

QUIMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

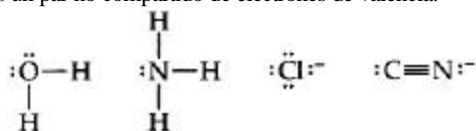
Los colores que se asocian con la química no sólo son hermosos, sino que son informativos y proporcionan percepciones de la estructura y enlaces de la materia. Un grupo importante de compuestos coloridos lo constituyen los de los metales de transición. Algunas de estas sustancias se usan en pigmentos para pintura; otros producen los colores del vidrio y las piedras preciosas. ¿Por qué tienen color estas sustancias, y por qué cambian estos colores cuando lo hacen los iones o moléculas unidas al metal? La química que se explorará a continuación ayudará a responder estas preguntas.

Hemos visto que los iones metálicos pueden funcionar como ácidos de Lewis y formar enlaces covalentes con diversas moléculas y iones que actúan como bases de Lewis. Hemos encontrado muchos ejemplos de compuestos producto de esta clase de interacciones. Por ejemplo, analizamos los iones $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y el $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, la hemoglobina, un importante compuesto de hierro que confiere a la sangre su capacidad para transportar oxígeno. Existe una química rica y abundante asociada con esta clase de conjuntos complejos de metales rodeados de moléculas y iones. Los compuestos metálicos de este tipo se llaman **compuestos de coordinación**. Como veremos, los metales de transición forman compuestos de coordinación con facilidad.

1. Estructura de los complejos

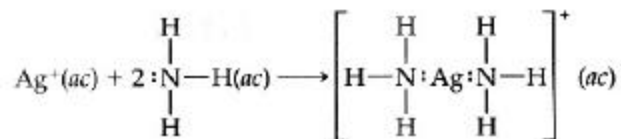
Las especies como el ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, que son conjuntos de un **ion metálico central** unido a un grupo de moléculas o iones que lo rodean, se llaman complejos metálicos o sencillamente complejos. Si el complejo tiene una carga eléctrica neta, se le designa en general como un ion complejo. Los compuestos que contienen complejos se conocen como compuestos de coordinación. Aunque los metales de transición sobresalen en la formación de compuestos de coordinación, otros metales también los pueden formar.

Las moléculas o iones que rodean el ion metálico en un complejo se conocen como **agentes acomplejantes o ligandos** (de la palabra latina *ligare*, que significa “unir”). Por ejemplo, hay dos ligandos NH_3 unidos a la Ag^+ en el ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Los ligandos son normalmente aniones o moléculas polares; además, tienen al menos un par no compartido de electrones de valencia.



Puesto que los iones metálicos (en particular los iones de metales de transición) tienen orbitales de valencia vacíos, pueden actuar como ácidos de Lewis (aceptores de pares de electrones). Debido a que los ligandos tienen pares de electrones no compartidos, pueden actuar como bases de Lewis (donadores de pares de electrones).

Podemos visualizar el enlace entre el ion metálico y el ligando como el resultado de compartir un par de electrones que estaba inicialmente en el ligando.

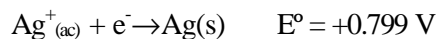


Al formar un complejo, se dice que los ligandos se *coordinan* al metal. El metal central y los ligandos unidos a él constituyen la esfera de coordinación del complejo. Al escribir la fórmula química de un compuesto de coordinación, usamos paréntesis rectangulares para separar los grupos que están dentro de la esfera de coordinación de otras partes del compuesto. Por ejemplo, la fórmula $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ representa un compuesto que contiene el catión $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y el anión SO_4^{2-} . Los cuatro ligandos NH_3 del catión complejo están unidos directamente al ion cobre(II) y se encuentran en la esfera de coordinación del cobre.

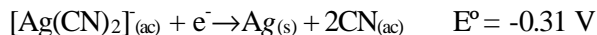
Un complejo metálico es una especie química definida con propiedades físicas y químicas características. Así pues, sus propiedades son diferentes de las del ion metálico o de los ligandos que lo constituyen. Por

ejemplo, los complejos pueden ser de un color muy distinto del de los iones metálicos y los ligandos que lo componen.

La formación de complejos también puede modificar dramáticamente otras propiedades de los iones metálicos, como su facilidad de oxidación o de reducción. Por ejemplo, el ion Ag^+ se reduce fácilmente en agua:



En cambio, el ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ no se reduce con tanta facilidad porque la coordinación con los iones CN estabiliza la plata en el estado de oxidación +1:



Desde luego, los iones metálicos hidratados son iones complejos en los cuales el ligando es agua. Así, el $\text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})}$ consiste principalmente en $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Cuando hablamos de formación de complejos en soluciones acuosas, en realidad estamos considerando reacciones en las cuales ligandos como SCN^- y CN reemplazan moléculas de agua en la esfera de coordinación del ion metálico.

Carga, número de coordinación y geometría

La carga de un complejo es la suma de las cargas del metal central y de los ligandos que lo rodean. En el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ podemos deducir la carga del complejo si reconocemos en primer término que SO_4 representa el ion sulfato y tiene por tanto una carga de 2-. Puesto que el compuesto es neutro, el ion complejo debe tener una carga de 2+, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Podemos usar entonces la carga del ion complejo para deducir el número de oxidación del cobre. Puesto que los ligandos NH_3 son neutros, el número de oxidación del cobre debe ser +2:

Ejercicio de muestra 1.1

¿Cuál es el número de oxidación del metal central en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}(\text{NO}_3)_2]$? **SOLUCIÓN** El grupo NO_3 es el anión nitrato y su carga es 1-, NO_3^- . Los ligandos NH_3 son neutros; el Cl es un ion cloruro coordinado y su carga es por tanto 1-. La suma de todas las cargas debe ser cero:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{X} & + & 5(0) & + & (-1) & + & 2(-1) & = & 0 \\ [\text{Co} & & (\text{NH}_3)_5 & & \text{Cl}] & & (\text{NO}_3)_2 & & \end{array}$$

El número de oxidación del cobalto, x, debe ser por tanto +3.

Ejercicio de práctica 1.1

¿Cuál es la carga del complejo formado por un ion platino(II) rodeado de dos moléculas de amoníaco y dos iones bromuro? **Respuesta:** cero

Ejercicio de muestra 1.2

Dado un complejo que contiene un cromo(III) unido a cuatro moléculas de agua y dos iones cloruro, escriba su fórmula.

SOLUCIÓN El metal tiene un número de oxidación de +3, el agua es neutra y el cloruro tiene una carga de -1:

$$\begin{array}{ccccccc} +3 & + & 4(0) & + & 2(-1) & = & +1 \\ \text{Cr} & & (\text{H}_2\text{O})_4 & & \text{Cl}_2 & & \end{array}$$

Por tanto, la carga del ion es 1+, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

Ejercicio de práctica 1.2

Escriba la fórmula del complejo descrito en el ejercicio de práctica 1.1 que acompaña al ejercicio de muestra 1.1 **Respuesta:** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$

El átomo del ligando que está unido directamente al metal es el átomo donador. Por ejemplo, el nitrógeno es el átomo donador en el complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$. El número de átomos donadores unidos a un metal se conoce como el número de coordinación del metal. En el $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, la plata tiene un número de coordinación de 2; en el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, el cromo tiene un número de coordinación de 6.

Algunos iones metálicos exhiben números de coordinación constantes. Por ejemplo, el número de coordinación del cromo(III) y del cobalto(III) es invariablemente 6, y el del platino(II) es siempre 4. Sin embargo, los números de coordinación de casi todos los iones metálicos varían con el ligando. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6.

El número de coordinación de un ion metálico suele estar influido por el tamaño relativo del ion metálico y de los ligandos que lo rodean. A medida que los ligandos se hacen más grandes, son menos los que se pueden coordinar con el ion metálico. Esto ayuda a explicar por qué el hierro(III) es capaz de coordinarse a seis fluoruros en el $[\text{FeF}_6]^{3-}$, pero se coordina a sólo cuatro cloruros en el $[\text{FeCl}_4]$. Los ligandos que transfieren una carga negativa considerable al metal también producen números de coordinación más bajos. Por ejemplo, se pueden coordinar seis moléculas neutras de amoníaco al níquel(II) para formar $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; en cambio, sólo se coordinan cuatro iones cianuro con carga negativa para formar $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

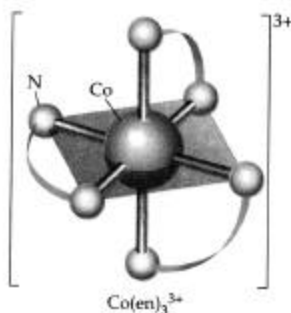
Los complejos con número de coordinación cuatro tienen dos geometrías comunes —tetraédrica y plana cuadrada—. La geometría tetraédrica es la más común de las dos, en especial entre los metales que no son de transición. La geometría plana cuadrada es característica de los iones de metales de transición con ocho electrones *d* en la capa de valencia, por ejemplo, el platino(II) y el oro(III); también se encuentra en ciertos complejos de cobre(II).

La inmensa mayoría de los complejos con 6 ligandos tienen geometría octaédrica. El octaedro se suele representar como un cuadrado plano con ligandos arriba y abajo del plano. Recuerde, no obstante, que todas las posiciones de un octaedro son geoméricamente equivalentes

2. Quelatos

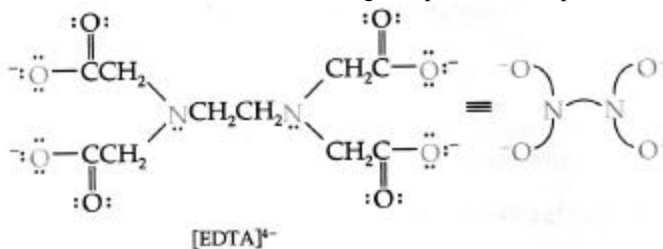
Los ligandos de los que hemos hablado hasta aquí, como el NH_3 y Cl^- , se llaman ligandos monodentados (del latín, que significa “un diente”). Estos ligandos poseen un solo átomo donador y pueden ocupar un solo sitio de una esfera de coordinación. Algunos ligandos tienen dos o más átomos donadores que se pueden coordinar simultáneamente a un ion metálico, por lo que ocupan dos o más sitios de coordinación. A éstos se les llama ligandos polidentados (ligandos “con muchos dientes”). Debido a que parecen sujetar el metal entre dos o más átomos donadores, los ligandos polidentados también se conocen como agentes quelantes (de la palabra griega chele, “garra”). Un ligando de este tipo es la etilendiamina:

Este ligando, que se abrevia “en”, tiene dos átomos de nitrógeno que tienen pares de electrones no compartidos. Estos átomos donadores están lo suficientemente alejados uno de otro como para que el ligando pueda envolver al ion metálico y los dos átomos de nitrógeno coordinarse simultáneamente con el metal en posiciones adyacentes. El ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, que contiene tres ligandos de etilendiamina en la esfera octaédrica de coordinación del cobalto(III), se muestra en la figura 2.1.



Observe que la etilendiamina se ha dibujado como dos átomos de nitrógeno conectados por una línea. La etilendiamina es un ligando bidentado (ligando con dos dientes”) que puede ocupar dos sitios de coordinación.

El ión etilendiaminotetraacetato es otro ligando polidentado importante



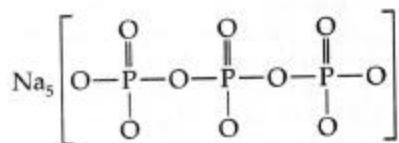
Este ion, que se abrevia EDTA^{4-} , tiene seis átomos donadores, y puede envolver un ion metálico usando los seis átomos donadores, como se muestra en la figura.

En general, los agentes quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados afines.

El hecho de que las constantes de formación para ligandos polidentados sean en general más grandes en comparación con las de los ligandos monodentados correspondientes se conoce como efecto quelato.

Los agentes quelantes se suelen emplear para impedir una o más de las reacciones ordinarias de un ion metálico sin retirarlo realmente de la solución. Por ejemplo, con frecuencia un ion metálico que interfiere con un análisis químico se puede convertir en un complejo y eliminar de esta manera su interferencia. En cierto sentido, el agente quelante oculta el ion metálico. Por esta razón, los científicos se refieren a veces a estos ligandos como agentes secuestrantes. (La palabra secuestrar significa quitar, apartar o separar.)

Los fosfatos como el tripolifosfato de sodio, que se muestra en seguida, se emplean para complejar o secuestrar iones metálicos en aguas duras para que estos iones no puedan interferir con la acción del jabón o los detergentes

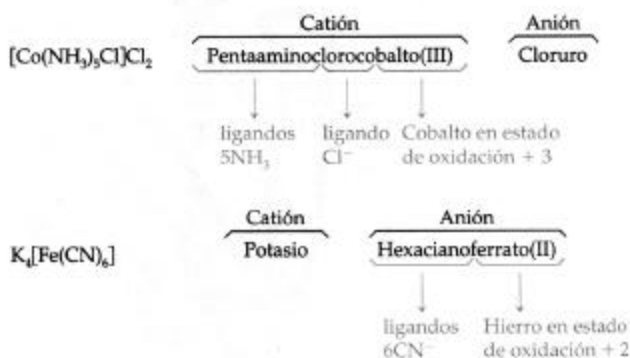


Los agentes quelantes como el EDTA se emplean en productos de consumo, entre ellos muchos alimentos preparados como aderezos para ensaladas y postres congelados, para formar complejos con iones metálicos presentes en muy pequeñas cantidades y que catalizan reacciones de descomposición.

Se usan agentes quelantes en medicina para eliminar iones metálicos como Hg^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} , que son perjudiciales para la salud. Un método para tratar el envenenamiento por plomo consiste en administrar $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$. El EDTA forma un quelato con el plomo, lo cual permite la eliminación del metal en la orina. Los agentes quelantes también son muy comunes en la naturaleza. Los musgos y líquenes secretan agentes quelantes para capturar iones metálicos de las rocas en las que habitan.

3. Nomenclatura

Cuando se descubrieron los primeros complejos y se conocían pocos de ellos, se les dio nombre de acuerdo con el químico que los preparó originalmente. Algunos de estos nombres persisten todavía; por ejemplo, el $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ se conoce como sal de Reinecke. A medida que el número de complejos conocidos crecía, los químicos comenzaron a darles nombres con base en su color. Por ejemplo, el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, cuya fórmula se escribía entonces como $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, se conocía como cloruro purpurocobáltico, por su color púrpura. Una vez que se entendieron más cabalmente las estructuras de los complejos, fue posible darles nombre de manera más sistemática. Consideremos dos ejemplos:



Las reglas de nomenclatura son las siguientes:

1. Para nombrar las sales, se da primero el nombre del anión y luego el nombre del catión. Así, en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ se nombra primero el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ y luego el Cl^- .
2. Dentro de un ion o molécula complejos, los ligandos se nombran antes que el metal. Los ligandos se enuncian en orden alfabético, independientemente de la carga del ligando. Los prefijos que indican el número de ligandos no se consideran como parte del nombre del ligando para determinar el orden alfabético. Por tanto, en el ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ designamos primero los ligandos de amoníaco, después el cloruro y luego el metal: pentaaminoclorocobalto(III). Observe, sin embargo, que al escribir la fórmula el metal se pone en primer término.
3. Los nombres de los ligandos aniónicos terminan en la letra o, en tanto que los neutros llevan ordinariamente el nombre de la molécula. En la tabla 24.1 se incluyen algunos ligandos comunes y sus nombres. Se dan nombres especiales al H_2O (acu) y al NH_3 (amino). Por ejemplo, los términos cloro y amino se emplean en el nombre del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

4. Se emplea un prefijo griego (por ejemplo, di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-) para indicar el número de cada tipo de ligando cuando hay más de uno. Por consiguiente, en el nombre del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ se usa pentaamino, que indica cinco ligandos NH_3 . Si el nombre del ligando mismo contiene un prefijo griego, como mono-, di- o tri-, el nombre del ligando se encierra entre paréntesis y se utilizan prefijos alternos (bis-, tris-, tetrakis-, pentakis- y hexakis-). Por ejemplo, el nombre del $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ es cloruro de tris(etilendiamino)cobalto(III). Si el complejo es un anión, el nombre termina en -ato. Por ejemplo, en el $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ el anión se designa como ion hexacianoferrato(II). El sufijo -ato se suele agregar a la raíz latina, como en este ejemplo.
5. El número de oxidación del metal se da entre paréntesis en números romanos, a continuación del nombre del metal. Por ejemplo, el número romano III se usa para indicar el estado de oxidación + 3 del cobalto en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

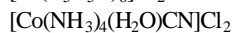
TABLA 24.1 Algunos ligandos comunes

Ligando		Nombre del ligando
Azida,	N_3^-	Azido
Bromuro,	Br	Bromo
Cloruro,	Cl^-	Cloro
Cianuro,	CN	Ciano
Hidróxido,	OH^-	Hidroxio
Carbonato,	CO_3^{2-}	Carbonato
Oxalato,	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
Amoníaco,	NH_3	Amino
Etilendiamina,	en	Etilendiamino
Piridina,	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Piridino
Agua,	H_2O	Acuo

A continuación aplicamos estas reglas a los compuestos que se enumeran aquí a la izquierda para obtener los nombres de la derecha:



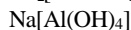
bromuro de hexapiridinóniquel(II)



cloruro de acuotetraaminoacincobalto(III)



tetraclorooxomolibdato de sodio(IV)



tetrahidroxoaluminato de sodio

En el último ejemplo el estado de oxidación del metal no se menciona en el nombre porque en los complejos el aluminio está siempre en el estado de oxidación +3.

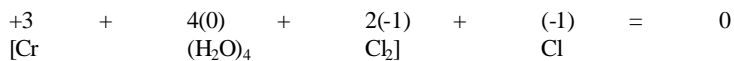
Ejercicio de muestra 3.1

Indique el nombre de los compuestos siguientes: (a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$;

(b) $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

SOLUCIÓN

(a) Comenzamos por las cuatro moléculas de agua, las cuales se indican como tetraacu. Después hay dos iones cloruro, que se indican como dicloro. El estado de oxidación del Cr es +3.



Así pues, tenemos cromo(III). Por último, el anión es cloruro. Integrando estas partes tenemos el nombre del compuesto: cloruro de tetraacuodichlorocromo(III).

(b) El complejo tiene cuatro CN^- , que indicaremos como tetraciano. El estado de oxidación del níquel es cero:



Puesto que el complejo es un anión, el metal se indica como níquelato(0). Integrando estas partes y nombrando el catión al final tenemos: tetracianoniquelato(0) de potasio.

Ejercicio de práctica 3.1

Indique el nombre de los compuestos siguientes: (a) $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]\text{NO}_3$;

(b) $(\text{NH}_4)_2[\text{CuBr}_4]$. Respuestas: (a) nitrato de triaminotribromomolibdeno(IV);

(b) tetrabromocuprato(II) de amonio

Ejercicio de muestra 3.2

Escriba la fórmula del perclorato de bis(etilendiamino)difluorocobalto(III).

SOLUCIÓN

El catión complejo contiene dos fluoruros, dos etilendiaminas y un cobalto con número de oxidación +3. Con base en estos datos, podemos determinar la carga del complejo:

El anión perclorato tiene una sola carga negativa, ClO_4^- . Por tanto, sólo se necesita uno para balancear la carga del catión complejo. La fórmula es, por consiguiente, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]\text{ClO}_4$.

Ejercicio de práctica 3.2

Escriba la fórmula del diacuodioxalatorutenato(III) de sodio. *Respuesta:* $\text{Na}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

4. Isomería

Cuando dos o más compuestos tienen la misma composición pero diferente disposición de sus átomos, los llamamos **isómeros**. La isomería —la existencia de isómeros— es un rasgo característico de los compuestos de coordinación. Aunque los isómeros están compuestos de la misma colección de átomos, difieren en una o más propiedades físicas, como color, solubilidad o velocidad de reacción con cierto reactivo. Examinaremos dos clases principales de isómeros: los isómeros estructurales (que tienen enlaces diferentes) y los estereoisómeros (que tienen los mismos enlaces pero diferente disposición espacial de los enlaces). Cada una de estas clases tiene además subclases, las cuales procederemos a analizar ahora.



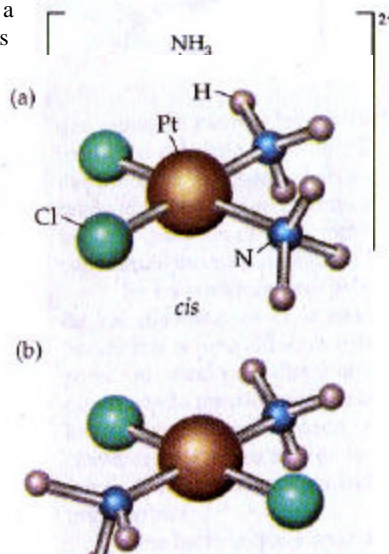
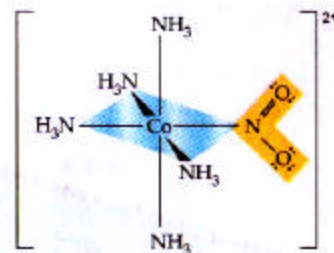
Isomería estructural

Se conocen muchos tipos diferentes de isomería estructural en la química de coordinación. La isomería de enlace es un tipo relativamente raro aunque interesante que se presenta cuando un ligando específico es capaz de coordinarse a un metal de dos maneras distintas. Por ejemplo, el ion nitrito, NO_2^- , se puede combinar a través de un átomo de nitrógeno o uno de oxígeno.

Cuando se coordina a través del átomo de nitrógeno, el ligando NO_2^- se llama *nitro*; cuando se coordina a través de un átomo de oxígeno, se le llama *nitrito* y se escribe por lo general ONO^- . Los isómeros que se muestran en la figura difieren en sus propiedades químicas y físicas. Por ejemplo, el isómero unido al N es amarillo, en tanto que el isómero unido al O es rojo. Otro ligando capaz de coordinarse a través de uno de dos átomos donadores es el tiocianato, SCN^- , cuyos átomos donadores potenciales son N y S.

Los isómeros de esfera de coordinación difieren en cuanto a los ligandos que están unidos directamente al metal, en contraposición a estar fuera de la esfera de coordinación en el retículo sólido. Por ejemplo, el $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ existe en tres formas comunes: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (de color violeta), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ (de color verde), y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (también de color verde). En los compuestos segundo y tercero, el agua ha sido desplazada de la esfera de coordinación por iones cloruro y ocupa un sitio en el retículo sólido.

Estereoisomería



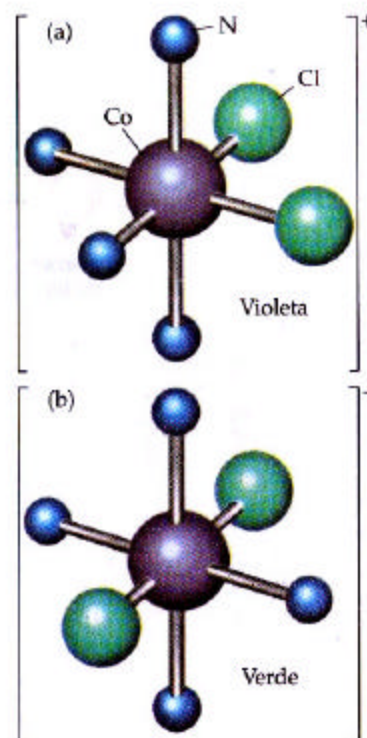
La estereoisomería es la forma más importante de isomería. Los estereoisómeros tienen los mismos enlaces químicos pero diferente disposición espacial. Por ejemplo, en el $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ los ligandos cloro pueden estar ya sea adyacentes u opuestos uno al otro, como se ilustra en la figura.

Esta forma particular de isomería, en la cual la disposición de los átomos constituyentes es diferente aunque están presentes los mismos enlaces, se llama isomería geométrica. El isómero (a), con ligandos similares en posiciones adyacentes, se conoce como el isómero *cis*. El isómero (b), con ligandos similares opuestos uno a otro, es el isómero *trans*. El isómero *cis* se emplea como agente quimioterapéutico en el tratamiento del cáncer y su nombre es *cisplatino*.

La isomería geométrica también es posible en los complejos octaédricos cuando están presentes dos o más ligandos distintos. Los isómeros *cis* y *trans* del ion tetraaminodiclorocobalto(III) se muestran en la figura.

Observe que estos dos isómeros tienen diferente color. Sus sales también manifiestan diferente solubilidad en agua. En general, los isómeros geométricos poseen propiedades físicas y químicas distintas.

Puesto que todos los vértices de un tetraedro están adyacentes unos a otros, la isomería *cis-trans* no se observa en los complejos tetraédricos.



Ejercicio de muestra 4.1

¿Cuántos isómeros geométricos existen para el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]^-$?

SOLUCIÓN

Este complejo tiene un número de coordinación de 6 y por consiguiente se puede suponer que tiene geometría octaédrica. Al igual que el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, el ion tiene cuatro ligandos de un tipo y dos de otro; por tanto, posee dos isómeros: uno con los ligandos H_2O opuestos uno al otro a través del metal (el isómero *trans*) y otro con los ligandos H_2O adyacentes (el isómero *cis*).

En general, el número de isómeros de un complejo se puede determinar haciendo una serie de dibujos de la estructura con ligandos en diferentes posiciones. Es fácil sobreestimar el número de isómeros geométricos. A veces, las orientaciones diferentes de un solo isómero se consideran incorrectamente como isómeros distintos. Por ello, no hay que olvidar que si dos estructuras se pueden hacer girar de modo que sean equivalentes, no son isómeros entre sí. El problema de identificar los isómeros se complica por la dificultad que solemos tener para visualizar moléculas tridimensionales a partir de sus representaciones bidimensionales. Es más fácil determinar el número de isómeros si estamos trabajando con modelos tridimensionales.

Ejercicio de práctica 4.1

¿Cuántos isómeros existen para el $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]^-$? Respuesta: dos

Un segundo tipo de estereoisomería es el que se conoce como isomería óptica. Los isómeros ópticos son imágenes especulares que no se pueden superponer mutuamente. Esta clase de isómeros se llaman enantiómeros. Se parecen entre sí del mismo modo que nuestra mano izquierda se parece a la derecha. Si observamos nuestra mano izquierda en un espejo, la imagen es idéntica a nuestra mano derecha. Además, las dos manos no se pueden superponer una en la otra. Un buen ejemplo de un complejo que exhibe este tipo de isomería es el ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

Así como no hay manera de torcer o dar vuelta a nuestra mano derecha para hacerla idéntica a nuestra mano izquierda, del mismo modo no hay forma de hacer girar uno de estos enantiómeros para hacerlo idéntico al otro. De las moléculas o iones que tienen enantiómeros se dice que son **quirales**. Las enzimas se cuentan entre las moléculas más quirales que se conocen. Muchas enzimas tienen iones metálicos coordinados. Sin embargo, una molécula no tiene que tener un átomo metálico para ser quiral.

Ejercicio de muestra 4.2

Diga si el *cis*- o el *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ tienen isómeros ópticos.

SOLUCIÓN

Para responder esta pregunta conviene dibujar los isómeros *cis* y *trans* del $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, y luego sus imágenes en el espejo. Observe que la imagen en el espejo del isómero *trans* es idéntica al original. En consecuencia, el *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ no tiene isómero óptico. En cambio, la imagen en el espejo del *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ no es idéntica al original. Por consiguiente, existen isómeros ópticos (enantiómeros) para este complejo.

Ejercicio de práctica 4.2

Diga si el ion complejo plano cuadrado $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{N}_3)\text{ClBr}]$ tiene isómeros ópticos. *Respuesta*: no

Casi todas las propiedades físicas y químicas de los isómeros ópticos son idénticas. Las propiedades de los dos isómeros ópticos difieren sólo si se encuentran en un ambiente quiral; es decir, uno en el cual existe un sentido de lo izquierdo y lo derecho. Por ejemplo, en presencia de una enzima quiral se puede catalizar la reacción de un isómero óptico, en tanto que el otro isómero permanecería sin reaccionar. En consecuencia, un isómero óptico puede producir un efecto fisiológico específico dentro del cuerpo, en tanto que su imagen especular produce un efecto distinto o quizá ninguno.

Los isómeros ópticos se distinguen uno de otro por su interacción con luz polarizada en un plano. Si la luz se polariza (por ejemplo, haciéndola pasar a través de una película Polaroid) las ondas de luz vibran en un solo plano. Si la luz polarizada se hace pasar a través de una solución que contiene un isómero óptico, el plano de polarización gira ya sea a la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj) o a la izquierda (en sentido contrario).

El isómero que hace girar el plano de polarización a la derecha se describe como **dextrorrotatorio** y se identifica como el isómero dextro, o *d* (del latín *dexter*, "derecha"); su imagen en el espejo hace girar el plano de polarización a la izquierda, se describe como **levorrotatorio** y se identifica como el isómero levo, o *l* (del latín *laevus*, "izquierda"). Experimentalmente se encuentra que el isómero de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ es el isómero *l* de este ion. Su imagen en el espejo es el isómero *d*. A causa de su efecto sobre la luz polarizada en un plano, se dice que las moléculas quirales son ópticamente activas.

Cuando se prepara en el laboratorio una sustancia que tiene isómeros ópticos, el ambiente químico durante la síntesis no es ordinariamente quiral. En consecuencia, se obtienen cantidades iguales de los dos isómeros; se dice que la mezcla es **racémica**. Una mezcla racémica no hace girar la luz polarizada porque los efectos rotatorios de los dos isómeros se cancelan mutuamente. Para separar los isómeros de la mezcla racémica, es necesario ponerlos en un ambiente quiral. Por ejemplo, se puede usar un isómero óptico del anión quiral tartrato, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, para separar una mezcla racémica de $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$. Si se adiciona *d*-tartrato a una mezcla racémica de $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, se precipita *d*- $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{d}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\text{Cl}$ dejando el *l*- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ en solución.

5. Color y magnetismo

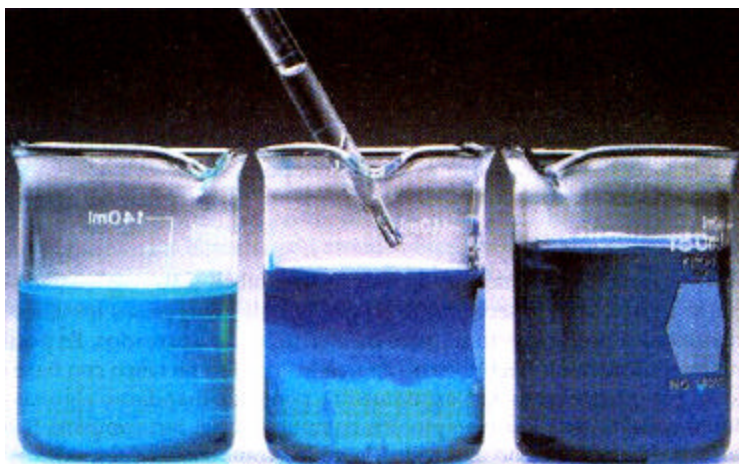
El estudio de los colores y las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición ha desempeñado un importante papel en el desarrollo de modelos modernos de los enlaces metal-ligando. Examinemos brevemente la trascendencia de estas dos propiedades para los complejos de metales de transición antes de intentar el desarrollo de un modelo de los enlaces metal-ligando.

Color

En general, el color de un complejo depende del metal específico, su estado de oxidación y los ligandos unidos al metal.

Por lo común, la presencia de una subcapa *d* parcialmente llena en el metal es necesaria para que un complejo muestre color. Casi todos los iones de metales de transición tienen una subcapa *d* parcialmente llena. Por ejemplo, tanto el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ como el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ contienen Cu^{2+} , que tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^9$. Los iones que tienen subcapas *d* totalmente vacías (como el Al^{3+} y Ti^{4+}) o subcapas *d* completamente llenas (como el Zn^{2+} , $3d^{10}$) son por lo general incoloros.

Para que un compuesto tenga color, debe absorber luz visible. La luz visible se compone de radiación electromagnética con longitudes de onda que van desde aproximadamente 400 nm hasta 700 nm. La luz blanca contiene todas las longitudes de onda de esta región visible. Esta luz se puede dispersar en un espectro de colores, cada uno de los cuales tiene una gama característica de longitudes de onda.



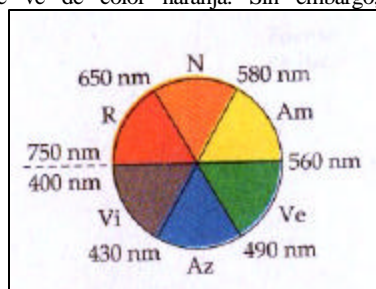
La energía de ésta o de cualquier otra radiación electromagnética es inversamente proporcional a su longitud de onda

$$E = h\nu = h(c/\lambda)$$

Un compuesto absorbe radiación visible cuando esa radiación posee la energía que se necesita para llevar un electrón de su estado de más baja energía, o estado basal, a cierto estado excitado. Por tanto, las energías específicas de la radiación que una sustancia absorbe determinan los colores que la misma exhibe.

Cuando una muestra absorbe luz visible, el color que percibimos es la suma de los colores restantes que son reflejados o transmitidos por un objeto y que llegan a nuestros ojos. Un objeto opaco refleja la luz, en tanto que uno transparente la transmite.

Si un objeto absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible, ninguna de ellas llega a nuestros ojos desde ese objeto, el cual, en consecuencia, se ve negro. Si no absorbe luz visible, el objeto es blanco o incoloro; si absorbe toda la luz excepto la naranja, el material se ve de color naranja. Sin embargo, también percibimos un color naranja cuando llega a nuestros ojos luz visible de todos los colores excepto el azul. El naranja y el azul son colores complementarios. Así pues, un objeto tiene un color específico por una de dos razones: (1) refleja o transmite luz de ese color; (2) absorbe luz del color complementario. Los colores complementarios se pueden determinar usando una rueda cromática de pintor. La rueda muestra los colores del espectro visible, del rojo al violeta. Los colores complementarios, como el naranja y el azul, aparecen como cuñas opuestas una a otra en la rueda.



Ejercicio de muestra 5.1

El ion complejo $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ absorbe luz principalmente en la región roja del espectro visible (la absorción más intensa es a 680 nm). ¿De qué color es el complejo?

SOLUCIÓN

Puesto que el complejo absorbe luz roja, su color será complementario al rojo. En la figura vemos que esto corresponde al verde.

Ejercicio de práctica 5.1

El ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tiene una banda de absorción aproximadamente a 630 nm. ¿Cuál de los colores siguientes —azul celeste, amarillo, verde o rojo intenso— es el más probable que exhibe este ion?

Respuesta: azul celeste

La cantidad de luz absorbida por una muestra en función de la longitud de onda se conoce como su espectro de absorción. El espectro de absorción en el visible de una muestra transparente se puede determinar como se muestra en la figura siguiente.



Magnetismo

Muchos complejos de metales de transición exhiben paramagnetismo simple. En este tipo de compuestos los iones metálicos individuales poseen cierto número de electrones no apareados. Es posible determinar el número de electrones no apareados por ion metálico con base en el grado de paramagnetismo. Los experimentos ponen de manifiesto algunas comparaciones interesantes. Por ejemplo, los compuestos del ion complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ carecen de electrones no apareados, pero los compuestos del ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ tienen cuatro por ion metálico. Ambos complejos contienen Co(III) con una configuración electrónica $3d^6$. Es evidente que existe una diferencia importante en cuanto a la disposición de los electrones en los orbitales metálicos en estos dos casos. Toda teoría de enlaces satisfactoria deberá poder explicar esta diferencia.

6. Teoría del campo cristalino

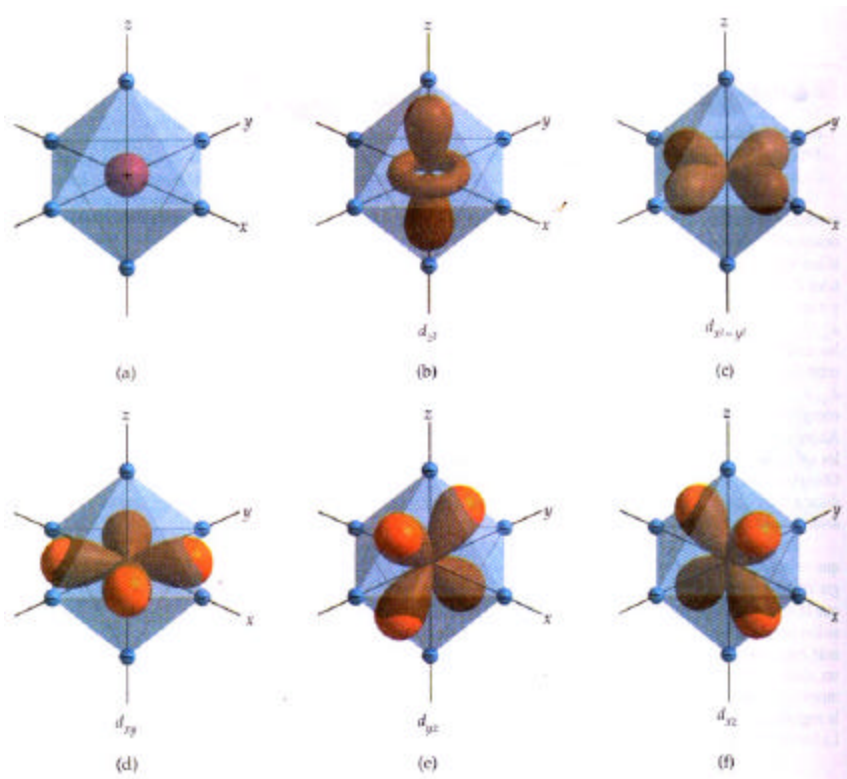
Aunque la capacidad para formar complejos es común a todos los iones metálicos, los complejos más numerosos e interesantes son los que forman los elementos de transición. Los científicos han reconocido desde hace mucho tiempo que las propiedades magnéticas y el color de los complejos de metales de transición están relacionados con la presencia de electrones d en los orbitales metálicos. Examinaremos un modelo para los enlaces en los complejos de metales de transición, llamada *teoría del campo cristalino*, que explica muchas de las propiedades que se observan en estas sustancias.

Ya hemos señalado que la capacidad de un ion metálico para atraer ligandos como el agua en torno a sí mismo se puede ver como una interacción ácido-base de Lewis.

Se puede considerar que la base (es decir, el ligando) dona un par de electrones a un orbital vacío apropiado del metal. Sin embargo, podemos suponer que gran parte de la interacción atractiva entre el ion metálico y los ligandos que lo rodean se debe a las fuerzas electrostáticas entre la carga positiva del metal y las cargas negativas de los ligandos. Si el ligando es iónico, como en el caso del Cl^- o del SCN^- , la interacción electrostática se produce entre la carga positiva del centro metálico y la carga negativa del ligando. Cuando el ligando es neutro, como en el caso del H_2O o del NH_3 , los extremos negativos de estas moléculas polares, que contienen un par de electrones no compartido, están orientados hacia el metal. En este caso la interacción atractiva es del tipo ion-dipolo. En ambos casos el resultado es el mismo; los ligandos son atraídos fuertemente hacia el centro metálico. El conjunto de ion metálico y ligandos tiene menos energía que las cargas totalmente separadas.

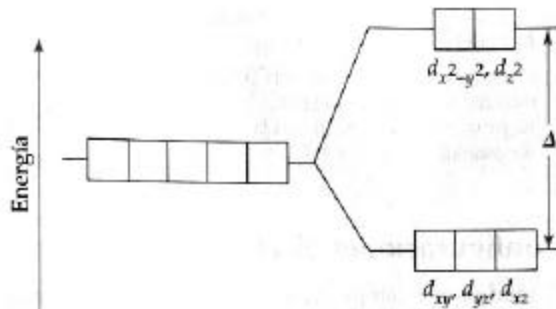
En un complejo octaédrico con número de coordinación 6 podemos imaginar que los ligandos se aproximan a lo largo de los ejes x , y y z , como se muestra en la figura.

Tomando como punto de partida la disposición física de los ligandos y el ion metálico que se muestra en esta figura, consideremos lo que sucede con la energía de los electrones de los orbitales d del metal a medida que los ligandos se aproximan al ion metálico. No olvide que los electrones d son los electrones más externos del ion metálico.



Sabemos que la energía global del ion metálico más los ligandos es más baja (más estable) cuando los ligandos son atraídos hacia el centro metálico. Al mismo tiempo, sin embargo, existe una interacción de repulsión entre los electrones más externos del metal y las cargas negativas de los ligandos. Esta interacción se conoce como campo cristalino. El campo cristalino causa que la energía de los electrones d del ion metálico aumente. Sin embargo, no todos los orbitales d del ion metálico se comportan de la misma manera bajo la influencia del campo cristalino.

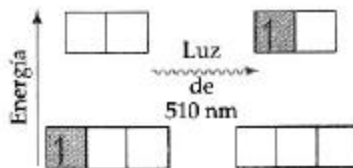
Un rasgo característico es el hecho de que los orbitales d del ion metálico no tienen todos la misma energía. Para entender la razón, debemos considerar la forma de los orbitales d así como la orientación de sus lóbulos en relación con los ligandos. En el ion metálico aislado, los cinco orbitales d tienen la misma energía. Sin embargo, los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ tienen lóbulos orientados a lo largo de los ejes x , y y z que apuntan hacia los ligandos que se aproximan, en tanto que los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} tienen lóbulos orientados entre los ejes a lo largo de los cuales los ligandos se aproximan. Por consiguiente, los electrones de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} experimentan repulsiones más fuertes que los de los orbitales d_{xy} y d_{yz} . En consecuencia se produce una separación o desdoblamiento de energía entre los tres orbitales d de más baja energía y los dos de más alta energía. Ahora concentraremos nuestra atención en este desdoblamiento de la energía de los orbitales d por efecto del campo cristalino, representado en la siguiente figura.



Observe que la diferencia de energía entre los dos conjuntos de orbitales d está indicada como Δ . (La diferencia de energía, Δ , se describe a veces como la energía de desdoblamiento de campo cristalino.)

Examinemos ahora cómo el modelo del campo cristalino explica los colores que se observan en los complejos de metales de transición. La diferencia de energía entre los orbitales d , representada por Δ es del mismo orden de magnitud que la energía de un fotón de luz visible. Por tanto, un complejo de metal

de transición puede absorber luz visible, la cual excita a un electrón de los orbitales *d* de más baja energía hacia los de más alta energía. El ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ proporciona un ejemplo sencillo porque el titanio(III) tiene sólo un electrón *3d*. El $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tiene un solo máximo de absorción en la región visible del espectro. Este máximo corresponde a 510 nm (235 kJ/mol). La luz de esta longitud de onda causa que el electrón *d* pase del conjunto de orbitales *d* de más baja energía al conjunto de más alta energía. La absorción de radiación de 510 nm que produce esta transición hace que las sustancias que contienen el ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sean de color púrpura.



La magnitud de la diferencia de energía, Δ y en consecuencia el color de un complejo dependen tanto del metal como de los ligandos que lo rodean. Por ejemplo, el $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es de color violeta claro, el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es violeta y el $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es amarillo. Los ligandos se pueden ordenar según su capacidad para aumentar la diferencia de energía, Δ . La que sigue es una lista abreviada de ligandos comunes dispuestos en orden de Δ creciente:



Esta lista se conoce como serie espectroquímica.

Los ligandos que están en el extremo inferior de la serie espectroquímica se denominan ligandos de campo débil; los del extremo alto se conocen como ligandos de campo fuerte. La figura siguiente muestra de manera esquemática lo que sucede al desdoblamiento de campo cristalino cuando se cambia el ligando en una serie de complejos de cromo(III).

(Éste es un buen punto para recordar que cuando un metal de transición se ioniza, los electrones de valencia *s* se extraen en primer término. Por tanto, la configuración electrónica externa del cromo es $[\text{Ar}]3d^54s^1$; la del Cr^{3+} es $[\text{Ar}]3d^3$.) Observe que a medida que aumenta el campo que ejercen los seis ligandos circundantes, también aumenta el desdoblamiento de los orbitales *d* del metal. Puesto que el espectro de absorción está relacionado con esta separación de energía, estos complejos son de distintos colores.

Ejercicio de muestra 6.1

Indique cuál de los complejos siguientes de Ti^{3+} exhibe la absorción de longitud de onda más corta en el espectro visible: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Ti}(\text{en})_3]^{3+}$; $[\text{TiCl}_6]^{3-}$.

SOLUCIÓN

La longitud de onda de la absorción está determinada por la magnitud del desdoblamiento entre las energías de los orbitales *d* de los ligandos circundantes. Cuanto mayor sea el desdoblamiento, más corta será la longitud de onda de la absorción que corresponde a la transición del electrón del orbital de más baja energía al de más alta energía. El desdoblamiento será mayor para la etilendiamina, "en", el ligando que está más arriba en la serie espectroquímica. Por tanto, el complejo que muestra la absorción de longitud de onda más corta es $[\text{Ti}(\text{en})_3]^{3+}$.

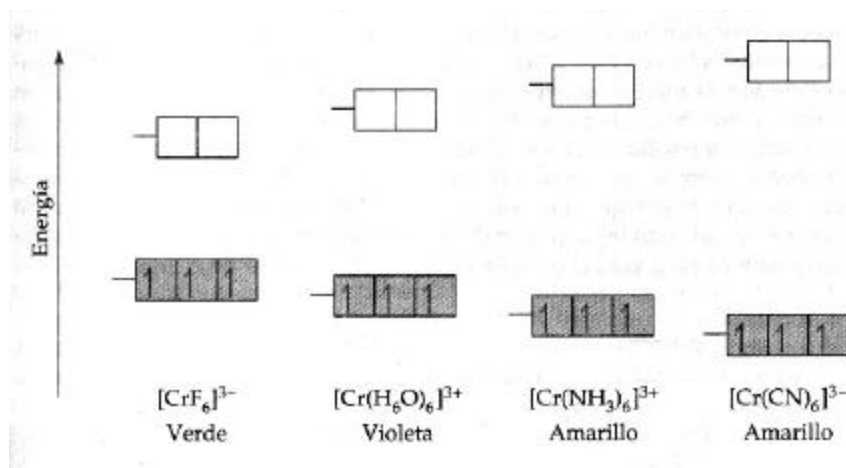
Ejercicio de práctica 6.1

El espectro de absorción del $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{3-}$ muestra una banda que ocupa una posición intermedia entre las del $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ y del $[\text{TiF}_6]^{3-}$. ¿Qué puede usted concluir acerca del lugar que ocupa el NCS^- en la serie espectroquímica?

Respuesta: Está entre el Cl^- y el F^- ; esto es, $\text{Cl}^- < \text{NCS}^- < \text{F}^-$.

Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos

El modelo del campo cristalino también nos ayuda a entender las propiedades magnéticas y algunas propiedades químicas importantes de los iones de metales de transición. Con base en nuestra explicación previa de la estructura electrónica de los átomos, esperamos que los electrones ocupen siempre primero los orbitales desocupados de más baja energía y que ocupen un conjunto de orbitales degenerados uno a la vez con sus espines paralelos (regla de Hund). Por tanto, si tenemos uno, dos o tres electrones por añadir a los orbitales *d* de un ion complejo octaédrico, los electrones ocuparán el conjunto de orbitales de más baja energía, con sus espines paralelos, como se muestra en la figura siguiente.



Cuando intentamos incorporar un cuarto electrón surge un problema. Si el electrón se adiciona al orbital de más baja energía, se obtiene una ganancia de energía de magnitud Δ , en comparación con la colocación del electrón en el orbital de más alta energía. Sin embargo, se paga un precio por hacerlo, porque ahora el electrón debe quedar apareado con el electrón que ya ocupa el orbital.

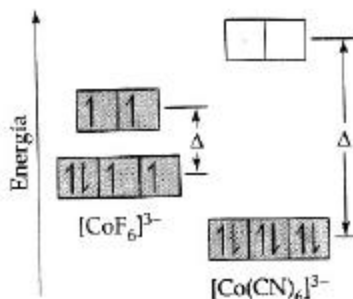
La energía que se requiere para hacer esto, en comparación con su colocación en otro orbital con espín paralelo, se conoce como energía de apareamiento de espines. La energía de apareamiento de espines tiene su origen en la mayor repulsión electrostática de los dos electrones que comparten un orbital en comparación con dos que están en orbitales distintos.

Los ligandos que rodean el ion metálico, así como la carga del ion, suelen desempeñar papeles importantes en cuanto a determinar cuál de las dos disposiciones electrónicas se produce. Considere los iones $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. En ambos casos los ligandos tienen una carga de -1 . Sin embargo, el ion F, que está en el extremo inferior de la serie espectroquímica, es un ligando de campo débil. El ion CN, en el extremo alto de la serie espectroquímica, es un ligando de campo fuerte y produce una diferencia de energía más grande que el ion F.

Un conteo de electrones en el cobalto(III) nos dice que tenemos seis electrones por colocar en los orbitales 3d. Imaginemos que adicionamos estos electrones uno por uno a los orbitales d del ion CoF_6^{3-} . Los primeros tres ocupan los orbitales de más baja energía con espines paralelos. El cuarto electrón podría ocupar un orbital de más baja energía apareándose con uno de los que ya están presentes. Esto daría por resultado una ganancia de energía de Δ en comparación con su colocación en uno de los orbitales de más alta energía. Sin embargo, esto costaría una cantidad de energía igual a la energía de apareamiento de espines. Puesto que el F es un ligando de campo débil, Δ es pequeña y la disposición más estable es aquella en la cual el electrón se coloca en el orbital de energía mayor.

De manera similar, el quinto electrón que agregamos ocupa un orbital de más alta energía. Con todos los orbitales ocupados por al menos un electrón, el sexto se debe aparear y ocupa un orbital de más baja energía. En el caso del complejo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, el desdoblamiento de campo cristalino es mucho mayor. La energía de apareamiento de espines es menor que Δ , de modo que los electrones se aparean en los orbitales de más baja energía.

El complejo $[\text{CoF}_6]^{3-}$ se describe como un complejo de espín alto; es decir, los electrones están dispuestos de manera que puedan permanecer no apareados hasta donde sea posible. Por otra parte, el ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ se describe como un complejo de espín bajo. Estas dos disposiciones electrónicas distintas se pueden distinguir fácilmente si se miden las propiedades magnéticas del complejo, como ya se ha descrito. El espectro de absorción también muestra rasgos característicos que indican la disposición de los electrones.



Ejercicio de muestra 6.2

Prediga el número de electrones no apareados en los complejos de espín alto y espín bajo de número de coordinación 6 del Fe^{3+} .

SOLUCIÓN

El ion Fe^{3+} posee cinco electrones $3d$. En un complejo de espín alto, todos ellos no están apareados. En un complejo de espín bajo, los electrones están confinados al conjunto de orbitales d de más baja energía, con el resultado de que hay un electrón no apareado.

Ejercicio de práctica 6.2

¿Para cuáles configuraciones de electrones d existe la posibilidad de distinguir entre disposiciones de espín alto y espín bajo en complejos octaédricos?

Respuesta: d^4 , d^5 , d^6 , d^7

Complejos tetraédricos y planos cuadrados

Hasta este punto, hemos considerado el modelo del campo cristalino sólo para complejos de geometría octaédrica. Cuando sólo existen cuatro ligandos en torno al metal, la geometría es tetraédrica excepto en el caso especial de iones metálicos con configuración electrónica d^8 , los cuales se analizarán en breve. El desdoblamiento de campo cristalino de los orbitales d metálicos en los complejos tetraédricos difiere del que se produce en los complejos octaédricos. Cuatro ligandos equivalentes pueden interactuar con un ion metálico central de manera más efectiva aproximándose a lo largo de los vértices de un tetraedro. Sucede —y esto no es fácil de explicar en unas cuantas frases— que el desdoblamiento de los orbitales d del metal en un cristal tetraédrico es precisamente el opuesto al que se produce en el caso octaédrico. Es decir, tres de los orbitales d metálicos tienen mayor energía que los otros dos. Dado que hay sólo cuatro ligandos en vez de seis, como en el caso octaédrico, el desdoblamiento del campo cristalino es mucho menor para los complejos tetraédricos. Los cálculos muestran que para el mismo ion metálico e igual conjunto de ligandos, el desdoblamiento del campo cristalino para un complejo tetraédrico equivale a sólo cuatro novenos del correspondiente al complejo octaédrico. Por esta razón, todos los complejos tetraédricos son de espín alto; el campo cristalino nunca es lo suficientemente grande para superar las energías de apareamiento de espines.

Los complejos planos cuadrados, en los cuales hay cuatro ligandos dispuestos en torno al ion metálico en un plano, representan una forma geométrica común. Podemos imaginar que el complejo plano cuadrado se forma al quitar dos ligandos en el eje vertical z del complejo octaédrico. Cuando esto sucede, los cuatro ligandos que están en el plano son atraídos más cerca del centro.

Los complejos planos cuadrados son característicos de los iones metálicos con una configuración electrónica d^8 . Estos complejos son casi siempre de espín bajo; es decir, los ocho electrones d están apareados en cuanto a espín y forman un complejo diamagnético. Esta clase de disposición electrónica es particularmente común entre los iones de los metales más pesados, como Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ir^+ y Au^{3+} .

Ejercicio de muestra 6.3

Los complejos de níquel(II) de número de coordinación cuatro exhiben geometrías tanto plana cuadrada como tetraédrica. Los complejos tetraédricos, como el $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, son paramagnéticos; los planos cuadrados, como el $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, son diamagnéticos. Muestre en cada caso la manera como los electrones d del níquel ocupan los orbitales d en un diagrama apropiado de desdoblamiento de campo cristalino.

SOLUCIÓN

La configuración electrónica del níquel(II) es $[\text{Ar}]3d^8$. La distribución de los electrones d en las dos geometrías es la siguiente:

Ejercicio de práctica 6.3

¿Cuántos electrones no apareados predice usted para el ion tetraédrico $[\text{CoCl}_4]^{2-}$? Respuesta: tres

Hemos visto que el modelo del campo cristalino proporciona una base para explicar muchas características de los complejos de metales de transición. De hecho, este modelo se puede emplear para explicar muchas observaciones además de las que hemos analizado. No obstante, muchos indicios muestran que los enlaces entre los iones de metales de transición y los ligandos deben tener cierto carácter covalente. La teoría de orbitales moleculares también se puede usar para describir los enlaces de los complejos. Sin embargo, la aplicación de la teoría de orbitales moleculares a los compuestos de

coordinación queda fuera del alcance de nuestra exposición. El modelo del campo cristalino, aunque no es totalmente exacto en todos los detalles, proporciona una descripción adecuada y útil.

Resumen

Sección 1

Los **compuestos de coordinación** o **complejos** contienen iones metálicos unidos a varios aniones o moléculas circundantes conocidos como **ligandos**. El ion metálico y sus ligandos constituyen la **esfera de coordinación** del complejo. El átomo del ligando que se une al ion metálico es el **átomo donador**. El número de átomos donadores unidos al ion metálico es el **número de coordinación** del ion metálico. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6; las geometrías de coordinación más comunes son la tetraédrica, la plana cuadrada y la octaédrica.

Sección 2

Los ligandos que ocupan un solo sitio en una esfera de coordinación se llaman **ligandos monodentados**. Si un ligando tiene varios átomos donadores capaces de coordinarse simultáneamente al ion metálico, se trata de un **ligando polidentado** y también se le describe como un **agente quelante**. Dos ejemplos comunes son la etilendiamina (en), que es un **ligando bidentado**, y el ion etilendiaminotetraacetato (EDTA⁴⁻), que tiene seis átomos donadores potenciales. En general, los agentes quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados afines, una observación que se conoce como **efecto quelato**. Muchas moléculas de importancia biológica, como las **porfirinas**, son complejos de agentes quelantes. Un grupo afín de pigmentos vegetales conocidos como **clorofilas** es importante en la fotosíntesis, el proceso por el cual las plantas verdes utilizan energía solar para convertir CO₂ y H₂O en carbohidratos.

Sección 3

Los compuestos de coordinación se designan empleando un conjunto de reglas sistemáticas de nomenclatura: (1) Los aniones se nombran antes que los cationes. (2) En un complejo los ligandos se enumeran alfabéticamente antes de dar el nombre del metal. (3) Los nombres de los ligandos aniónicos terminan en la letra o. (4) Se usan prefijos griegos (di, tri, etc.) para indicar el número de ligandos de cada clase cuando hay más de una. (5) Si el complejo es un anión, su nombre termina en -ata. (6) El número de oxidación del metal se indica entre paréntesis e n números romanos después del nombre del metal.

Sección 4

Los **isómeros** son compuestos con la misma composición pero diferente disposición de átomos y por tanto propiedades distintas. Los **isómeros estructurales** son isómeros que difieren en la disposición de los enlaces de los ligandos. Una forma sencilla de isomería estructural, conocida como **isomería de enlace**, se presenta cuando un ligando es capaz de coordinarse a un metal a través de uno u otro de dos átomos donadores. Los **isómeros de esfera** de coordinación contienen diferentes ligandos en la esfera de coordinación.

Los **estereoisómeros** son isómeros con la misma disposición de enlaces pero con diferente disposición espacial de los ligandos. Las formas más comunes de estereoisomería son la **isomería geométrica** y la **isomería óptica**. Los isómeros geométricos difieren uno de otros en cuanto a la ubicación relativa de los átomos donadores en la esfera de coordinación; los más comunes son los isómeros cis-trans. Los isómeros ópticos son imágenes especulares mutuas que no se pueden superponer. Los isómeros geométricos difieren entre sí en sus propiedades químicas y físicas; en cambio, los isómeros ópticos o **enantiómeros** difieren sólo en presencia de un ambiente quiral. Los isómeros ópticos se pueden distinguir uno de otro por su interacción con la luz polarizada en un plano; las soluciones de un isómero hacen girar el plano de polarización a la derecha (**dextrorrotatorio**) y las soluciones de su imagen en el espejo hacen girar el plano a la izquierda (**levorrotatorio**). Se dice que las moléculas **quirales** son **ópticamente activas**. Una mezcla 50-50 de dos isómeros ópticos no hace girar la luz polarizada en un plano y se dice que es **racémica**.

Sección 5

El estudio del color y las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición ha desempeñado un importante papel en la formulación de teorías de enlace para estos compuestos. Una sustancia tiene un color específico porque (1) refleja o transmite luz de ese color o (2) absorbe luz del **color complementario**. La cantidad de luz que absorbe una muestra en función de la longitud de onda se conoce como su **espectro de absorción**. La luz absorbida suministra la energía para excitar los electrones hacia estados de más alta energía.

Es posible determinar el número de electrones no apareados en un complejo con base en el grado de paramagnetismo. Los compuestos que carecen de electrones no apareados son diamagnéticos.

Sección 6

La **teoría del campo cristalino** explica satisfactoriamente muchas propiedades de los compuestos de coordinación, entre ellas su color y su magnetismo. En este modelo la interacción entre el ion metálico y

el ligando se considera que es electrostática. Los ligandos producen un campo eléctrico que causa un desdoblamiento de la energía de los orbitales d del metal. La **serie espectroquímica** enumera los ligandos en orden de su capacidad para desdoblar la energía de los orbitales d en los complejos octaédricos.

Los ligandos de campo fuerte crean un desdoblamiento de la energía de los orbitales d suficientemente grande para superar la **energía de apareamiento de espines**. En este caso, los electrones d se aparean de preferencia en los orbitales de más baja energía para producir un **complejo de espín bajo**. Cuando los ligandos ejercen un campo cristalino débil, el desdoblamiento de los orbitales d es pequeño. Los electrones ocupan entonces orbitales d de más alta energía en vez de aparearse en el conjunto de más baja energía y producen un **complejo de espín alto**.

El modelo del campo cristalino también es aplicable a los complejos tetraédricos y planos cuadrados. Sin embargo, el ordenamiento de las energías de los orbitales d en estos complejos es diferente del de los complejos octaédricos.

Ejercicios

- Indique el número de coordinación en tomo al metal y el número de oxidación del metal en cada uno de los complejos siguientes:
 - $\text{Na}_2[\text{CdCl}_4]$
 - $\text{K}_2[\text{MoOCl}_4]$
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
 - $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
 - $\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
 - $[\text{Zn}(\text{en})_2]\text{Br}_2$
- Indique el número de coordinación en tomo al metal y el número de oxidación del metal en cada uno de los complejos siguientes:
 - $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_4]$
 - $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$
 - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$
 - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
 - $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2]$
 - $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]\text{NO}_3$
- Dibuje la estructura de cada uno de los complejos siguientes:
 - $[\text{AlCl}_4]$
 - $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
 - $[\text{PtCl}_4(\text{en})]$
 - $\text{trans}-[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$
- Dibuje la estructura de cada uno de los complejos siguientes:
 - $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
 - $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$
 - $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$
 - $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}(\text{Br})]$
- Proporcione el nombre de cada uno de los complejos citados en los ejercicios 3 y 4.
- Proporcione el nombre de cada uno de los complejos siguientes:
 - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$
 - $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
 - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$
 - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
 - $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]\text{Cl}$
 - $[\text{Pd}(\text{en})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]_2$
- Escriba la fórmula de cada uno de los compuestos siguientes, sin olvidar el uso de paréntesis cuadrados para indicar la esfera de coordinación:
 - nitrate de hexaaminocromo(III)
 - sulfato de hexaaminocarbonatocobalto(III)
 - bromuro de diclorobis(etilendiamino)platino(IV)
 - diacuatetabromovanadato(III) de potasio
 - Tetrayodomercurato(II) de bis(etilendiamino)cinc(II)
- Escriba la fórmula de cada uno de los compuestos siguientes, sin olvidar el uso de paréntesis cuadrados para indicar la esfera de coordinación:
 - sulfato de pentaacuobromomanganeso(III)
 - nitrate de tris(bipiridilo)rutenio(II)
 - perclorato de diclorobis(orto-fenantrolino)herro(III)
 - tetrabromo(etilendiamino)cobaltato(III) de sodio
 - tris(oxalato)cromato(III) de hexaaminoníquel(II)

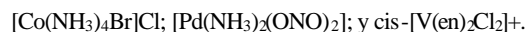
9. Los ligandos polidentados pueden variar en cuanto al número de posiciones de coordinación que ocupan. En cada uno de los siguientes complejos, identifique el ligando polidentado presente e indique el número probable de posiciones de coordinación que ocupa:

- | | |
|---|---|
| a. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{o-fen})]\text{Cl}_3$ | c. $[\text{Cr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ |
| b. $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}$ | d. $[\text{Zn}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ |

10. Indique el número de coordinación probable del metal en cada uno de los complejos siguientes:

- | | |
|--|--|
| a. $[\text{Cd}(\text{en})_2]\text{Br}_2$ | c. $\text{Na}[\text{Co}(\text{o-fen})\text{Cl}_4]$ |
| b. $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$ | d. $[\text{Ce}(\text{EDTA})]$ |

11. Ya sea escribiendo fórmulas o dibujando estructuras relacionadas con cualquiera de los complejos siguientes, ilustre (a) la isomería geométrica; (b) la isomería de enlace; (c) la isomería óptica; (d) la isomería de esfera de coordinación. Los complejos son:



12. Isomería

- Dibuje los dos isómeros de enlace del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{2+}$.
- Dibuje los dos isómeros geométricos del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^{2+}$.
- Se pueden preparar dos compuestos de fórmula $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ClBr}$. Use fórmulas estructurales para mostrar en qué difieren uno de otro. ¿Qué clase de isomería ilustra esto?

13. Dibuje los isómeros cis y trans del ion $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$. ¿Cuál de estos isómeros geométricos es quiral? Dibuje los dos enantiómeros.