
|-------------------------|---|------------------------------|--------------------------------|
| Agente quelante, p. 941 | Compuesto de coordinación, p. 940 | Estereoisómeros, p. 946 | Número de coordinación, p. 941 |
| Átomo donador, p. 941 | Desdoblamiento del campo cristalino (Δ), p. 950 | Isómeros geométricos, p. 946 | Polarímetro, p. 948 |
| Complejo inerte, p. 955 | Enantiómeros, p. 949 | Isómeros ópticos, p. 947 | Quiral, p. 947 |
| Complejo lábil, p. 955 | | Ligante, p. 941 | Serie espectroquímica, p. 952 |
| | | Mezcla racémica, p. 949 | |

Preguntas y problemas

Propiedades de los metales de transición

Preguntas de repaso

- ¿Qué diferencia hay entre un metal de transición y uno representativo?
- ¿Por qué el zinc no se clasifica como un metal de transición?
- Explique por qué el radio atómico disminuye de manera gradual del escandio al cobre.
- Sin consultar el texto, escriba las configuraciones electrónicas del estado fundamental de los metales de transición de la primera serie. Explique las anomalías.
- Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes iones: V^{5+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} .
- ¿Por qué los metales de transición tienen más estados de oxidación que los demás elementos?
- Indique los estados de oxidación máximos del escandio al cobre.
- ¿Por qué el cromo parece ser menos reactivo que lo que sugiere su potencial estándar de reducción?

Compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

- Defina los siguientes términos: compuesto de coordinación, ligante, átomo donador, número de coordinación, agente quelante.

- Describa la interacción entre un átomo donador y uno metálico en función de una reacción ácido-base de Lewis.

Problemas

- Complete los siguientes enunciados para el ion complejo $[Co(en)_2(H_2O)CN]^{2+}$. a) en es la abreviatura de _____. b) El número de oxidación del Co es _____. c) El número de coordinación del Co es _____. d) ____ es un ligante bidentado.
- Complete los siguientes enunciados para el ion complejo $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$. a) El número de oxidación del Cr es _____. b) El número de coordinación del Cr es _____. c) ____ es un ligante bidentado.
- Dé los números de oxidación de los metales en las siguientes especies: a) $K_3[Fe(CN)_6]$, b) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$, c) $[Ni(CN)_4]^{2-}$.
- Dé los números de oxidación de los metales en las siguientes especies: a) Na_2MoO_4 , b) $MgWO_4$, c) $Fe(CO)_5$.
- ¿Cuáles son los nombres sistemáticos de los siguientes iones y compuestos?

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ | c) $[Co(en)_2Br_2]^+$ |
| b) $Cr(NH_3)_3Cl_3$ | d) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ |

- ¿Cuáles son los nombres sistemáticos de los siguientes iones y compuestos?

| |
|---------------------------|
| a) $[cis-Co(en)_2Cl_2]^+$ |
| b) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ |
| c) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ |

- Escriba las fórmulas de cada uno de los siguientes iones y compuestos: a) tetrahidroxozincato(II), b) cloruro de pentaacuoclorocromo(III), c) tetrabromocuprato(II), d) etilendiaminetetraacetato ferrato(II).

- Escriba las fórmulas de cada uno de los siguientes iones y compuestos: a) bis(etilendiamino)diclorocromo(III), b) pentacarbonilhierro(0), c) tetracianocuprato(II) de potasio, d) cloruro de tetraaminoacuoclorocobalto(III).

Estructura de los compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

- Defina los siguientes términos: estereoisómeros, isómeros geométricos, isómeros ópticos, luz polarizada en un plano.
- Indique cuál de las estructuras siguientes puede mostrar isomería geométrica: a) lineal, b) plana cuadrada, c) tetraédrica, d) octaédrica.
- ¿Qué determina que una molécula sea quiral? ¿Cómo se mide la quiralidad de una molécula con el polarímetro?
- Explique los siguientes términos: a) enantiómeros, b) mezclas racémicas.

Problemas

- El ion complejo $[Ni(CN)_2Br_2]^{2-}$ tiene una geometría plana cuadrada. Dibuje las estructuras de los isómeros geométricos de este complejo.
- ¿Cuántos isómeros geométricos hay en las siguientes especies? a) $[Co(NH_3)_2Cl_4]^+$, b) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.
- Dibuje las estructuras de todos los isómeros geométricos y ópticos de cada uno de los siguientes complejos de cobalto:

| |
|--------------------------|
| a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ |
| b) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ |
| c) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ |
- Dibuje las estructuras de todos los isómeros geométricos y ópticos de cada uno de los siguientes complejos de cobalto: a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, b) $[Co(en)_3]^{3+}$.

El enlace en los compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

- Describa de manera breve la teoría del campo cristalino.
- Defina los siguientes términos: desdoblamiento del campo cristalino, complejo de alto espín, complejo de bajo espín, serie espectroquímica.
- ¿A qué se debe el color en un compuesto de coordinación?

- Los compuestos que contienen el ion Sc^{3+} son incoloros, en tanto que los que contienen el ion Ti^{3+} sí tienen color. Explique esto.

- ¿Qué factores determinan que un complejo sea diamagnético o paramagnético?

- Para el mismo tipo de ligantes, explique por qué el desdoblamiento del campo cristalino para un complejo octaédrico siempre es superior al desdoblamiento para un complejo tetraédrico.

Problemas

- El ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$, que tiene una geometría plana cuadrada, es diamagnético, en tanto que el ion $[NiCl_4]^{2-}$, que tiene una geometría tetraédrica, es paramagnético. Dibuje los diagramas del desdoblamiento del campo cristalino para estos dos complejos.
- Los complejos de los metales de transición que contienen ligantes de CN^- a menudo son de color amarillo, mientras que los que contienen ligantes de H_2O casi siempre son azules o verdes. Explique esto.
- Prediga cuántos electrones no apareados existen en los siguientes iones complejos: a) $[Cr(CN)_6]^{4-}$, b) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.
- La absorción máxima para el ion complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se encuentra a 470 nm. a) Prediga el color del complejo y b) calcule el desdoblamiento del campo cristalino en kJ/mol.
- De cada uno de los pares que se muestran enseguida, elija el complejo que absorbe luz a una mayor longitud de onda: a) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; b) $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$; c) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$.
- Se prepara una disolución disolviendo 0.875 g de $Co(NH_3)_4Cl_3$ en 25.0 g de agua y se congela a $-0.56^\circ C$. Calcule el número de moles de iones producidos cuando se disuelve 1 mol de $Co(NH_3)_4Cl_3$ en agua, y sugiera una estructura para el ion complejo presente en este compuesto.

Reacciones de los compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

- Defina los términos a) complejo lábil, b) complejo inerte.
- Explique por qué una especie termodinámicamente estable puede ser químicamente reactiva y una especie termodinámicamente inestable puede ser inerte.

Problemas

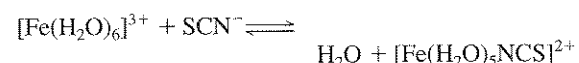
- El ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, se utiliza a veces para limpiar las manchas de óxido de lavabos y bañeras. Explique las reacciones químicas relacionadas con este proceso.
- El complejo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es más lábil que el complejo $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Sugiera un experimento que demuestre que el complejo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es lábil.
- Una disolución acuosa de sulfato de cobre(II) es de color azul. Cuando se agrega una disolución acuosa de fluoruro de potasio, se forma un precipitado verde. Cuando en lugar de ésta se agrega una disolución acuosa de cloruro

de potasio, se forma una disolución verde brillante. Explique lo que sucede en estos dos casos.

22.44 Cuando se agrega una disolución acuosa de cianuro de potasio a una disolución de sulfato de cobre(II), se forma un precipitado blanco soluble en un exceso de cianuro de potasio. No se forma un precipitado cuando se burbujea sulfuro de hidrógeno a la disolución en este punto. Explique esto.

22.45 Una disolución concentrada de cloruro de cobre(II) en agua es de color verde brillante. Cuando se diluye con agua, la disolución toma un color azul pálido. Explique esto.

22.46 En una disolución diluida de ácido nítrico, el Fe^{3+} reacciona con el ion tiocianato (SCN^-) y forma un complejo rojo oscuro:



La concentración de equilibrio para el complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$ se puede determinar al medir la intensidad del color de la disolución (con un espectrofotómetro). En un experimento se mezcló 1.0 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.20 M con 1.0 mL de KSCN 1.0×10^{-3} M y 8.0 mL de HNO_3 diluido. El color de la disolución, medido de manera cuantitativa, indicó que la concentración del complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$ era 7.3×10^{-5} M. Calcule la constante de formación del complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$.

Problemas adicionales

22.47 Cuando los metales de transición de la primera serie se leen de izquierda a derecha, el estado de oxidación +2 se vuelve más estable que el estado +3. ¿Por qué?

22.48 ¿Cuál agente oxidante es más fuerte en disolución acuosa, Mn^{3+} o Cr^{3+} ? Explique su respuesta.

22.49 La unión del monóxido de carbono con el Fe de la hemoglobina es unas 200 veces más fuerte que la del oxígeno. A esto se debe la toxicidad del CO. El enlace sigma metal-ligante se forma cuando el átomo donador cede un par de electrones no compartidos a un orbital vacío sp^3d^2 del Fe. a) Tomando en cuenta las electronegatividades, ¿cabría esperar que los átomos de C u O formen un enlace con el Fe? b) Dibuje un diagrama que muestre el solapamiento de los orbitales que participan en el enlace.

22.50 ¿Cuáles son los estados de oxidación de Fe y Ti en el mineral ilmenita, FeTiO_3 ? (Sugerencia: Busque las energías de ionización de Fe y Ti en la tabla 22.1; la cuarta energía de ionización del Ti es 4 180 kJ/mol.)

22.51 Un estudiante preparó un complejo de cobalto que presenta una de las siguientes estructuras: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Explique cómo podría saber el estudiante cuál compuesto preparó haciendo un experimento de conductancia eléctrica. Para comparar, el estudiante cuenta con tres electrolitos fuertes: NaCl, MgCl_2 y FeCl_3 .

22.52 El análisis químico muestra que la hemoglobina contiene 0.34% en masa de Fe. ¿Cuál es la mínima masa molar po-

sible de la hemoglobina? La masa molar real de la hemoglobina es de casi 65 000 g. ¿Cómo explicaría la discrepancia entre el valor mínimo que usted encuentra y el valor real?

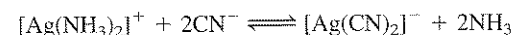
22.53 Explique los siguientes hechos: a) El cobre y el hierro tienen varios estados de oxidación, en tanto que el zinc tiene sólo uno. b) El cobre y el hierro forman iones coloridos, pero no el zinc.

22.54 En 1895, un estudiante preparó tres compuestos de coordinación que contenían cromo con las siguientes propiedades:

| Fórmula | Color | Cl^- Iones en disolución por unidad de fórmula |
|--|--------------|---|
| a) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Violeta | 3 |
| b) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Verde claro | 2 |
| c) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Verde oscuro | 1 |

Escriba las fórmulas modernas de estos compuestos y sugiera un método para confirmar el número de iones Cl^- presentes en cada disolución. (Sugerencia: Algunos de los compuestos pueden existir como hidratos.)

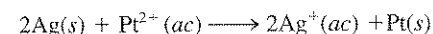
22.55 La constante de formación de la reacción $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ es 1.5×10^7 y la de la reacción $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ es 1.0×10^{21} a 25°C (ver la tabla 16.3). Calcule la constante de equilibrio y el ΔG° a 25°C de la reacción:



22.56 A partir de los potenciales estándares de reducción que se dan en la tabla 19.1 para Zn/Zn^{2+} y $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, calcule el ΔG° y la constante de equilibrio de la reacción:



22.57 Utilice los potenciales estándares de reducción de la tabla 19.1 y consulte el *Handbook of Chemistry and Physics* (Manual de química y física) para demostrar que la siguiente reacción es favorable en condiciones de estado estándar:



¿Cuál es la constante de equilibrio de esta reacción a 25°C ?

22.58 El complejo de Co^{2+} porfirina es más estable que el de Fe^{2+} porfirina. ¿Por qué entonces el hierro es el ion metálico de la hemoglobina (así como de otras proteínas que contienen el grupo hemo)?

22.59 ¿Cuáles son las diferencias entre los isómeros geométricos y los ópticos?

22.60 La oxihemoglobina es de color rojo brillante, en tanto que la desoxihemoglobina es púrpura. Demuestre que la diferencia de color se puede explicar de manera cualitativa si se toman como base los complejos de alto y bajo espín. (Sugerencia: El O_2 es un ligante de campo fuerte. Ver la sección La química en acción, en la página 956.)

22.61 Los iones Mn^{2+} hidratados son prácticamente incoloros (ver la figura 22.20), aunque poseen cinco electrones 3d. Explique por qué. (Sugerencia: Las transiciones electrónicas en las que cambia el número de electrones no apareados no suceden fácilmente.)

22.62 ¿Cuáles de los siguientes cationes hidratados son incoloros: $\text{Fe}^{2+}(ac)$, $\text{Zn}^{2+}(ac)$, $\text{Cu}^+(ac)$, $\text{Cu}^{2+}(ac)$, $\text{V}^{5+}(ac)$, $\text{Ca}^{2+}(ac)$, $\text{Co}^{2+}(ac)$, $\text{Se}^{3+}(ac)$, $\text{Pb}^{2+}(ac)$? Explique sus opciones.

22.63 Por lo general, las disoluciones acuosas de CoCl_2 son de color rosa o azul pálido. Las concentraciones y temperaturas bajas favorecen la forma rosa, en tanto que las condiciones opuestas favorecen la forma azul. Al añadir ácido clorhídrico a una disolución rosa de CoCl_2 , la disolución se torna azul, y el color rosa se restablece al añadir HgCl_2 . Dé una explicación para estas observaciones.

22.64 Sugiera un método que le permita distinguir entre los isómeros *cis*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ y *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

22.65 Se proporcionan dos disoluciones que contienen FeCl_2 y FeCl_3 de la misma concentración. Una de ellas es de color amarillo pálido y la otra marrón. Identifique estas disoluciones considerando sólo el color.

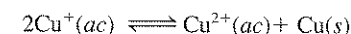
22.66 En la etiqueta de una mayonesa de cierta marca se indica que contiene EDTA como conservador. ¿De qué manera previene el EDTA la descomposición de la mayonesa?

Problemas especiales

22.70 Las operaciones comerciales de enchapado de plata con frecuencia utilizan una disolución que contiene el ion complejo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Como la constante de formación (K_f) es muy grande, este procedimiento asegura que la concentración de Ag^+ libre en la disolución sea baja para la electrodeposición uniforme. En un proceso, un químico agregó 9.0 L de NaCN 5.0 M a 90.0 L de AgNO_3 0.20 M. Calcule la concentración de iones de Ag^+ libre en equilibrio. Ver la tabla 16.4 para el valor de K_f .

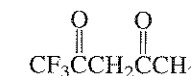
22.71 Dibuje diagramas cualitativos para los desdoblamientos de campo cristalino en a) un ion complejo lineal ML_2 , b) un ion complejo plano trigonal ML_3 y c) un ion complejo bipirámide trigonal ML_5 .

22.72 a) El ion libre $\text{Cu}(\text{I})$ es inestable en disolución y tiende a la dismutación



Use la información de la tabla 19.1 (página 828) para calcular la constante de equilibrio para la reacción. b) Con base en su resultado en a), explique por qué la mayor parte de los compuestos de $\text{Cu}(\text{I})$ son insolubles.

22.67 El compuesto 1,1,1-trifluoroacetilacetona (tfa) es un ligante bidentado:

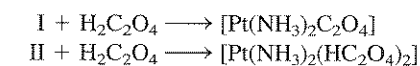


forma un complejo tetraédrico con Be^{2+} y un complejo plano cuadrado con el Cu^{2+} . Dibuje las estructuras de estos iones complejos e identifique el tipo de isomería que presentan.

22.68 ¿Cuántos isómeros geométricos puede tener el siguiente complejo plano cuadrado?

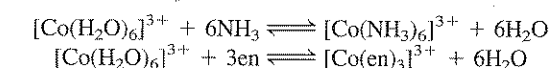


22.69 Se ha encontrado que $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ existe en dos isómeros geométricos designados I y II, los cuales reaccionan con ácido oxálico como sigue:



Comente acerca de las estructuras de I y II.

22.73 Considere las siguientes dos reacciones de intercambio de ligantes:



a) ¿Cuál de las reacciones debe tener un valor mayor que ΔS° ? b) Dado que la fuerza del enlace C—N es aproximadamente la misma en ambos complejos, ¿qué reacción tendrá una constante de equilibrio mayor? Explique su elección.

22.74 También se sabe que el cobre existe en el estado de oxidación +3, el cual se cree que está implicado en algunas reacciones biológicas de transferencia de electrones. a) ¿Considera que este estado de oxidación del cobre sea estable? Explique. b) Nombre el compuesto K_3CuF_6 y prediga la geometría del ion complejo y sus propiedades magnéticas. c) La mayor parte de los compuestos conocidos de $\text{Cu}(\text{III})$ tienen una geometría plana cuadrada. ¿Estos compuestos son diamagnéticos o paramagnéticos?

Respuestas a los ejercicios de práctica

22.1 K: +1; Au: +3. **22.2** Cloruro de tetraacuodichlorocromo(III).

22.3 $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$. **22.4** 5.

MISTERIO de la química

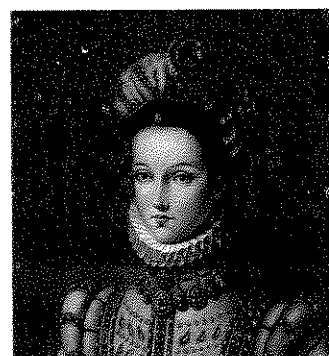
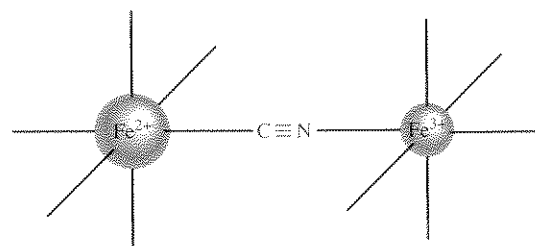
Datación de pinturas con el azul de Prusia

En 1995, un donador anónimo regaló una pintura titulada *Retrato de una mujer de la nobleza* al Museo de Arte Antiguo de Amherst, Massachusetts. La pintura era un pequeño retablo en madera que representaba a una joven desconocida de ascendencia noble. Como fondo tenía un papel tapiz azul con motivos dorados de *flor de lis* encima de un revestimiento de madera, característico de las pinturas de cuerpo entero del Renacimiento. El rico vestuario y la insignia real de Francia sugerían que la joven era miembro de la corte real, si no es que de la familia real. La pintura se atribuía a la escuela del pintor de la corte, François Clouet (1522-1572).

Mientras estuvo en posesión del donante, un gato arañó la pintura. Al restaurador de arte que se le pidió repararla le pareció sospechosa la pintura azul en el sombrero de la joven y en el papel tapiz. El análisis posterior de muestras microscópicas de la pintura reveló que el pigmento era azul de Prusia (ferrocianuro férrico, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), un compuesto de coordinación descubierto entre 1704 y 1707 por un alemán que fabricaba pigmentos.

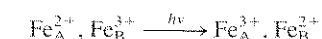
Antes del descubrimiento del azul de Prusia, los pintores disponían de tres pigmentos azules: el cobre azul o azurita $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$, el esmalte (un compuesto complejo de cobalto y arsénico) y el azul ultramarino, que tiene la fórmula compleja $\text{CaNa}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$. Pronto, el azul de Prusia se volvió muy valioso entre los pintores por la intensidad y transparencia de su color, y se le encuentra con frecuencia en las pinturas realizadas poco después de 1700.

En el azul de Prusia, el ion Fe^{2+} está unido al átomo de carbono del grupo cianuro en una disposición octaédrica, y cada ion Fe^{3+} está unido al grupo cianuro a través del átomo de nitrógeno en una simetría octaédrica semejante. En esta forma, el grupo cianuro funciona como ligante bidentado, como se muestra enseguida:



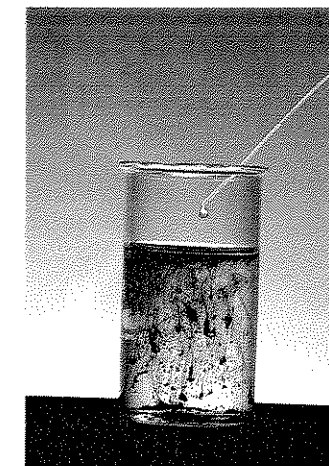
Retrato de una mujer de la nobleza.

El color azul del pigmento se debe a la llamada *transferencia de carga intervalencia* entre los iones metálicos. Si estos dos sitios del hierro se nombran como Fe_A^{2+} y Fe_B^{3+} , donde A y B denotan sitios diferentes definidos por los ligantes, la transferencia de un electrón desde el Fe^{2+} al Fe^{3+} se puede representar de la siguiente manera:



El término del lado derecho de la ecuación tiene más energía que el del lado izquierdo, y el resultado es un nivel de energía y un esquema de absorción de luz semejantes al que se representa en la figura 22.19.

El color característico del azul de Prusia fue lo que hizo sospechar al restaurador, y de inmediato hizo un análisis que estableció la fecha de la pintura después de 1704. Otro análisis del pigmento verde que se utilizó en las joyas reveló que era una mezcla de azul de Prusia y amarillo limón (cromato de zinc, ZnCrO_4), un pigmento que se producía comercialmente a principios de 1850. Así, el *Retrato de una mujer de la nobleza* ya no se atribuye a algún pintor del siglo XVI. Ahora se emplea en el museo para enseñar a los historiadores de arte acerca de los fraudes, falsificaciones y errores que se cometen al atribuir la autoría de las obras de arte.



El azul de Prusia puede prepararse mezclando una disolución de FeCl_3 con una disolución de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Pistas químicas

1. Dé el nombre sistemático del azul de Prusia. ¿En qué región del espectro visible absorbe luz la transferencia de carga intervalencia?
2. ¿Cómo se puede demostrar que el color azul de Prusia proviene de la transferencia de carga intervalencia y no de una transición dentro de un solo ion, como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$?
3. Escriba las fórmulas y dé los nombres sistemáticos del ferrocianuro ferroso y del ferricianuro férrico. ¿Puede haber transferencia de carga intervalencia en estos dos compuestos?
4. Desde el punto de vista cinético, el ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ es inerte, en tanto que el ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es lábil. Con esta información, ¿esperaría que el azul de Prusia fuera un compuesto de cianuro venenoso? Explique su respuesta.
5. Cuando se añade azul de Prusia a una disolución de NaOH , se forma un precipitado de color marrón anaranjado. Identifique el precipitado.
6. ¿De qué manera se puede utilizar la formación del azul de Prusia para distinguir entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en disolución?