



Universidad Nacional Autónoma  
de México

Facultad de Estudios Superiores  
CUAUTITLAN



**Estudio bibliográfico de la química de compuestos  
de coordinación, aplicada a los complejos de  
los metales de transición.**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**Q U I M I C O**  
**P R E S E N T A I**  
**FRANCISCO JAVIER VELAZQUEZ MUÑOZ**

**ASESOR: Q. OFELIA VEGA VAZQUEZ**

Cuautitlán Izcalli, Edó. de Méx.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
 FACULTAD DE ESTUDIOS  
 SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de  
 Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES  
 DIRECTOR DE LA FEB-CUAUTITLAN  
 P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
 Jefe del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA: Estudio bibliográfico de la química de compuestos de coordinación, aplicada a los complejos de los metales de transición.

que presenta el pasante: Francisco Javier Velásquez Muñoz con número de cuenta: 261023-0 para obtener el TITULO de: Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 3 de Abril de 1996 .

PRESIDENTE	C. Elia G. León Ariza	
VOCAL	I. G. Jorge Martínez Peniche	
SECRETARIO	C. Ofelia Vega Vázquez	
PRIMER SUPLENTE	C. Victoria Hernández Príncipe	
SEGUNDO SUPLENTE	C. F. B. María Sor les Galicia	

## **AGRADECIMIENTOS**

**A la Q. Ofelia Vega Vázquez por su amistad y asesoría en este trabajo.**

**A mis padres, Celia Muñoz de Velázquez y Antonio Velázquez Jasso  
por su apoyo constante en mi formación.**

**A Jecsabel López Eslava por su valiosa colaboración.**

Dedicado a:

Mis padres

Mis hermanos

Mis sobrinos

Mis sobrinas

## INDICE

	pág.
Introducción	5
Objetivos	6
1.- Antecedentes	7
2.- Nomenclatura	10
3.- Teorías de enlace	12
3.1 Teoría de enlace valencia (TEV)	12
3.2 Teoría del campo cristalino (TAC)	15
3.2.1 Color	19
3.2.2 Limitaciones del TCC	22
3.3 Teoría del orbital molecular (TOM)	23
3.4 Propiedades de los compuestos de coordinación	28
3.4.1 Espectros	29
3.4.2 Espectros de transferencia de carga	30
3.4.3 Espectros de transición d-d	30
3.4.4 Propiedades magnéticas	38
4.- Número de coordinación	41
4.1 Coordinación dos	43
4.2 Coordinación tres	45
4.3 Coordinación cuatro	46
4.4 Coordinación cinco	48
4.5 Coordinación seis	55
4.5.1 Distorsiones tetragonales en la simetría octaédrica	56
4.6 Coordinación ocho	61
4.6.1 Distorsiones en el número de coordinación ocho	62
5.- Isomería	65
5.1 Isomería geométrica	65
5.2 Isomería óptica	67
5.3 Isomería estructural	69
5.4 Isomería de enlace	73
6.- Cinética y termodinámica en los mecanismos de reacción de compuestos de coordinación de los metales de transición	77
6.1 Factores que determinan la estabilidad en los compuestos de coordinación	77

6.2	Velocidad de una reacción	79
6.3	Ley que rige la velocidad de una reacción	80
6.4	Teoría de las colisiones	83
6.5	Complejos inertes lábiles	86
6.6	Reacciones redox	89
6.7	Reacciones de transferencia electrónica de esfera externa	90
6.8	Reacciones cruzadas	92
6.9	Reacciones de transferencia electrónica de esfera interna	94
6.9.1	Reordenación del complejo precursor y transferencia	95
6.9.2	Escisión del complejo sucesor	96
6.10	Transferencia de electrones	96
6.11	Reacciones de sustitución	97
6.11.1	Mecanismo general de las reacciones de sustitución en complejos cuadrados	98
6.11.2	Comprobación de la ley de velocidad	99
6.11.3	Factores que afectan la reactividad de los complejos	100
6.12	Reacciones de sustitución en los complejos octaédricos	102
6.12.1	Sustitución de agua coordinada	103
6.12.2	Mecanismos de sustitución de agua	104
6.12.3	Efectos de la ocupación orbital sobre las reacciones de sustitución de los complejos octaédricos	107
7.-	La química inorgánica en los sistemas biológicos de los metales de transición	110
7.1	Enzimas	122
7.2	Fijación de nitrógeno	124
7.3	Elementos esenciales y microelementos en los sistemas biológicos	127
8.-	Anexo	128
9.-	Conclusiones	129
10.-	Bibliografía	130

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos en los cuales el átomo central o grupo de átomos centrales están rodeados por aniones o moléculas neutras denominadas *ligandos* se conocen como *compuestos de coordinación*. En los compuestos de coordinación, el grupo central actúa como ácido de Lewis, los ligandos son donadores de pares de electrones y actúan como bases de Lewis.

No existe una línea divisoria clara entre los compuestos covalentes, los compuestos de coordinación y los compuestos iónicos. La única justificación para clasificar una entidad química como de coordinación es que su comportamiento puede predecirse en forma conveniente si se considera una especie catiónica central  $M^{n+}$  rodeada por ligandos  $L_1, L_2, \dots$  (los ligandos pueden ser iguales o diferentes) la carga en el complejo resultante se determina por la suma algebraica de las cargas del ion central y de los ligandos unidos a él.

La rama de la química en la cual se estudian las propiedades de estos compuestos es la *Química de Coordinación*. La química de coordinación aplicada a los metales de transición ha sido desarrollada ampliamente en las últimas décadas, no solamente ha tenido un resurgimiento en los estudios experimentales, sino también ha habido un renovado interés en ella para dilucidar la estructura y los enlaces en los complejos. Aunque se han hecho muchos progresos, ningún trabajo ha igualado al de Alfred Werner de la década de 1890, quien desarrolló la idea de la esfera de coordinación para explicar la actividad química, la conductividad eléctrica y la isomería en los compuestos de coordinación. Werner logró explicar de una mejor manera el comportamiento de los compuestos de coordinación respecto al químico danés S. M. Jørgenson, el cual consideraba que este tipo de compuestos están formados por el encadenamiento de ligandos.

Los complejos están jugando papeles cada vez más importantes en la industria, algunos son agentes anticorrosivos, agentes para el tratamiento de tierras de cultivo y principios activos en medicamentos, que atestiguan ciertamente su importancia en la vida contemporánea. Los complejos biológicamente importantes, tales como la clorofila, la hemoglobina y la vitamina B12 requieren de un estudio fundamental de los principios de la química de coordinación para entender su funcionamiento. (5, 36).

## OBJETIVOS

- Realizar un estudio bibliográfico de la química de los metales de transición en los compuestos de coordinación.
- Proporcionar una fuente de información sobre los metales de transición en los compuestos de coordinación como una bibliografía de apoyo a la asignatura de Química Inorgánica II del plan de estudios de la carrera de Química

## 1.- ANTECEDENTES

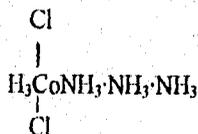
La química de coordinación, aplicada a los metales de transición, tiene sus raíces en los trabajos de Werner.

Werner tenía profundas bases fenomenológicas, es decir, se basaba en un número asombroso de observaciones resultadas de la experimentación, también soportó las constantes refutaciones de su adversario Jørgensen, a largo plazo la teoría de Werner resultó beneficiada por los persistentes ataques de Jørgensen y por la necesidad de establecer pruebas experimentales irrefutables en todos sus detalles.

En la segunda mitad del siglo XIX los químicos enfrentaron un dilema vital que puede ejemplificarse haciendo referencia a un caso sencillo, se creía que los átomos se combinaban en proporciones simples o en múltiplos sencillos de esas proporciones, de acuerdo con las leyes de Dalton, además, parecía que los átomos presentaban un número limitado de valencias (1 ó 2 para los elementos del grupo principal), sin embargo, cada vez era más evidente que había muchas inquietantes excepciones a esas reglas, por ejemplo, aunque se sabía que el cobalto mostraba sólo dos valencias comunes, en sus compuestos binarios (2 y 3), el compuesto cloruro de cobalto mostraba una notable tendencia a combinarse con otras moléculas como el amoníaco para generar productos de estequiometría constantes en los cuales era difícil asignar una valencia racional a los átomos constituyentes; así, con el amoníaco, el cloruro de cobalto daba una serie de compuestos  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_n$ , donde  $n = 1-6$ , una explicación inicial de este comportamiento se basaba en la razonable suposición de que el nitrógeno puede mostrar una valencia de 4 (como en el cloruro de amonio) y que las moléculas de amoníaco formaban cadenas como:



y así sucesivamente. Esta hipótesis también daba cabida a la observación de que el compuesto donde  $n=4$  existía en dos formas diferentes con propiedades bastante distintas, así se propuso otra estructura con la misma estequiometría, pero con una conectividad diferente de la antes mostrada, por ejemplo:



Con base en este modelo se esperaría un tercer isómero, pero nadie tuvo éxito en producirlo, esto no resultaba fatal para el modelo porque una evidencia negativa de esta clase podía explicarse fácilmente suponiendo que el compuesto faltante era inestable respecto a otras formas, por un tiempo la atractiva sencillez de esta explicación, llamada teoría de la concatenación de la coordinación, la convirtió en la ortodoxia prevaleciente, sin embargo, a medida que Werner acumulaba más y más compuestos no sólo quedó convencido de que dicha teoría era incorrecta, sino que también diseñó pruebas que demostraban inequívocamente que él estaba en lo correcto; además, creó y sometió a comprobaciones un modelo nuevo que ha soportado la prueba del tiempo hasta el día de hoy incluyendo la corroboración por determinaciones de la estructura cristalográfica que tuvo lugar muchos años después de la formulación de la teoría de Werner (13).

La primera hipótesis clave que Werner propuso y que luego estableció por medios experimentales, más allá de cualquier duda, fue que además de las valencias comunes los átomos pueden mostrar una tendencia secundaria a combinarse, a la cual llamó *coordinación*; así, un átomo está rodeado por un número constante de átomos o grupos, este número, el número de coordinación, puede ser diferente de la valencia convencional del átomo. El número de coordinación más común es seis, aunque desde los tiempos de Werner ya se reconocía la coordinación de cuatro grupos, la prueba de la hexacoordinación fue proporcionada por Werner en una serie de experimentos clásicos, en los cuales empleó la nueva teoría de la conductancia iónica<sup>1</sup> para determinar el número total de iones en cada compuesto, al combinar los registros conductimétricos con pruebas químicas, con la precipitación de los iones cloruro con  $\text{AgNO}_3$ , Werner concluyó que el cobalto siempre se asocia con seis grupos, es decir; tiene un número de coordinación de seis (13).

El segundo concepto teórico principal que estableció Werner con un elegante experimento fue el de la geometría fija. Esta idea ya se había establecido en la química orgánica al demostrar Van'tHoff y LeBel que los compuestos tetraédricos de carbono poseían actividad óptica, Werner aplicó el mismo principio a los compuestos de coordinación, y reconoció que podían volverse asimétricos si se empleaban grupos que ocupasen dos posiciones de coordinación al mismo tiempo; en lenguaje moderno tales grupos se llaman bidentados, el nombre moderno de un grupo coordinado es *ligando*: un grupo que ha sido "amarrado". El primer compuesto aislado por Werner fue el

<sup>1</sup> Conductancia iónica: Capacidad de un ion para conducir corriente eléctrica.

ligando bidentado etilendiamina y así el carácter iónico del complejo hizo fácil su resolución en forma de sal de tartrato (13).

Los oponentes a las ideas de Werner se negaron a aceptar las conclusiones que él dedujo de este experimento, prefiriendo creer que la actividad óptica era, de cierta forma, una función de la parte orgánica del compuesto y que no se relacionaba con la geometría de la esfera de coordinación del  $\text{Co}(\text{III})$ . Uno de los logros supremos de Werner fue el rebatimiento de esta oposición al sintetizar y determinar con éxito el complejo enteramente inorgánico.

## 2.- NOMENCLATURA

Un importante aspecto del lenguaje de la química de coordinación es la aplicación de un sistema de nomenclatura sistemática, dada la enorme variedad de compuestos que se conocen, es inevitable que una sistematización de la nomenclatura presente idiosincrasias que resultan difíciles de recordar. Unas cuantas reglas simples permiten abordar un gran número de casos, estas reglas son:

1. Se nombran primero los aniones y después los cationes.
2. Dentro del complejo de coordinación, los ligandos se nombran antes que el metal.
3. La carga sobre el complejo, si es un ion, se da entre paréntesis a continuación del nombre del metal; si la carga es negativa, se añade la terminación "ato" al nombre del metal. ( convenio de Ewing-Basset).
4. Los ligandos se nombran en orden alfabético.
5. A los ligandos aniónicos se les da la terminación "o". Los ligandos neutros reciben sus nombres habituales como especies neutras, excepciones importantes son  $\text{NH}_3$ , amino;  $\text{H}_2\text{O}$ , aquo;  $\text{CO}$ , carbonilo;  $\text{NO}$ , nitrosilo.
6. Para indicar el número de veces que aparece un ligando simple se utiliza un prefijo tal como di, tri, tetra, penta, o hexa; cuando el ligando es complicado, su nombre se da entre paréntesis con un prefijo tal como bis, tris o tetraquis.
7. A los ligandos puentes se le antepone el prefijo  $\mu$ .

Probablemente la parte más difícil de la nomenclatura de los complejos metálicos se presenta para los ligandos orgánicos. Rara vez se aplican los nombres de la IUPAC; más bien la práctica es usar nombres vulgares, que se aprenden mejor mediante ejemplos y a través del uso, un ejemplo de ello es el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

Respecto al punto número 3, existe una alternativa que se viene usando desde hace tiempo, llamado el sistema de Stock para indicar la carga. Consiste en especificar el estado de oxidación que presenta para el ion central, mediante un número romano entre paréntesis y a continuación del nombre del metal.

La carga del metal se define de la siguiente manera:

carga del metal = carga del ion complejo - cargas de los ligandos

Sin embargo, en algunas ocasiones este método conduce a grandes ambigüedades (particularmente en aquellos casos en que se coordina con el

átomo central un ligando fácilmente oxidable o reducible), por otra parte, el método de Ewing-Basset, usado para especificar la carga del ion complejo es experimentalmente riguroso, libre de los convenios arbitrarios para contar los electrones y por esto se consideras preferible (55, 47, 48, 52).

En la tabla 2.1 se muestran algunos ejemplos que ilustran la aplicación de las anteriores reglas (18, 45).

Fórmula	Nombre
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ion diamino plata I
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	Bromuro de hexaaminocobalto (III)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$	Nitrato de terta-acuo-diclorocromo (III)
$[\text{Co}(\text{en})_2](\text{SO}_4)_3$	Sulfato de etilendiaminocobalto (III)
$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ONO})_2]\text{I}_2$	Diacuodiyododinitropaladio (IV)
$[\text{Cu}(\text{AcAc})_2]$	Bis(acetilcetonato) de cobre (II)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$	Carbonilpentacianoferrato (II) de potasio
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NO})_2]$	Dinitrosiltetratiocianatocromato (III) de amonio
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	Bis(ciclopentadinilo)hierro (II)

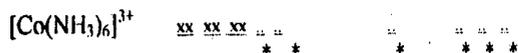
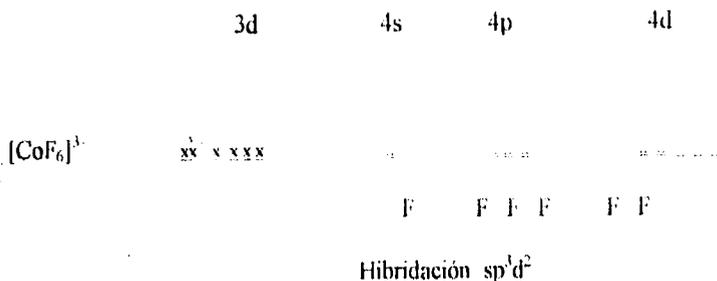
Tabla 2.1 Aplicación de las reglas de nomenclatura

### 3.- TEORIAS DE ENLACE

Para describir la naturaleza del enlace en los complejos metálicos se emplean comúnmente tres teorías: 1) La teoría de los enlaces de valencia (TEV), 2) la teoría electrostática del campo cristalino (TCC), y 3) la teoría de los orbitales moleculares (TOM). A continuación se describen estas tres teorías:

#### 3.1.- Teoría del enlace de valencia.

La teoría de los enlaces de valencia fue desarrollada por Linus Pauling, esta teoría se considera a los ligandos como donadores de pares de electrones por lo cual el metal debe tener orbitales de baja energía disponibles para aceptar estos pares de electrones; los orbitales apropiados en el metal (s, p, d,) se hibridizan entonces para proveer los nuevos orbitales híbridos, que son dirigidos hacia sitios de ligandos, de acuerdo con los requerimientos de simetría de los complejos. En estructuras octaédricas, la hibridación  $d^2 sp^3$  ocurre usualmente, y los orbitales d que se usan entonces son los  $dz^2$  y  $dx^2-y^2$ . Estos orbitales híbridos se superponen entonces a los orbitales ligandos adecuados, para formar enlaces coordinados covalentes; el par de electrones es entonces donado por el ligando. El concepto de superposición orbital efectiva máxima, como un criterio de fuerza de enlace, es un principio básico de la teoría de la valencia de enlace, de los varios tipos de combinaciones de los orbitales híbridos que pueden surgir, los más importantes son los asociados con las coordinaciones 4 y 6, para ilustrar lo anterior haremos referencia a los siguientes dos complejos:  $[CoF_6]^{3-}$  y  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , el primer complejo contiene cuatro electrones no apareados mientras que en el segundo todos los electrones están apareados. Cada uno de los grupos ligandos funcionan como base de Lewis contribuyendo con un par de electrones para formar un enlace coordinado. Los siguientes figura representa las estructuras electrónicas de estos iones tales como resultan al aplicar la teoría de los enlaces de valencia (5).



\*  $\text{NH}_3$ , x electrones del metal, . electrones del ligando

Hibridación  $d^2sp^3$

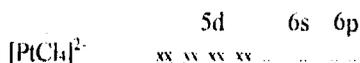
Se observa que para el  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  los orbitales d que se emplean pertenecen al mismo nivel principal de energía que los orbitales s y p. Un complejo del tipo  $nsnp^3nd^2$  se llama complejo orbital externo porque usa orbitales d exteriores, por otra parte, el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  emplea orbitales de un nivel principal de energía menor que el de los s y p; un complejo de esta clase, que es  $(n-1)d^2nsnp^3$ , se llama complejo orbital interno porque usa orbitales d *interiores* (5).

Algunos de los metales de transición, particularmente los de la configuración electrónica  $d^8$  o  $d^9$ , adoptan número de coordinación cuatro en sus complejos y exhiben ya sea geometría tetraédrica o plana cuadrada. Los complejos cuadrados son usualmente del tipo de espín bajo, en tanto que los complejos tetraédricos son de espín alto<sup>2</sup>.

La mayoría de los complejos de Pd(II) y Pt(II), ambos con configuración  $d^8$ , son planos cuadrados y, al mismo tiempo, diamagnéticos, un ejemplo es el tetracloroplatinato(II),  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ .

<sup>2</sup> Espín bajo: Aquellos complejos que no poseen electrones no apareados y por lo tanto presentan diamagnetismo.

Espín alto: Complejos que poseen electrones desapareados, por lo cual presentan paramagnetismo.



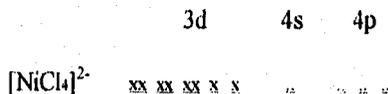
Hibridación  $dsp^2$

en donde  $\times$  es el electrón del Pt (II) y  $\cdot$  es el electrón del Cl

Algunos ejemplos de complejos cuadrados planos son los siguientes:  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Ag}(\text{py})_2]^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , donde  $\text{py} =$  piridina

La configuración  $d^9$ , exhibida por el Cu(II) y Ag(II), presenta un problema que es difícil de explicar por la teoría de enlace valencia.

Algunos de los complejos de Ni(II) exhiben geometrías tetraédrica antes que plana cuadrada, un ejemplo es el  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , que es paramagnético, teniendo dos electrones no apareados. Tiene la estructura enlace valencia siguiente:



Hibridación  $sp^3$   
(tetraedro)

en donde  $\times$  es el electrón del Ni(II) y  $\cdot$  es el electrón de Cl (18).

Aún cuando la TEV es sencilla, indica las propiedades estructurales de algunos complejos presenta serias limitaciones, como las siguientes:

1. No es capaz de predecir si un complejo tetracoordinado será tetraédrico o cuadrangular plano.
2. La TEV no predice ninguna distorsión en los complejos simétricos, siendo que todos los complejos de cobre (II) y de titanio (II) son distorsionados.
3. La TEV otorga confianza indebida a la evidencia de susceptibilidad magnética, pero no predice el comportamiento magnético más allá de especificar el número de electrones no apareados.

4. La TEV no intenta explicar los espectros (color) de los complejos.
5. La TEV no proporciona ninguna información detallada acerca de las propiedades magnéticas de los complejos. En particular, no es capaz de explicar el paramagnetismo que manifiestan los complejos (36, 18, 53, 41).

### 3.2 Teoría del campo del cristal.

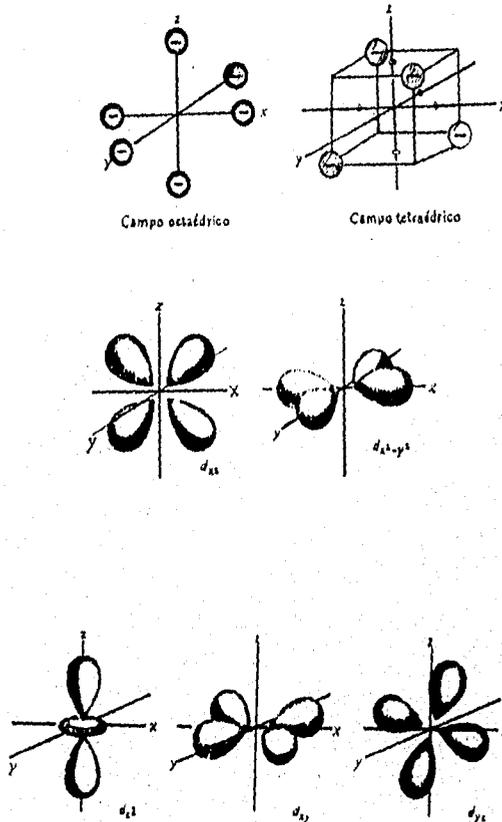


figura 3.2.1 Orientación de los orbitales "d" con respecto a los campos octaédricos y tetraédricos

El aspecto más destacado de la teoría del campo del cristal es que supone que todos los enlaces entre el átomo de metal central y los ligandos es totalmente iónico. Cuando se dice que el enlace es iónico en el complejo de metal, se quiere decir que el ion complejo está compuesto de un ion metálico central rodeado de iones negativos, o por los extremos negativos de las moléculas polares siendo tratadas todas como si fueran puntos de carga en el espacio, es la interacción de los orbitales  $d$  sobre el metal, con los varios campos eléctricos de los diferentes ligandos, el que produce el efecto del campo del cristal.

Para comprender la teoría del campo del cristal es preciso tener una imagen clara de la orientación en el espacio de los orbitales  $d$ , porque es la interacción de los orbitales  $d$  de un metal de transición con los grupos ligandos que lo rodean lo que produce los efectos del campo cristalino. (figura 3.2.1) (19).

Para algún ion metálico aislado, no existe diferencia de energía en los cinco orbitales " $d$ ", esto es, son degenerados, sin embargo, esta degeneración se destruye, a medida que los ligandos se aproximan al ion metálico central.

Considerando la formación del complejo octaédrico  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  a partir de un ion de  $\text{Fe}(\text{III})$  aislado (un caso  $d^5$ ) y de moléculas de agua, a medida que las seis moléculas de agua se aproximan al  $\text{Fe}(\text{III})$ , los extremos negativos de los dipolos de agua serán repelidos por los electrones " $d$ ", si se considera que las seis moléculas de agua, disponiéndose octaédricamente cerca del ion metálico, se localizan en los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de un sistema de coordenadas cartesiano, entonces los orbitales  $dz^2$ - $y^2$  y  $dz^2$  se indican comúnmente con el símbolo  $e_g$ , en tanto los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  se les conoce con el símbolo  $t_{2g}$ , en otras palabras, la degeneración original del orbital " $d$ " es dividida en dos partes por la influencia del campo eléctrico de los ligandos. Los orbitales  $e_g$ , doblemente degenerados, deben aumentar en energía exactamente como los orbitales  $t_{2g}$ , triplemente degenerados, disminuyan su energía, la diferencia en energía entre los dos tipos de orbitales se mide frecuentemente en términos de un parámetro  $Dq$ , y arbitrariamente se establece la magnitud de la división en  $10 Dq$  (términos equivalentes para  $Dq$  son  $\Delta_0$  y  $\Delta E$ ), así, si tomamos como cero de energía para el efecto del campo del cristal a la energía del caso hipotético que no implica división, el nivel de energía de cada uno de los dos orbitales  $e_g$  sería  $6 Dq$  por encima del cero de energía, en tanto que el nivel de energía en cada uno de los tres orbitales  $t_{2g}$  sería de  $4 Dq$  por debajo del cero de energía, cada electrón en los orbitales  $t_{2g}$  estabilizan el sistema por  $-4 Dq$  y cada electrón en los orbitales  $e_g$  aumentan la energía en  $6 Dq$ , así, en el Hierro

(III), los cinco orbitales ocuparán los cinco orbitales "d" igualmente, los tres electrones  $t_{2g}$  estabilizarán el sistema en  $-12 Dq$ , en tanto que el llenado de los orbitales  $e_g$  por los dos electrones restantes mestabilizarían al sistema por  $+12 Dq$ , esto es lo que ocurre en el  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Por otra parte, si los dos electrones en el nivel "d" llenan preferencialmente los orbitales  $t_{2g}$  que se encuentran más abajo, se obtiene una ganancia en estabilidad, esto es lo que ocurre con el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Las diferencia en el cubrimiento de los orbitales "d" en los dos complejos se puede atribuir a la mayor división en el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , ocasionado por el campo eléctrico mucho más fuerte impuesto por los iones cianuro. Esta ganancia en estabilidad se conoce como estabilización del campo cristalino (EECC). Un valor de  $-4Dq$  es asignado a cada electrón en el orbital  $t_{2g}$  y un valor de  $+6 Dq$  se asigna a cada electrón de un orbital  $e_g$ , la suma algebraica de los dos valores totales es el EECC (3).

Para los iones  $d^1$ ,  $d^2$ , y  $d^3$  en un campo octaédrico, los electrones ocupan los orbitales  $t_{2g}$  separadamente, las energías de estabilización del campo cristalino serán  $-0.4 \Delta$ ,  $-0.8 \Delta$  y  $-1.4 \Delta$ , respectivamente. Para un ion  $d^4$  en un campo octaédrico hay dos posibilidades: un estado de espín alto y un estado de espín bajo, en el estado de espín bajo, los cuatro electrones ocupan los orbitales  $t_{2g}$  y uno de estos orbitales debe contener un par electrónico (19).

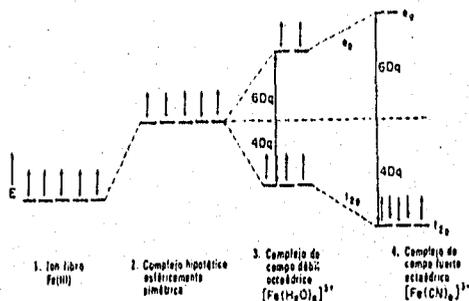


figura 3.2.2 Energías de los orbitales "d"

Hemos considerado la separación que el campo cristalino produce en complejos octaédricos, vamos a considerar ahora complejos con otra geometría. Es conveniente comenzar por la separación que el campo cristalino produce en un complejo octaédrico y considerar como varía la separación con un cambio en la geometría. Para pasar de un octaedro regular a una estructura plana cuadrangular, bastará con eliminar del octaedro dos grupos ligandos *trans* cualesquiera, generalmente se elige el plano *xy* como plano del cuadrado, lo cual significa que los grupos *trans* eliminados son los del eje *z*, si en cambio se imagina que los grupos ligandos es *trans* del eje *z* se alejan de tal manera que la distancia metal-ligando resulte sólo ligeramente superior a la de los cuatro grupos ligandos del plano *xy*, resulta una estructura tetragonal, esto permite que los grupos ligandos del plano *xy* se aproximen más al ion central. En consecuencia, los orbitales *d* del plano *xy* experimentan una mayor repulsión por parte de los grupos ligandos que la que sufrirían en la estructura octaédrica. Se encuentra entonces un aumento de energía en los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ , al mismo tiempo, los orbitales *d* que son paralelos al eje *z* o los que están en los planos *xz* y *zy* experimentan una repulsión menor por parte de los grupos ligandos porque estos se encuentran ahora un poco más alejados en la dirección del eje *z*. El resultado es una apreciable disminución de la energía del orbital  $d_z^2$  y un leve descenso de la energía de los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , con respecto a la distribución octaédrica.

El mismo esquema de separación de niveles o desdoblamiento se encuentra si se estudia una estructura piramidal de base cuadrangular, en la cual existe un grupo ligando sobre el eje *z* y los otros cuatro, conjuntamente con el átomo central, están ubicados en el plano *xy*. El alejamiento completo de los dos grupos ligandos del eje *z* para dar una configuración cuadrangular plana está acompañado, en este caso, por un aumento de la energía de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ , así como una disminución de la energía de los orbitales  $d_z^2$ ,  $d_{xy}$  y  $d_{yz}$ .

Resulta más difícil visualizar la separación causada por el campo cristalino en orbitales *d* de una estructura tetraédrica. Comencemos por imaginar un tetraedro colocado en el interior de un cubo, los cuatro vértices del tetraedro coinciden con los cuatro vértices del cubo, si ahora orientamos los ejes *x*, *y* y *z* en forma tal que pasen por el centro del cubo y se proyecten a través de los centros de sus cuatro caras, podemos comenzar a ver la posición de los cuatro grupos ligandos con respecto a los orbitales *d* del átomo central; los orbitales *d* que son paralelos a los ejes cartesianos están más alejados de los cuatro grupos ligandos que los orbitales situados entre los ejes, por lo tanto,

los orbitales  $e_g$  son los orbitales  $d$  de baja energía en complejos tetraédricos; los orbitales  $t_{2g}$  poseen energías relativamente mayores. Se ha observado que la separación energética entre los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$ , ð por el campo cristalino es solamente un medio de  $\Delta_o$ , en este caso, en consecuencia, los efectos del campo cristalino favorecen la formación de complejos octaédricos frente a complejos tetraédricos.

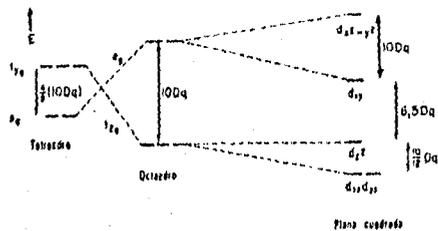


figura 3.2.3 Energías relativas de los orbitales "d" de un ion metálico en complejos con diferente geometría

### 3.2.1 Color

El mayor éxito de la TCC fue la interpretación de los colores de los compuestos de los metales de transición, característica que los distingue de la mayoría de los compuestos de los elementos representativos. El color de una sustancia se debe a la absorción de luz de longitudes de onda específicas de un haz de luz blanca, nuestros ojos son sensibles a dichas longitudes de onda y

pueden diferenciarlas muy bien, la luz transmitida o reflejada será resultante de los colores no absorbidos, como lo muestra la siguiente figura:

Color emitido	verde	azul	violeta	rojo	anaranjado	amarillo
Color absorbido	rojo	anaranjado	amarillo	verde	azul	violeta
	Longitud de onda absorbida ( $\text{Å}$ )					

figura 3.2.4 Relación entre el color y la longitud de onda de la luz absorbida

En el caso más simple, cuando un ion complejo absorbe luz, un electrón de uno de los orbitales ( $t_{2g}$ ) de energía más baja se excita a uno de los orbitales ( $e_g$ ) de energía más alta. La energía correspondiente a la frecuencia de luz absorbida es igual a  $\Delta$ . Por ejemplo, el ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  absorbe luz de una longitud de onda de alrededor de  $5000 \text{ Å}$ , esta absorción se debe a la excitación de un sólo electrón  $d$  en el  $\text{Ti}(\text{III})$  del conjunto de orbitales  $t_{2g}$  al  $e_g$ , como lo muestran las siguientes figuras:

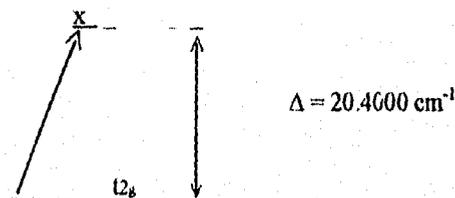


figura 3.2.5 Transición del electrón "d" en el  $\text{Ti}(\text{III})$

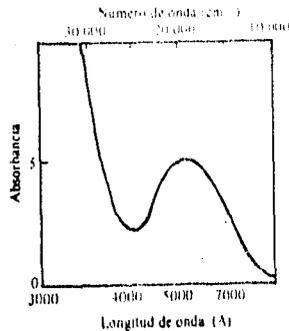


figura 3.2.6 Espectros de absorción del  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

En función de números de onda, esta transición corresponde a un valor de  $\Delta$  igual a  $20.400\text{ cm}^{-1}$ . En el caso del  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ , la absorción en la región de 5000 a 6000 Å<sup>o</sup> corresponde a la remoción de los componentes verde y amarillo de la luz blanca y el color resultante es púrpura (19).

En la siguiente tabla se comparan los colores de los nitratos de los metales de transición con los de los elementos representativos (2).

Ion metálico representativo	Color de su disolución acuosa	Ion metálico de transición	Color de su disolución acuosa
$Na^+$	incoloro	$Cr^{3+}$	azul oscuro
$Ca^{2+}$	incoloro	$Mn^{2+}$	rosa pálido
$Mg^{2+}$	incoloro	$Fe^{2+}$	verde pálido
$Al^{3+}$	incoloro	$Fe^{3+}$	violeta
$Sn^{+2}$	incoloro	$Co^{+2}$	rosa
$Sn^{+4}$	incoloro	$Ni^{+2}$	verde
$Pb^{+2}$	incoloro	$Cu^{+2}$	azul

Tabla 3.2.1 Comparación de los colores de las disoluciones acuosas de nitratos de metales representativos típicos con nitratos de metales de transición típicos

La intensidad y el brillo del color de los iones de los metales de transición pueden ser incorporados en los sitios tetraédricos de sólidos de compuestos patrón. El Mn (V) puede ser estabilizado en una coordinación tetraoxo o sustitución isomorfa en compuestos fosfato e inducir un color azul o verde, a través de los rayos X se ha investigado la estructura del Mn (V), específicamente en el complejo  $Ba_3(MnO_4)_2Cl$ , tal estructura puede ser cristalizada en la apatita, la estabilidad del Mn (V) es dependiente, en gran medida, de la presencia de cationes considerando sus propiedades, la mezcla de cristales  $A_3(PO_4)_2(MnO_4)_2X$ , donde  $X = Cl, OH, F$ , pueden ser sintetizados sobre el rango de valores estequiométricos, con variación de color azul brillante a baja concentración de Mn (V) pasando a azul turquesa y verde oscuro. Los compuestos con  $Sr^{2+}$  y  $Ca^{+2}$  son únicamente estables en cierto rango estequiométrico y son azules cuando se adicionan a bajas concentraciones.

Los EPR de cristales de Mn (V) en epodiosito y apatita y el espectro electrónico de varios compuestos oxo de Mn (V) y Mn (VI) habían proporcionado varias expectativas: (1) la simetría de coordinación del Mn y la estructura electrónica del estado, (2) correlación entre la estructura y composición de las rejillas patrón del espectro electrónico, así como la composición de Mn y la variación del color y los cambios de banda en el espectro electrónico, (3) criterio para distinguir entre Mn (V) y Mn (VI) (31, 14, 41, 42).

### 3.2.2 Limitaciones de TCC

El modelo de la TCC encuentra dificultades ante algunas propiedades importantes en los complejos, principalmente:

1. La serie espectroquímica: En virtud de las interacciones electrostáticas, los ligandos aniónicos deberían inducir desdoblamientos máximos en el campo, sin embargo, en realidad sucede lo inverso; así, los halogenuros se encuentran al inicio de la serie espectroquímica, así mismo, la base fuerte  $OH^-$  produce un campo que es más débil que el que presenta el agua (que no tiene carga y posee un mayor tamaño), los ligandos que están al final de la serie (CO) poseen un momento dipolar muy bajo (0.112 D) y una electronegatividad muy baja de los átomos, de esta forma, la descripción de que las cargas negativas producen un desdoblamiento en los orbitales "d"

debido a la interacción con los electrones negativamente cargados de los iones metálicos no es correcta.

2. Las repulsiones interelectrostáticas tal y como se manifiestan por los espectros de los complejos son menores que las que están presentes en los iones libres, esto se atribuye al aumento efectivo en el tamaño de los orbitales que alojan a los electrones "d" a través de la combinación de los orbitales del ion metálico y de los ligandos, lo que produce que exista un mayor espacio para que los electrones se muevan lo que al mismo tiempo incrementa la inestabilidad de los complejos.
3. Las funciones de onda radiales de los orbitales "d" y de los ligandos deben dar lugar a algún traslape a las distancias internucleares que se presentan en los complejos. Los ligandos no son cargas puntuales, sino que también tiene sus propios orbitales.
4. Los electrones "d" no apareados del ion metálico en los fluoro-complejos causan desplazamientos químicos en los espectros de RMN para los átomos de flúor, lo cual indica que aún los complejos más iónicos muestran cierta mezcla de los ligandos y los orbitales "d" del metal con electrones no apareados.
5. La TCC no explica el enlace  $\pi$  en los complejos
6. No explica los espectros de transferencia de carga ni las intensidades de las bandas de absorción (36).

### 3.3 Teoría de los orbitales moleculares

Esta teoría incluye el carácter iónico y covalente de los enlaces químicos, a pesar de no mencionarlos específicamente; la teoría del orbital molecular (TOM) discute la distribución electrónica en las moléculas en forma muy similar a como se discute la distribución electrónica en los átomos cuando se emplea la teoría atómica moderna, para empezar se determina la posición de los núcleos atómicos, luego se definen orbitales alrededor de estos núcleos, estos orbitales moleculares (OM) determinan la región del espacio donde será más probable hallar un electrón de un orbital dado; en vez de estar localizados alrededor de un átomo, los orbitales moleculares se extienden a una parte o a toda la molécula.

Como resulta muy difícil calcular los OM a partir de principios básicos, la aproximación habitual consiste en el empleo del método de la *combinación lineal de orbitales atómicos* (CLOA). Parece razonable admitir que los OM de una molécula deben parecerse a los orbitales atómicos (OA) de los átomos que componen la molécula, la forma de los OM se puede deducir aproximadamente a partir de la forma conocida de los orbitales atómicos.

Un OM puede resultar de la suma de las partes de los OA que se superponen, el OM que resulta de la suma de dos orbitales incluye la región del espacio situada entre ambos núcleos; se le llama OM *ligando* y es de menor energía que cualquiera de los dos OA que le dieron origen. El OM que resulta de la diferencia entre las partes de los OA que se superponen, no incluye la región del espacio entre los núcleos, posee mayor energía que los OA que le dieron origen y se les llama OM *antiligando*, si se considera que los electrones que se encuentran entre dos núcleos reciben una influencia atractiva de ambos y que los electrones en OM antiligando están sometidos a influencias de un sólo núcleo, se puede comprender la diferencia de energía que existe entre los electrones ligados y antiligandos.

La combinación de orbitales atómicos  $s$  produce OM  $\sigma$ , una combinación de orbitales atómicos  $p$  puede originar OM  $\sigma$  o  $\pi$ . En un orbital molecular  $\pi$  hay un plano que pasa a través de ambos núcleos, en el cual es nula la probabilidad de encontrar un electrón, los electrones pertenecientes a OM  $\pi$  pueden situarse exclusivamente por encima o por debajo del eje de enlace.

La diferencia de energía entre los OA y los OM ligados depende del grado de superposición de los OA en la molécula. Un gran recubrimiento significa una diferencia grande y por lo tanto enlaces *fuertes*; un recubrimiento pequeño produce sólo una pequeña diferencia de energía y en este caso la molécula tendrá una energía sólo ligeramente inferior a la de los átomos separados.

Si suponemos una molécula AB, para dicha molécula existe un número infinito de OM de mayor energía de la misma forma que para los átomos A y B existe un número infinito de OA de energía superior, pero los orbitales moleculares que interesan son los de baja energía, porque en ellos se encuentran los electrones. Si se trata de dos átomos diferentes, es de esperarse que las energías de sus OA sean también diferentes (los orbitales  $1s$  de A y B poseen diferentes energías), los OA de menor energía serán los de los elementos más electronegativos. La diferencia de energía entre los OA de los elementos es una medida de carácter iónico del enlace, en el  $H_2$  los orbitales  $1s$  de los átomos H poseen la misma energía, por lo tanto el enlace no tiene carácter iónico.

Cuanto mayor es la diferencia entre las energías de los dos OA que se combinan para dar un OM, tanto mayor es el carácter iónico del enlace que resulta. En la molécula AB, el OM  $\sigma_1$  posee una energía próxima a la del OA 1s de B, esto significa que se parece más al OA 1s de B que al OA 1s de A, si A y B contribuyen con un electrón cada uno al OM  $\sigma_1$  se produce una transferencia de energía de A a B porque  $\sigma_1$  se parece más a B que a A. Los valores de  $\delta$  y  $\epsilon$ , que se muestran en la siguiente figura, constituyen otra característica de interés, porque dependen de la magnitud del recubrimiento entre los OA de A y de B y constituyen una medida del carácter covalente del enlace. Si a se esto significa que los orbitales 1s de A y de B no alcanzan a penetrar suficientemente en el espacio para superponerse apreciablemente, mientras que los orbitales 2s pueden interaccionar más favorablemente porque se alejan más de los núcleos. La cantidad de energía liberada en la formación del enlace A-B depende del número y de las energías de los electrones que A y B contribuyen a la molécula. (5)

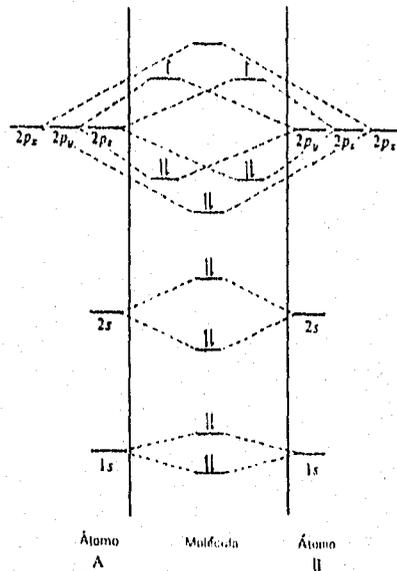


figura 3.3.1 Diagrama de OM para una molécula AB

Los diagramas de los niveles de energía de los OM de los complejos metálicos son mucho más complicados que los que corresponden a moléculas diatómicas simples. En el diagrama de OM correspondiente al  $[\text{CoF}_6]^{4-}$ , que se muestra a continuación encontramos algunas características familiares, a la izquierda se observan los OA 3d, 4s, y 4p del  $\text{Co}^{2+}$ , los OA de energía más altas o más bajas ofrecen menos interés; como hay seis grupos ligandos, la parte derecha del diagrama tiene un aspecto que difiere del de los diagramas comunes, se ha dibujado un sólo nivel de energía, que corresponde al de los orbitales de los grupos ligandos usados en el enlace  $\sigma$ , como los seis grupos ligandos son iguales, éste nivel de energía representa la energía de un orbital de cada uno de los seis grupos ligandos.

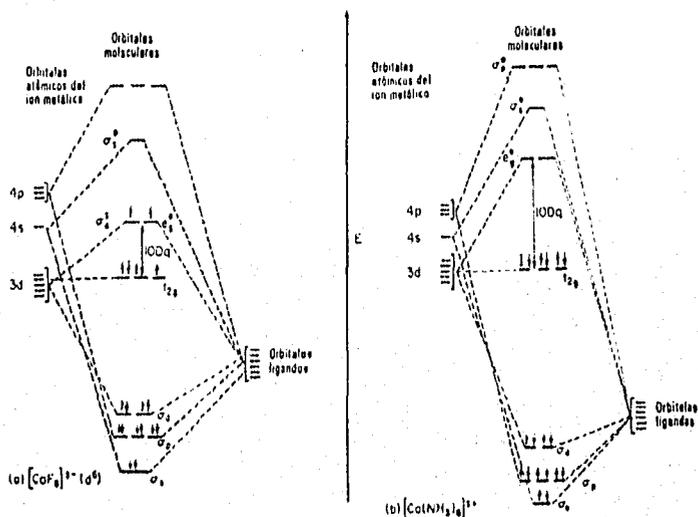


figura 3.3.2 Diagramas de OM para el  $\text{CoF}_6^{4-}$  y para el  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  de espín bajo

Los orbitales de los grupos ligandos son en general de energía menor que los orbitales metálicos y, en consecuencia, los enlaces poseen algún carácter iónico. Esto significa que los OM ligandos se parecen más a los orbitales de los grupos ligandos que a los orbitales metálicos y al situarse electrones en estos OM se transfiere carga electrónica del metal a los grupos ligandos. Dos orbitales  $d$ , los  $4s$  y los tres orbitales  $4p$  están orientados en la dirección de los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , donde además se encuentran los grupos ligandos, por lo tanto, los orbitales se superponen con los OA de los grupos ligandos y se forman seis OM ligandos y seis OMS (1),  $\sigma p$  (3)  $\sigma d$  (2),  $\sigma s^*$  (2),  $\sigma p^*$  (1) y  $\sigma d^*$  (3).

Cuando los electrones del  $\text{Co(III)}$  y los de los grupos ligandos se colocan en los OM del complejo, se llenan los seis OM ligandos, los electrones sobrantes se distribuyen entre los OM no ligandos y los OM  $\sigma d^*$  (antiligando). Los OM  $\sigma d^*$  resultan de la interacción de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_z^2$  del metal y con los orbitales de los grupos ligandos, pero como la energía de los OM  $\sigma d^*$  es semejante a la energía de los orbitales  $d$  del metal, no difieren marcadamente de ellos, por eso, al colocar el exceso de electrones en los OM resulta una ordenación análoga a la que prevee el modelo del campo cristalino, que distribuye el mismo número de electrones entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ .

Si la diferencia de energía entre los orbitales  $t_{2g}$  no ligandos y los OM  $\sigma d^*$  es pequeña, la regla de Hund se cumple; de acuerdo a la TCC la separación por el campo cristalino proviene de la repulsión electrostática entre los electrones  $d$  y los grupos ligandos, la teoría de los OM, en cambio, atribuye la separación esencialmente a los enlaces covalentes. Cuanto mayor es el recubrimiento de los orbitales metálicos  $e_g$  con los orbitales de los grupos ligandos, tanto mayor resultará la energía del orbital  $\sigma d^*$ .

La teoría de los OM es capaz de explicar la influencia de enlaces  $\pi$  sobre la estabilidad de los complejos metálicos y sobre la magnitud de la separación por el campo cristalino debido a los grupos ligandos, la presencia de enlaces  $\pi$  además de los enlaces  $\sigma$  refuerza la unión entre un metal y el grupo ligando y contribuye a la excepcional estabilidad del ion, los enlaces de tipo  $\sigma$  y  $\pi$  son importante en los oxianiones tales como el  $\text{MnO}_4^-$ , en este caso el grupo ligando oxígeno provee los electrones para el enlace  $\pi$ .

Es posible explicar el intenso campo cristalino causado por algunos grupos ligandos que pueden producir enlaces  $\pi$  de la siguiente manera, los orbitales  $t_{2g}$  de un metal pertenecientes a un complejo octaédrico se encuentran correctamente orientados para producir enlaces  $\pi$ , como se indicó anteriormente, los orbitales  $t_{2g}$  se proyectan entre los grupos ligandos y por lo tanto no pueden formar enlaces  $\sigma$ , en un enlace  $\pi$  con un grupo ligando tal

como el CN los electrones  $t_{2g}$  son parcialmente transferidos al grupo ligando, este proceso, que constituye una interacción ligando, causa una disminución de la energía de los orbitales  $t_{2g}$  y un aumento en  $Dq$  (27, 26).

A manera de conclusión, respecto a estas teorías, se puede decir que las tres teorías constituyen una buena aproximación, las tres pueden explicar cualitativamente muchas características de los complejos metálicos, las tres se emplean comúnmente y se suele elegir para una aplicación dada la que resulte más conveniente. La más flexible y quizás la más aproximadamente correcta es la TOM, desgraciadamente, es también la más complicada y no conduce a una imagen visualizable de los átomos enlazados químicamente. (3, 35, 44, 47).

### 3.4.- Propiedades de los compuestos de coordinación.

Las dos propiedades más importantes de los compuestos complejos que se relacionan con sus configuraciones electrónicas son los espectros visibles y las propiedades magnéticas.

Antes de empezar el desarrollo de estos dos puntos es conveniente mencionar previamente algunos aspectos teóricos.

Los momentos angulares  $l_i$  de los diferentes electrones se acoplan entre sí en forma vectorial para dar lugar a un momento orbital angular total o resultante  $L$  que debe ser un entero 0, 1, 2, ... los espines individuales se acoplan para dar lugar a un momento angular resultante del espín  $S$ , que puede tener un valor de  $\frac{1}{2}$  a  $n/2$  para un número impar de electrones y de 0 a  $n$  para un número par de electrones ( $n$  es un entero par), de esta forma, si dos electrones con números cuánticos  $l_1$  y  $l_2$  y con espines de  $S_1$  y  $S_2$  están presentes,  $L$  puede tomar los valores de  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, l_1 - l_2$ , mientras que  $S$  puede ser

$$S = (\frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}), 0, (\frac{1}{2}) - (\frac{1}{2}), i, e, l \text{ ó } 2.$$

Los valores de  $L$  y  $S$  se acoplan para dar una serie de valores  $J$  para todos los electrones,  $J$  es el número cuántico del momento angular total para un valor particular de  $L$  y  $S$  y está dado por:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

De este modo, para  $S = \frac{1}{2}$ ,  $J$  puede tener valores  $L + \frac{1}{2}$  o  $L - \frac{1}{2}$ ; por tanto, se obtiene una multiplicidad de dos y se forma un doblete.

En general, la multiplicidad de un estado es  $2S+1$ , excepto cuando  $L < S$ , en que sólo se obtiene un valor posible de  $J = S - L$ , de esta forma para un estado  $S^1$ ,  $L = 0$ ,  $S = \frac{1}{2}$  y se obtiene un estado singlete.

El estado electrónico de los átomos se puede expresar mediante los términos espectroscópicos, las letras S, P, D, F, G, H, I, ... corresponden a los valores de  $L$  de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... etc. y están precedidas por la multiplicidad ( $2S + 1$ ) que se coloca en la parte superior izquierda del término y enseguida como subíndice, se coloca el valor  $J$ . Así,  $^3D_3$ ,  $^3D_2$ ,  $^3D_1$  corresponden a los tres estados del triplete  $L = 2$  y  $S = 1$  (36).

### 3.4.1 Espectros

Se conocen cuatro tipos de espectros electrónicos:

1. Espectros d-d o del campo de los ligandos: Estos se presentan en las regiones del infrarrojo cercano, del visible y del ultravioleta ( $10000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 - 333 \text{ nm}$ ). Las frecuencias menores no son accesibles desde el punto de vista experimental; las frecuencias más altas aún cuando son accesibles, se encuentran eclipsadas por las transiciones de transferencia de carga así como por las que se presentan entre los ligandos.
2. Bandas de transferencia de carga del ligando al metal: Cuando las transiciones electrónicas se llevan a cabo desde un OM localizado originalmente en el ligando (orbitales de enlace L - M,  $\sigma$  o  $\pi$ ) a un orbital molecular de no enlace o antienlace localizado primeramente en el átomo metálico, se observan las bandas de transferencia de carga del ligando al metal.
3. Bandas de transferencia de carga del metal al ligando: Estas involucran la transición de un electrón de un orbital de antienlace que está concentrado en el átomo metálico, el orbital de antienlace primeramente en el ligando, y a una medida de la tendencia del ion metálico para reducir al ligando.
4. Transiciones intraligandos: Cuando una transición electrónica sucede desde un orbital ligando a otro orbital ligando, se observan transiciones

intra-ligandos, ellas se presentan en las regiones ultravioleta y se pueden separar con facilidad de las bandas de transferencia de carga M - L, que son igualmente intensas ya que no son afectadas por los otros ligando, sin embargo dependen de la fuerza del enlace M - L (36).

### 3.4.2 Espectros de transferencia de carga.

En los complejos metálicos se presentan dos tipos de bandas de transferencia de carga (TC) :

1. Las bandas de TCM-M que se presentan en los complejos de cloruro, bromuro y yoduro, para los iones  $d_0$ , en donde no son posibles las transiciones  $d-d$ , las bandas de TC se utilizan para la determinación de los valores de  $10 Dq$ .
2. Las bandas de TCM - L que suceden en los ligandos aceptores  $\pi$  (CO, NO,  $CN^{-1}$ ) que contiene orbitales vacíos de baja energía, puesto que las bandas de TC no están prohibidas ni por la multiplicidad ni por la regla de Laporte, presentan intensidades de alta absorción  $50 - 201 \text{ nm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (36).

Un proceso de TC es semejante al proceso redox. La energía de la transición determina la tendencia de que se lleve a cabo la reacción redox. Si los ligandos presentan electronegatividad baja potenciales de reducción bajos, puede suceder aún una transferencia electrónica real del ligando al metal, dando lugar a la reducción del metal tal y como se llevó a cabo en los halocomplejos de Cu (II).

### 3.4.3 Espectros de transición $d-d$

Los estados basales de una configuración  $d^n$  sólo involucran estados S, P, D, y F. Los estados S y P no se desdoblan en un campo octaédrico, pero los estados D y F se desdoblan como lo muestra la figura 3.4.3.1

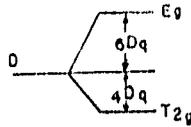


figura 3.4.3.1 Desdoblamiento del estado D

### Ion $d^1$

El desdoblamiento de los niveles de energía para un ion  $d^1$  es el más simple de todos, como lo muestra la siguiente figura, y presenta el desdoblamiento del nivel  ${}^2D$  en el nivel de mayor energía ( $e_g$ ) y un nivel de energía menor ( $t_{2g}$ ). La transición electrónica desde el nivel inferior al superior es una medida directa de la fuerza del campo de los ligandos.

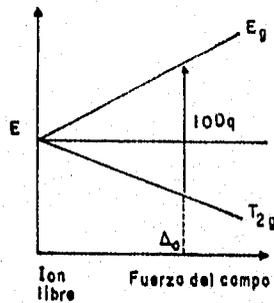
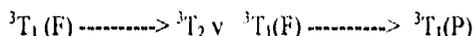


figura 3.4.3.2 diagramas de niveles de energía para el sistema  $d^1$



El estado singlete  $^1D$  siempre se encuentra por encima del estado triplete y no es importante para los estudios espectrales, puesto que las transiciones del estado basal a este estado son prohibidas por la multiplicidad. El espectro de los complejos de los iones  $d^2$  muestran dos transiciones:



La transición desde el  ${}^3T_1(F)$  al  ${}^3A_2$  involucra la excitación de ambos electrones al nivel de mayor energía y en consecuencia no es probable que se observe. (36)

<i>Término</i>	<i>Componentes en el campo octaédrico</i>
<i>S</i>	$A_{1g}$
<i>P</i>	$T_{1g}$
<i>D</i>	$E_g + T_{2g}$
<i>F</i>	$A_{1g} + T_{2g} + T_{1g}$
<i>G</i>	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
<i>H</i>	$E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{1g}$
<i>I</i>	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

tabla 3.4.1 Desdoblamiento de los términos del estado basal en un campo octaédrico

<i>Configuración</i>	<i>Término del estado basal</i>	<i>Términos de energía más alta</i>
$d^1, d^9$	${}^2D$	${}^2F, {}^2G, {}^2D, {}^2S$
$d^2, d^8$	${}^3F$	${}^4F, {}^4H, {}^4G, {}^4F, 2 \times {}^4D, {}^4P$
$d^3, d^7$	${}^4F$	${}^5H, {}^5G, 2 \times {}^5F, {}^5D, 2 \times {}^5P, {}^5I, 2 \times {}^5G,$
$d^4, d^6$	${}^5D$	${}^6F, 2 \times {}^6D, 2 \times {}^6S$
$d^5$	${}^6S$	${}^6G, {}^6F, {}^6D, {}^6F, {}^6I, {}^6H, 2 \times {}^6G, 2 \times {}^6F,$ $3 \times {}^6D, {}^6P, {}^6S$

tabla 3.4.2 Términos del estado basal y energía más alta para los iones  $d^n$

### Ion $d^3$

Con la utilización de las tablas 3.4.1 y 3.4.2 y la figura 3.4.3.4 se obtienen los desdoblamientos de los niveles energéticos siguientes:

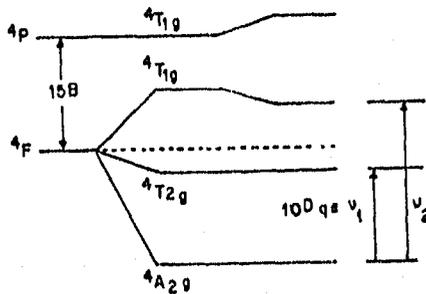


figura 3.4.3.4 Desdoblamiento de los niveles  $4F$  y  $4P$

El término basal  $4F$  se desdobra en tres estados. Las transiciones esperadas son  $4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$  ( $v_1 = 10Dq$ ) y  $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$  (F) ( $v_2$ )  $v_2$  debería ser igual a  $18 Dq$ , pero se tiene que siempre es menor debido a la mezcla de estados semejantes  $4T_{2g}$  (P) y  $4T_{1g}$  (F). (36).

### Ion $d^4$

Las tablas 3.4.1 y 3.4.2 y la figura anterior se pueden utilizar para obtener el diagrama de los niveles de energía para el ion  $d^4$  en un campo octaédrico débil. No es de esperar mezcla de los niveles de energía puesto que los estados más altos  $4H$  y otros no se mezclan. La transición desde el nivel  $5E_g$  al  $5T_{2g}$  da lugar al espectro óptico para los iones  $d^4$  (36).

## Ion $d^5$

Los iones  $d^5$  de espín alto  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  o  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  son casi incoloros y tiene los siguientes rasgos característicos en sus espectros de absorción:

1. Los coeficientes de extinción son muy bajos (menores a  $0.0041 \text{ mm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) puesto que los 5 orbitales  $d$  están ocupados por un electrón, la transición de los 5 electrones debe producir el apareamiento en uno de los orbitales, de lo cual las transiciones  $d-d$  son prohibidas por el espín.
2. El espectro de absorción presenta una gran cantidad de bandas. Esto es obvio si se considera el diagrama de niveles de energía el cual posee muchos estados que se encuentran muy cercanos entre sí dando lugar a múltiples bandas de absorción muy cercanas. (36).

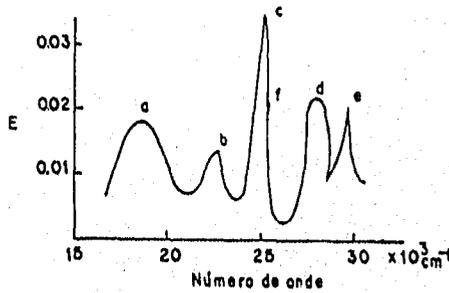


figura 3.4.3.5 Espectros de absorción del ion  $\text{Mn}(\text{ac})_2$

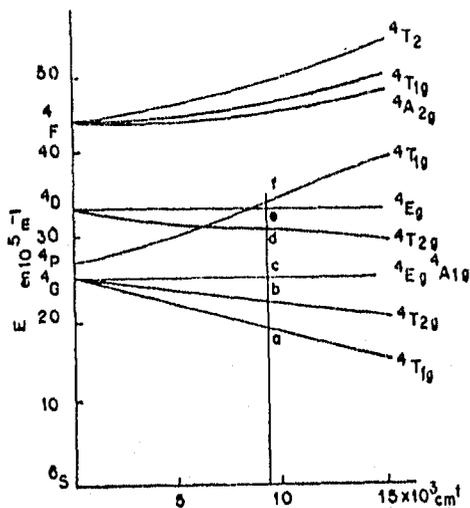
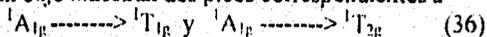


figura 3.4.3.6 Diagramas de Orgel para el ion  $d^6$

### Ion $d^6$

El estado basal de un ion  $d^6$  es  $^5D$  el cual se desdobla en niveles de energía alta  $^5E_g$  y de energía baja  $^5T_{2g}$ . El estado de espín bajo para el ion  $d^6$  es el estado  $^1I$ , el cual es un término de energía alta en el estado basal. Pero tal y como se puede observar en el diagrama de desdoblamiento de los niveles energéticos para el ion  $d^6$ , los estados  $^1A_{1g}$  y  $^1T_{1g}$  se estabilizan más que el estado  $^5T_{2g}$  de forma tal que a mayor fuerza de campo de los ligandos, el estado basal de ion se hace  $^1A_{1g}$ . Los espectros de  $Co(III)$  se pueden predecir. El complejo de espín alto  $[CoF_6]^{3-}$  muestra sólo una banda de absorción correspondiente a la transición  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$  mientras que los complejos de  $Co(III)$  de espín bajo muestran dos picos correspondientes a



### Ion $d^7$

El término del estado basal para un ion  $d^7$  es  ${}^4F$  con el estado  ${}^1P$  en una energía no muy alta, de forma tal que el diagrama de niveles de energía se hace semejante al de la figura para el ion  $d^2$ . También sucede cierta mezcla de los niveles  ${}^4T_1(F)$  y  ${}^4T_1(P)$  tal y como se espera conforme el campo se hace más alto. (36).

### Ion $d^8$

El diagrama de niveles de energía para el ion  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ) en un campo octaédrico con los estados singlete omitidos se asemeja al del sistema  $d^2$  y es un diagrama invertido del sistema  $d^2$ , como lo muestra la siguiente figura.

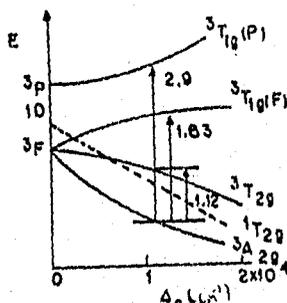


figura 3.4.3.7 Diagrama de nivel energético para el ion  $d^8$ .

El estado  ${}^3F$  se desdobra en tres estados, pero sus energías son inversas en relación a la de los sistemas de los iones  $d^2$ . El estado  ${}^1P$  produce sólo un estado singlete y al igual que para el ion  $d^2$  el estado  ${}^1D$  siempre se encuentra por el estado triplete  ${}^3A_{2g}$ . Las tres bandas observadas se pueden asignar para

las transiciones a partir del estado basal  $^1A_{2g}$  respectivamente a los estado excitados  $^3T_{2g}$ ,  $^3T_{1g}(F)$  y  $^3T_{1g}(P)$ . (7, 8, 24, 35, 36, 39, 48)

### 3.4.4 Propiedades magnéticas de los complejos.

Las propiedades magnéticas que se relacionan con los electrones son de gran importancia. Si se considera a un electrón como una esfera dura que porta una carga negativa y que gira en torno al núcleo en una trayectoria cerrada, generara un momento de espín debido a su propio espín y un momento orbital, que se combinan para producir el paramagnetismo; este se expresa en magnetones de Bohr, MB.

$$\begin{aligned} MB &= eh/4\pi m_0 c \text{ (en unidades cgs)} = 9.274 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1} \\ &= eh/4\pi m_0 \text{ (en unidades SI)} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \end{aligned}$$

Aquí,  $e$  es la carga electrónica,  $h$  es la constante de Planck,  $m_0$  es la masa del electrón en reposo y  $c$  es la velocidad de la luz.

En la molécula de oxígeno, óxido nítrico y otros radicales libres, la susceptibilidad magnética se refiere al cambio en densidad de un campo magnético cuando pasa por una sustancia. El origen del momento paramagnético o susceptibilidad magnética se encuentra en el giro del electrón. La susceptibilidad magnética se determina midiendo la fuerza de una sustancia mientras está en un campo magnético no homogéneo. La sustancia paramagnética que es atraída al campo magnético pesara más de lo normal; el exceso de peso puede relacionarse con la susceptibilidad magnética, sin embargo dado que todos los materiales son diamagnéticos en algún grado debe corregirse el paramagnetismo; esta corrección está contenida en la siguiente relación:

$$X_m = N\alpha + N(3KT)B^2\mu_m^2$$

en donde  $X_m$  es la susceptibilidad magnética molar,  $N$  es el número de Avogadro,  $\alpha$  es la constante diamagnética negativamente marcada,  $K$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $B$  es el magneton Bohr y  $\mu_m$  es el momento magnético total expresado en magnetones Bohr. Si observamos la ecuación nos damos cuenta de que la constante diamagnética es independiente de la temperatura, en tanto que el término paramagnético varia inversamente con la temperatura.

La susceptibilidad diamagnética, que lleva signo negativo, será más grande en la medida que el tamaño del átomo o ion aumente, como aumenta el número de electrones.

El momento magnético total para una sustancia es dependiente tanto del momento espín como del orbital y es dado por la siguiente ecuación:

$$\mu_m = \mu_s + L = [4S(S + 1) + L(L + 1)]^{1/2}$$

La aplicación más importante en los datos de susceptibilidad magnética está en determinar la presencia y número de electrones no apareados en los orbitales d del metal en los complejos de metales de transición. Los iones metálicos paramagnéticos de transición se dividen en dos tipos.

El primer tipo es aquel en que el componente L de  $\mu_m$  puede ignorarse si se observa un aumento regular de  $\mu_m$  con el aumento de electrones no apareados. Este grupo incluye la mayoría de los iones de uso más común, de la primera serie de transición. El segundo grupo de iones de metales de transición incluye aquellos en los que la separación de los niveles de energía J es pequeña. El acoplamiento L- S, como resultado, es despreciable, y L y S contribuyen cada uno independientemente, al  $\mu_m$ , por lo cual debe usarse la segunda ecuación. Este tipo de comportamiento magnético es importante cuando la contribución de los orbitales a  $\mu_m$  no son contrarrestados, e incluyendo aquellos iones que tienen estado fundamental D o F (50).

### **Ferromagnetismo y antiferromagnetismo**

Se dice que una sustancia es ferromagnética cuando a bajas temperaturas se comporta de acuerdo con la ley de Curie-Weiss (sección AB de la curva) y entonces a una temperatura dada, aparece una discontinuidad en la curva y la susceptibilidad magnética sigue una nueva relación. La temperatura a la cual ocurre esta discontinuidad se llama temperatura Curie,  $T_c$ .

El antiferromagnetismo se manifiesta en una sustancia que sigue la ley de Curie-Weiss desde una temperatura dada hacia arriba, por debajo de esta temperatura llamada reapertura Néel,  $T_N$ , la susceptibilidad magnética disminuye con un descenso en la temperatura. El Ferromagnetismo puede explicarse por el hecho de que la agitación térmica de los uniones impide un

descenso adecuado en la susceptibilidad magnética. El alineamiento del ion explica también el antiferromagnetismo. (18, 21, 36, 56,).

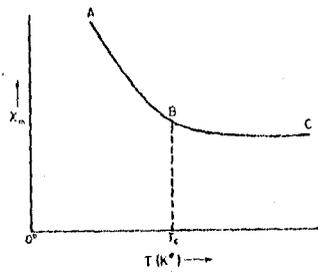


figura 3.4.3 Ilustración de la temperatura de Curie

#### 4.- NUMERO DE COORDINACIÓN

La hipótesis de que ciertos iones metálicos poseen números de coordinación característicos y que sus poliedros de coordinación poseen formas o simetrías bien definidas, proporcionaron a Werner y a los contemporáneos que lo siguieron, de una base extremadamente fértil para la interpretación de hechos que, de otra manera, resultaban inexplicables.

Se denominan número de coordinación de un átomo central al número de pares de electrones que acepta de los ligandos situados en la primera esfera de coordinación, este número de coordinación coincide con la valencia secundaria de Werner y en el caso de los ligandos monodentados con el número de los mismos unidos al átomo central.

La direccionalidad de las valencias secundarias que determinará la estructura del complejo viene impuesta por el hecho de que las uniones de los ligandos con el átomo central sean uniones covalentes coordinadas. En efecto, el par de electrones del átomo dador tendrá que situarse con el orbital molecular resultante de la superposición del orbital de procedencia con el orbital atómico vacante correspondiente del átomo central.

El número de coordinación no sólo depende de los orbitales vacantes del átomo central, sino que también es una función del tamaño de los ligandos, de modo que un átomo central definido puede actuar con más de un número de coordinación.

Los metales de transición son elementos especialmente aptos para constituirse en átomos centrales de complejos por disponer de orbitales vacíos de baja energía que pueden aceptar con facilidad pares de electrones, otro factor que favorece la formación de complejos de los elementos de transición es la especial distribución de las energías relativas de los orbitales de valencia de estos elementos, lo que posibilita una fácil hibridación.

Aunque pueden clasificarse los complejos metálicos con base en el NC del grupo central presente, aproximadamente el 98% de los complejos pertenecen al NC 4 ó 6, aún cuando se observan NC 2 hasta 12 en los complejos. El límite inferior, 1, difícilmente se puede considerar dentro del campo de la química de coordinación, puesto que el par iónico NaCl generalmente no podría ser considerado como un compuesto de coordinación, sin embargo, esto es cuestión de simple conveniencia más que una distinción respecto al enlace. El ion vanadio  $VO^{+2}$  se puede considerar de coordinación 1 a través del vanadio (IV), la existencia de este ion en forma libre es muy corta,

ya que fácilmente se coordina con cuatro a cinco átomos ligandos para producir especies tales como  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ . Del mismo modo el límite superior de 12 carece de importancia, pues la definición de redes cristalinas como el  $\text{BaTiO}_3$  hexagonal como compuestos de coordinación, no es muy apropiada. Los límites inferior y superior de los números de coordinación que se encuentran en compuestos de coordinación "típicos" son 2 y 9 respectivamente, siendo el número intermedio 6, el más importante.

Se ha visto que los números de coordinación de los iones en las redes cristalinas se relacionan con la razón de los radios de los iones, el mismo principio general se aplica a los compuestos de coordinación, particularmente cuando un sólo número de coordinación, por ejemplo 4, presenta dos geometrías usuales, tetraédrica y cuadrada plana.(27).

A continuación presentamos esta relación entre la estructura y el radio.

NC	Razón mínima de los radios	Poliedro de coordinación
4	0.225	Tetraedro
6	0.414	Octaedro
	0.528	Prisma trigonal
7	0.592	Octaedro con un ligando más sobre una de las caras
8	0.645	Antiprisma cuadrado
	0.668	Dodecaedro (bis difenoide)
	0.732	Cubo
9	0.782	Prisma trigonal con un ligando más sobre una de las caras cuadrangulares
12	0.902	Icosaedro
	1.000	Cuboctaedro

Tabla 4.1 Relación entre el número de coordinación y el radio iónico

#### 4. 1 Coordinación dos.

El número de coordinación dos no es muy común. Los mejores ejemplos están constituidos por algunos complejos de Cu (I), Ag(I), Au(I) y Hg(II). En estos complejos, el ion metálico y los dos grupos ligandos están distribuidos en forma lineal, son típicos  $[\text{ClCuCl}]$ ,  $[\text{H}_3\text{NAgNH}_3]^+$ ,  $[\text{ClAuCl}]$  y  $[\text{NCHgCN}]$ . Los átomos metálicos que forman parte de ciertos cationes como  $[\text{UO}_2]^{2+}$ ,  $[\text{VO}_2]^+$ ,  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  y  $[\text{PuO}_2]^{2+}$ , que son lineales, se pueden considerar como si su número de coordinación fuese igual a dos, pero estos oxocationes intreraccionan muy enérgicamente con ligandos adicionales, por lo cual su verdadero número de coordinación es mucho mayor.

Es de esperar que la geometría en el número de coordinación dos sea lineal, ya sea por la situación electrostática simple, o mediante el empleo de orbitales híbridos sp por parte de el metal (nótese que todos los iones anteriormente mostrados son  $d^{10}$ ). Se ha señalado que como los orbitales  $(n-1)d$  de estos metales tienen casi la misma energía de los orbitales ns y np, el orbital d, puede participar en esta hibridación para eliminar la densidad electrónica en la región de los ligandos y, en consecuencia, en cierto modo estabiliza el complejo, el primer paso sería la hibridación de los orbitales s y  $d_{z^2}$  para formar un orbital híbrido,  $\psi_1$ , que tiene una densidad electrónica máxima en el plano xy, y un segundo orbital híbrido  $\psi_2$ , que presenta densidad electrónica máxima a lo largo del eje z, como se muestra en la figura 4.1.1

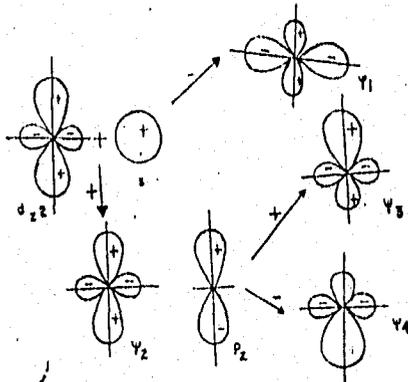
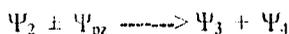


figura 4.1.1 Hibridación de los orbitales  $d_{z^2}$ , s y  $p_z$  dando lugar a orbitales fuertemente direccionales  $\psi_1$ ,  $\psi_3$ ,  $\psi_4$ .

El par electrónico del orbital  $dz^2$  se puede situar en el híbrido  $\Psi_1$ :  
 hibridación  $\Psi d_z^2 \pm \Psi_s \longrightarrow \Psi_1 + \Psi_2$   
 configuración electrónica  $((n-1)d_z^2)2(ns)0 \longrightarrow \Psi_{12} + \Psi_{20}$

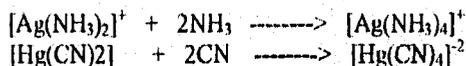
Por tanto el híbrido  $\Psi_2$  puede mezclarse, con el orbital  $p_z$  para formar dos orbitales híbridos  $\Psi_3$  y  $\Psi_4$  que se encuentran a  $180^\circ$  entre sí (como se tendría en el caso simple de híbrido  $sp$ ) y que se encuentran en la región donde se eliminó la densidad electrónica en la primera etapa de la hibridación:  
 hibridación:



Así, los orbitales híbridos  $\Psi_3 + \Psi_4$  se ven en la posibilidad de aceptar densidad electrónica de los ligandos que se acercan por el eje  $z$ , lógicamente el procedimiento por etapas descrito anteriormente es artificial. En la formación real del complejo interviene la mezcla de los orbitales  $(n-1)d_z^2$ ,  $ns$  y  $np_z$  del metal con los orbitales  $sz$  y  $s-z$  de los ligandos para producir cinco orbitales moleculares, dos de enlace (ocupados), uno de antienlace (ocupado) y dos de antienlace (vacíos).

El  $Hg^{2+}$  muestra una fuerte tendencia a presentar números de coordinación dos, lo cual no le sucede a sus congéneres,  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , que forman complejos tetraédricos estables. La similitud en las energías de los niveles  $5d$  y  $6s$  hace que la hibridación  $d-s$  sea importante, y está a su vez hace que el ion  $Hg^{2+}$  sea bastante blando (parámetro de C alto) y que se enlace preferencialmente a lo largo del eje  $z$  con ligandos blandos<sup>3</sup> y fuertes como los mercaptanos. En contraposición, los congéneres más ligeros presentan una mayor separación entre sus niveles  $(n-1)d$  y  $ns$ , lo cual reduce la participación del orbital  $d$  en la hibridación. Estos iones tienden a ser más duros<sup>4</sup> y a formar complejos más electrostáticos, tales como  $ZnCl_4^{2-}$  y  $Zn(H_2O)_4^{2+}$ , en donde la hibridación está restringida a  $sp^3$ .

Algunos complejos de número de coordinación dos tienen la capacidad de reaccionar con otros ligandos para formar complejos con mayor número de coordinación, tales como:



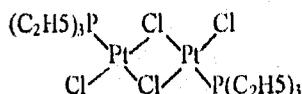
<sup>3</sup> Ligando blando: Especie que posee electronegatividad alta.

<sup>4</sup> Ligando duro: Especie que presenta baja electronegatividad.

La baja estabilidad de los complejos de número de coordinación dos respecto a otras posibles estructuras se muestra claramente mediante los cianocomplejos. La Ag (I) y Au (I) forman complejos definidos bis(ciano), no obstante el  $K[Cu(CN)_2]$  sólido presenta una estructura en cadena donde el cobre (I) muestra un número de coordinación dos. (5, 36).

#### 4.2 Coordinación tres.

Este número de coordinación es muy poco frecuente. La mayoría de los halogenuros de los metales trivalentes cristalizan en retículos que alojan a los átomos metálicos en intersticios octaédricos, mientras que el  $FeCl_3$  relativamente volátil para un halogenuro de metal de transición, forma al vaporizar moléculas de  $Fe_2Cl_6$ . Estas moléculas están formadas por dos tetraedros  $FeCl_4$  que comparten una arista. El  $AuCl_3$  también forma un dímero que consiste en dos unidades planares  $AuCl_2$ , que comparten una arista. Muchos complejos del tipo  $MIMIX_3$ , como por ejemplo el  $CsCuCl_3$ , no contiene aniones  $MX_3^-$  discretos sino cadenas infinitas del tipo  $-(MX_2)-X-(MX_2)-X-$  en las cuales cada ion MII está rodeado de cuatro átomos X. En otros casos, de fórmula estequiométrica  $MLX_2$ , como  $(C_2H_5)_3PPtCl_2$ , se forman dímeros en los cuales los puentes están formados por los átomos X.



Los complejos que se encuentran en solución, y que se suelen escribir  $ML_3$ , están casi con seguridad coordinados con las moléculas de solvente, como por ejemplo  $M(H_2O)_3L_3$  o  $M(H_2O)L_3$ .

Se ha postulado que algunos compuestos de coordinación con ligandos tridentados de requerimientos estéricos especiales, poseen iones metálicos con número de coordinación tres, pero estudios con rayos X han demostrado que se trata en realidad de polímeros.

Un caso auténtico de número de coordinación tres se encuentra en el ion  $HgI_3^-$ , que forma parte del compuesto  $[(CH_3)_3S]^+[HgI_3]^-$ , donde forma un

triángulo aproximadamente equilátero de átomos de I con el átomo de Hg en su centro. (27, 36).

### 4.3 Coordinación cuatro.

Las estructuras formadas con número de coordinación cuatro se pueden dividir convenientemente en formas tetraédricas y cuadradas planas, aunque se conocen estructuras intermedias y distorsionadas.

a) Estructura tetraédrica. Es bastante frecuente para complejos de iones que no son de transición, cuya estabilidad puede atribuirse en parte a la covalencia de las uniones, que se logra mediante el empleo de los orbitales híbridos  $sp^3$  del metal, y en parte también al hecho de que la configuración tetraédrica es la más estable, desde el punto de vista electrostático, para la coordinación cuatro.

Entre los iones de los metales de transición que pueden formar complejos tetraédricos se encuentran los iones con una capa de 18 electrones, tal como Zn (II) y Ga (II); los iones con una EECC baja (Co(II)) y ligandos voluminosos y de campo débil, como cloruro, bromuro, yoduro u óxidos. Los complejos tetraédricos son poco comunes para los iones  $4d$  y/o  $5d$  debido a los grandes desdoblamientos del campo, algunos complejos tetraédricos típicos son  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $[MX_4]^{2-}$ , en donde  $M = Co, Fe, Ni, Cu, Zn, Hg, Cd$  (todos en estado de oxidación II);  $[Ni(CO)_4]$ ,  $[Cu(CN)_4]^{2-}$  y los oxoaniones  $[MO_4]^{n-}$  en donde  $M = V, Cr, Fe, Re, Mo, W$ , etc.

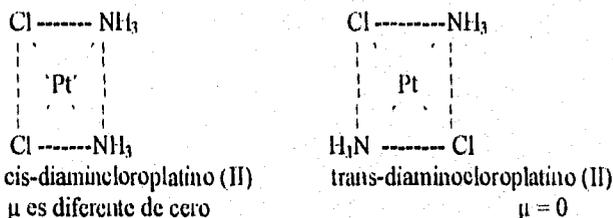
Aun cuando no es posible la existencia de isómeros geométricos en los complejos tetraédricos, la isomería óptica debida a la presencia de cuatro ligandos diferentes no se observa por la naturaleza lábil de los complejos tetraédricos, sin embargo, los quelatos pueden formar compuestos resolubles. (36).

#### b) Estructura planar:

Es la forma de coordinación que se encuentra comúnmente para Rh(I), Ir(I), Pt(II), Pd(II) y Au(III), también es muy frecuente y muy importante para Ni(II) y Cu(I). Se observa muy raramente o nunca en la mayor parte de los otros iones.

Los complejos cuadrados planos están menos apoyados estéricamente que los complejos tetraédricos y, en consecuencia, no se forman con ligandos voluminosos. Por otra parte, si los ligandos son suficientemente pequeños como para producir un complejo cuadrado plano, es posible formar el correspondiente complejo octaédrico con otros dos enlaces  $\sigma$ , presentándose poca o ninguna repulsión estérica adicional. Por consiguiente, los complejos cuadrados planos sólo se forman con unos cuantos iones metálicos, los más conocidos son los  $d^8$  tales como los que se mencionan arriba; hay algunos complejos de  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) con ligandos bidentados que son cuadrados planos, pero éstos suelen ser escasos. La clorofila y otros biocomplejos constituyen importantes excepciones a esta regla, pero la geometría está determinada por la estructura rígida de la porfirina, así, el prerequisite para que se establezcan los complejos cuadrados planos es la presencia de ligandos no voluminosos de campo fuerte que sean enlaces  $\pi$  lo suficientemente buenos como para compensar la "pérdida" energética al preferir el número de coordinación 4 en lugar de 6, por ejemplo, para  $Ni^{2+}$ , el ion cianuro forma un complejo cuadrado plano, en tanto que el amoníaco y el agua forman especies octaédricas de número de coordinación 6 y el cloruro, bromuro, y yoduro producen complejos tetraédricos. En el caso de metales pesados, los requerimientos estéricos son menos importantes y en todos los ligandos se incrementa la fuerza del campo, en estas condiciones, aún los aniones tetracloroplatato (II), tetracloroplatinato (II) y tetracloroaurato (III) son cuadrados planos.

Los complejos cuadrados planos de fórmula  $[MA_2B_2]$  presentan isomería cis-trans.



Si tales complejos son moléculas neutras como sucede en el ejemplo anterior se pueden distinguir fácilmente debido a la presencia de un momento dipolar ( $\mu$ ) en el isómero cis y a la ausencia del mismo en el isómero trans. Sólo en el caso poco común de que los momentos de los enlaces M-A y M-B fueran idénticos, el isómero cis podría tener un momento dipolar de cero.

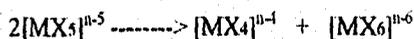
Los complejos cuadrados planos rara vez muestran isomería óptica, el plano formado por los cuatro átomos ligandos y el ion metálico central generalmente es un plano especular e impide la posibilidad de asimetría óptica.

Una rara excepción a esta regla fue empleada en un ingenioso experimento para demostrar que los complejos de paladio (II) y de platino (II) no son tetraédricos. Algunos complejos con estructuras cuadradas planas no presentan plano de reflexión y, en consecuencia, son ópticamente activas, si tales complejos fueran tetraédricos, habría un plano especular que reflejaría los grupos felino, metilo, etc.; además, como experimentalmente se observa actividad óptica, estos complejos deben ser cuadrados planos. (27, 36)

#### 4.4 Coordinación cinco.

En el pasado, el número de coordinación cinco era considerado casi tan raro como el número de coordinación tres. Del mismo modo, muchos de los compuestos que parecían ser pentacoordinados según su estequiometría después de examinarlo detenidamente se encontró que presentaban otros números de coordinación. Así, el  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  y el  $(\text{NiI}_4)_3\text{ZnCl}_5$  contienen aniones tetraédricos separados  $\text{MCl}_4^{2-}$  y iones cloruro libres. El pentafluoroaluminato de talio está formado por cadenas infinitas  $-\text{F}-\text{AlF}_4-\text{F}-$ , en las que el número de coordinación del aluminio es seis. El complejo de cloruro de cobalto (II) y la dietilentriamina,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , de fórmula empírica  $[\text{CoCl}_2\text{dien}]$  no es una molécula pentacoordinada, sino una sal,  $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{2+}[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , que contiene cationes octaédricos y aniones tetraédricos.

Se ha demostrado que si las fuerzas electrostáticas fueran las únicas que operan en un enlace, los compuestos pentacoordinados siempre se desproporcionarían en especies de coordinación 4 y 6:



Es cierto que existe un equilibrio de fuerzas en los complejos de coordinación cinco y no es grande su estabilidad respecto a otras estructuras posibles. Por ejemplo, el compuesto  $\text{Ni}(\text{PNP})\text{X}_2$  (donde  $\text{PNP} = \phi_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NRCH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ ) es una verdadera especie de coordinación cinco, pero al calentarse ligeramente se convierte a  $[\text{Ni}(\text{PNP})\text{X}]_2[\text{NiX}_4]$  que contiene,

tanto una especie tetraédrica como una cuadrada plana. Otro ejemplo es el par de compuestos de fórmula empírica  $MX_2(Edien)$ . El complejo de cobalto es pentacoordinado, pero al correspondiente compuesto de níquel es tetracoordinado,  $[NiX(Edien)]^+X^-$ .

Se ha señalado la siguiente clasificación para los arreglos estereoquímicos de los compuestos de número de coordinación cinco:

(1) Bipirámide trigonal regular (BPT). Los cinco ligandos deben ser iguales sin que se presente ninguna distorsión. Un ejemplo de un compuesto que no es de coordinación y que presenta esta estructura es el  $PF_5$ . El anión pentaclorocuprato (II),  $[CuCl_5]^{2-}$ , es un buen ejemplo de un ion complejo con esta geometría, en contraposición con las longitudes de enlaces en el  $PF_5$ , en el complejo de cobre en el enlace *ecuatorial* es más largo que el enlace *axial*.

Esto ya se había predicho mediante la observación de que el orbital  $d_{z^2}$  que está dirigido hacia los ligandos axiales, sólo contiene un electrón (el electrón no apareado en la configuración  $d^9$ ) en tanto que los demás orbitales contienen dos electrones. Además, el modelo puede predecir que, en un complejo BPT de una especie  $d^{10}$ , el subnivel d simétrico y lleno, anularía este efecto y los enlaces axiales serían aproximadamente de la misma longitud que los enlaces ecuatoriales.

(2) Bipirámide trigonal ligeramente distorsionada. Este arreglo regularmente ocurre cuando ligandos tetradentados están en una posición axial y las tres posiciones ecuatoriales conserva su simetría rotacional ternaria como en el perclorato de cianotris (3-dimetilarsinopropil) fosfinaníquel (II), el átomo metálico puede o no estar en el plano trigonal, pero para la mayoría de las situaciones, los complejos de este tipo se pueden considerar como de estructura BPT.

(3) Estructuras altamente distorsionadas. Estas pueden verse, tanto como estructuras bipiramidales trigonales altamente distorsionadas o como estructuras de pirámide cuadrada muy distorsionadas. De hecho se han observado todas las posibles distorsiones que puede haber entre las estructuras de PC y BPT. Un ejemplo es el dicianotris(fenildioxi-fosfina)níquel (II),  $[Ni(CN)_2(\phi P(OEt)_2)_3]$ .

(4) Pirámide cuadrada "regular". Esta se puede considerar como una modificación de la siguiente estructura en la cual el átomo metálico se encuentra en el mismo plano de los ligandos de la base. No se trata de una estructura importante.

(5) Pirámide cuadrada "distorsionada" (PC). Esta geometría es "distorsionada" en el sentido en que el átomo metálico se encuentra "arriba" del plano de los cuatro ligandos de la base. Por otro lado, es "regular" si los cuatro ligandos son los mismos, como en el anión pentacianoniquelato(II),  $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ , los argumentos basados, tanto en esquemas de hibridación, como en la minimización de las repulsiones estéricas, apoyan a la pirámide cuadrada con el átomo metálico por encima del plano de la base. En este sentido, la PC es tan "regular" como la estructura BPT correspondiente.

Las cinco clases anteriores constituyen un método conveniente para estudiar la geometría del número de coordinación cinco, pero no todos los compuestos "encajan" perfectamente. Las diferencias entre las diversas estructuras a menudo son pequeñas al igual que las barreras energéticas que tienden a impedir la conversión recíproca. De ahí que las estructuras que se presentan van desde BPT perfectamente hasta PC perfecta, y con muchas situaciones intermedias, los mecanismos para la conversión recíproca de las dos estructuras extremas resulta interesante, dado que proporciona información respecto a las posibilidades de reacción, sólo se requieren ligeros movimientos de los ligandos para provocar la conversión de una estructura en la otra. De particular interés en lo referente al delicado equilibrio existente entre las fuerzas que apoyan a las estructuras de BPT respecto a las estructuras de PC son dos sales, el  $[\text{Cr}(\text{en})_3]$  y  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , que contiene aniones piramidales cuadrados. En contraposición el sistema pentacianoniquelato(II) de tris(etilendiamina)cromo(III),  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  contiene, tanto aniones piramidales cuadrados como aniones bipiramidales trigonales ligeramente distorsionados. Los espectros de IR y de Raman de estos sólidos muestran dos conjuntos de bandas, uno de los cuales (el conjunto BPT) desaparece cuando el sistema sesquihidratado se deshidrata. Parece ser que la estructura PC es más estable en sí misma aunque por ligero margen, de modo que las fuerzas presentes en el cristal hidratado pueden estabilizar la estructura de BPT. En solución acuosa la estructura también es piramidal cuadrada.

Las fuerzas que orientan hacia cada una de las estructuras extremas no se conoce completamente, pero es posible hacer las siguientes generalizaciones. Con base sólo en las repulsiones de los ligandos, ya sea que se consideren como puramente electrostáticas o como repulsiones de Pauli de los pares de enlace, la estructura bipirámide trigonal se ve más apoyada, por esta razón, casi cualquier compuesto pentacoordinado, cuyo elemento central sea un no-metal (tal como  $\text{PF}_5$ ), presenta una estructura de BPT, ya que no existen los efectos de causados por los orbitales "d" que no están totalmente llenos, de igual forma, es de esperar que las configuraciones  $d^0$  y  $d^{10}$  oriente hacia la estructura

BPT. Comparando las energías relativas de los orbitales en geometría BPT ( $D_{3h}$ ) respecto a PC ( $C_{4v}$ ) de la siguiente figura, las configuraciones  $d^1$  y  $d^2$  también parecen tender por las mismas razones hacia la geometría BPT. Las configuraciones  $d^3$  y  $d^4$  deben también resultar favorables para BPT, respecto a PC aún más puesto que los orbitales  $e''$  en  $D_{3h}$  son más estables que el de la situación PC. En contraposición  $d^6$  de espín bajo debe apoyar a la configuración PC, ya que los orbitales  $e$  en esta última configuración son de menor energía que los orbitales que los orbitales  $e'$  de un complejo bipiramidal trigonal. Para  $d^8$  el orden de estabilidad cambia por las mismas razones antes dichas y continúa a través de  $d^9$  y  $d^{10}$ , desafortunadamente se dispone de poca información para verificar estas predicciones, pero existen numerosos complejos  $d^8$  pentacoordinados (tales como  $Fe(Co)s$ ) la mayoría de los cuales son BPT. El complejo  $Co(dfe)_2Cl^+$  donde el Co es  $d^7$  de espín bajo, cristaliza en dos formas, un sólido rojo que contiene aniones PC y una forma verde que contiene iones BPT. Aparentemente, la poca energía de estabilización del campo de los ligandos que orientan hacia la disposición de PC es capaz de equilibrar la inherente superioridad de la situación BPT y permite que se aisen los dos isómeros. En solución las dos formas se interconvierten rápidamente, ya sea mediante un proceso de pseudorotación o mediante disociación y recombinación.

En el caso de átomos centrales de los no metales ( $d^0$ ), los elementos más electronegativos prefieren las posiciones axiales de una estructura BPT. Un estudio de los orbitales moleculares de los complejos metálicos indica que la mayoría de las configuraciones  $d^0$  siguen el mismo esquema. Una excepción notable es  $d^8$ , la cual orienta a los sustituyentes electronegativos hacia las posiciones axiales y a sustituyentes electronegativos hacia las posiciones ecuatoriales. En la misma forma, el enlace normalmente débil de un sustituyente axial sufre una situación inversa en una configuración  $d^8$ . Así, se tiene al grupo metilo en posición axial en el complejo  $d^8$  de  $Ir(I)$  que se muestra en la figura 4.4.1. (5)

Lo cual contrasta con su posición universalmente ecuatorial en los fosforanos, igualmente, en contraposición con los fosforanos, los enlaces axiales son más cortos en el  $Fe(Co)s$  que en los enlaces ecuatoriales; sin embargo, debe indicarse que existen excepciones a esta tendencia. Además, existen complicaciones en la aplicación a complejos aparentemente sencillos.

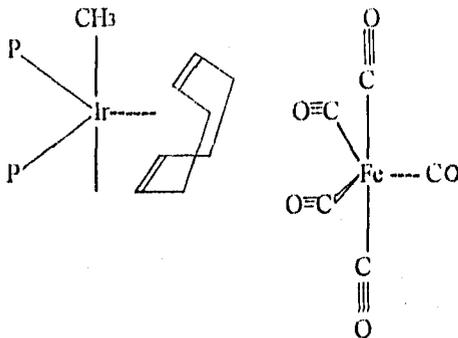


figura 4.4.1 Complejo de Ir(I) y complejo de Fe(III)

Por ejemplo, anteriormente se hizo notar que las longitudes de los enlaces son aproximadamente las mismas en el  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Como se trata de un sistema  $d^{10}$ , debe esperarse que los enlaces axiales sean un tanto más largos que los ecuatoriales, no obstante, experimentalmente se observa lo contrario aunque la diferencia no sea grande.

El mismo tipo de análisis nos permite predecir que, en los complejos  $d^8$ , los ligandos que son buenos aceptores  $\pi$  se orienten hacia posiciones ecuatoriales, la serie de compuestos que se presentan a continuación permite verificar esto, nótese que la mayoría de los ligandos ocurren, tanto en posiciones ecuatoriales como axiales, dependiendo de que otros ligandos se encuentren ya allí. De suponer que los mejores aceptores  $\pi$  eligieran siempre una posición ecuatorial, es posible colocarlos en el siguiente orden:



## M-L (pm)

Molécula	Axial	Ecuatorial
Ni(fosf) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	214	219
Fe(Co) <sub>5</sub>	181	183
Co(CNCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	184	183
Pt(SnCl <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>-3</sup>	240	243
Mn(Co) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	182	180

Tabla 1.1.1 Orientación de los ligandos

La geometría de pirámide cuadrada se ve complicada por la posibilidad de que el átomo central pueda estar en el plano de los ligandos que forman la base o por encima de dicho plano en diversos grados ("distorsionada"), y las predicciones de los OM dependen de la magnitud de la "distorsión". La siguiente presentación supone que el átomo metálico se encuentra por encima del plano de la base, lo cual se encuentra con mucha frecuencia, en estas condiciones, la situación "normal" (d<sup>0</sup>-d<sup>6</sup>, d<sup>10</sup>) consiste en que el enlace hacia el ápice es más fuerte y los enlaces basales son más débiles. Como en la situación BPT, la configuración d<sup>8</sup> es invertida con los enlaces hacia la base más fuerte y un enlace hacia el ápice débil, de igual manera, buenos dadores por lo general (d<sup>0</sup>-d<sup>6</sup>, d<sup>10</sup>) se orientan hacia la ápice, pero en complejos d<sup>8</sup>, los ligandos electronegativos son dirigidos hacia el ápice. Las longitudes de enlace mostradas en la siguiente tabla, normalmente sustentan estas conclusiones, aunque al igual que el otro caso, existen algunas excepciones que no son fáciles de explicar.

Si el complejo pentacoordinado resulta de la adición de un quinto ligando débilmente unido a un complejo cuadrado plano con enlaces  $\pi$  fuertes:  $[\text{Pd}(\text{diars})_2]^{2+} + \text{X}^- \longrightarrow [\text{Pd}(\text{diars})_2\text{X}]^+$ . diars=o-fenilenbis(dimetilarsina) entonces las necesidades de enlace  $\pi$  ya presentes hace que sigan siendo coplanares o aproximadamente coplanares respecto al átomo metálico, de ahí que, el arreglo pirámide cuadrada está fuertemente apoyado.

Por último, los ligandos polidentados pueden modificar la geometría de un complejo simplemente debido a sus propias necesidades estéricas. Por ejemplo, se observan algunos ligandos tetradentados, como la tris(2-dimetilaminoetil)amina (((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N) que sólo forman complejos pentacoordinados y esto tal vez se deba a que el ligando polidentado no puede

extenderse para formar un complejo de coordinación cuatro, ya sea tetraédrico o cuadrado plano, y no puede anoldarse ("doblarse") para situarse en parte de una esfera de coordinación octaédrica. Este punto de vista se ve reforzado por los estudios sobre unos cuantos complejos octaédricos que se forman con ligandos tetradentados semejantes, como el tris(o-difenilarsinofenil)arsina. Algunos ligandos polidentados son capaces de orientar hacia la geometría BPT, en tanto que otros resultan en arreglos PC. También se conocen complejos con geometría de bipirámide cuadrada tales como el trans-bis(hidrazinacarbixilato-N', O)cinc(II) y el trans-acuobis(8-hidroxiquinolina)cinc(II). La formación de la geometría PC en estos complejos no se puede adjudicar a efectos EECL, ya que el Zn(II) posee una configuración  $d^{10}$ . Quizá la geometría del ligando, la apertura del quelato y los efectos electrónicos mencionados anteriormente suministran la estabilidad necesaria para estos complejos.

Los complejos pentacoordinados con  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  y  $d^8$  pueden ser, tanto de espín alto como de espín bajo, la susceptibilidad magnética de los complejos de espín bajo es la esperada si uno de los orbitales  $d$  es inaccesible a los electrones "d" del metal, en consecuencia, la susceptibilidad magnética de los complejos pentacoordinados de espín bajo difiere significativamente respecto a la de los correspondientes complejos octaédricos de espín bajo. La no disponibilidad del quinto orbital "d" se puede explicar en términos del orbital interno enlazante  $dsp^3$ . La estructura BPT proviene de una hibridación  $dx^2-sp^3$  y la PC de una hibridación  $dx^2-y^2-sp^3$ , en este sentido, la teoría del EV concuerda en forma cualitativa con los esquemas simples de la teoría del campo cristalino o con los planteamientos más elaborados de la teoría de los orbitales moleculares, sin embargo, estos dos últimos métodos también consideran los niveles energéticos de los otros orbitales  $d$  y atribuyen la diferencia entre los complejos de espín alto y espín bajo a las energías relativas de los orbitales  $dz^2$  y  $dx^2-y^2$ . Se conoce un complejo  $d^6$  en el cual las formas de espín bajo y espín alto se encuentran en equilibrio. La teoría del EV recurre a complejos de orbital "externo" e "interno" para considerar las especies de espín alto, pero los resultados no son satisfactorios, la situación se ve complicada por los diversos niveles energéticos que intervienen y, sin embargo, la posición de estos niveles energéticos se puede interpretar en forma adecuada mediante determinaciones espectroscópicas. En algunos complejos de espín bajo cabría no considerar las repulsiones interelectrónicas en una primera aproximación e interpretar el espectro sólo con base en los diagramas simples de niveles energéticos para un electrón. (27).

#### 4.5 Número de coordinación seis.

La coordinación seis es muy frecuente. Se le encuentra fundamentalmente en una configuración geométrica regular, el "octaedro", pero frecuentemente se encuentran también grandes distorsiones tetragonales a lo largo del eje de rotación cuaternario (efecto de Jahn-Teller) o con distorsiones a lo largo de uno de los ejes ternarios de rotación dando lugar a una situación extrema al prisma trigonal. (36)

El octaedro es una geometría que posee una simetría muy elevada. Es importante observar que, a pesar de que frecuentemente se le representa como lo muestra la figura que aparece en la parte inferior, en la cual los dos iones cloruro axiales pueden parecer diferentes de los otros cuatro, en un octaedro no distorsionado, cuya simetría es  $oh$ , los seis son completamente equivalentes.

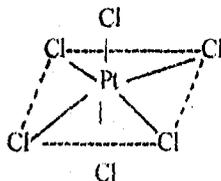


figura 4.5.1 Geometría octaédrica

De la gran cantidad de compuestos de este tipo de número de coordinación se puede encontrar en ellos dos tipos sencillos de isomería cis-trans, el primero se presenta en complejos del tipo  $MA_2B_4$  en donde los ligandos A pueden estar, ya sea uno al lado del otro o en vértices opuestos del octaedro. Los complejos de este tipo fueron estudiados por Werner, quien demostró que los complejos azul y violeta del  $Co(III)$  eran de este tipo, los cuales han servido como punto de partida para efecto de los estudios estructurales, hace poco se ha suscitado un renovado interés en ellos como indicadores de los efectos de reducción de la simetría en los espectros de transición electrónica.

También es posible encontrar otros ejemplos de complejos del tipo  $MA_3B_3$ : 1) Los ligandos de un tipo forman un triángulo equilátero en una de las caras (el isómero *facial*) ó 2) pueden ocupar tres posiciones, de tal manera que dos sean opuestas o se hallan en una posición trans, entre sí (el isómero

*meridional*). En contraposición, con los isómeros cis-trans de los sistemas  $MA_2B_4$ , de los cuales existen cientos, sólo se ha caracterizado media docena de isómeros *fac-mer*:  $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$ ,  $[Pt(NH_3)_3Br_3]^+$ ,  $[Pt(NH_3)_3I_3]^+$ ,  $[Ir(H_2O)_3Cl_3]$ ,  $[Rh(CH_3CN)_3Cl_3]$  y  $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ .

Si se aumenta el número de diferentes clases de ligandos o si participan ligandos polidentados, pueden suceder más casos de isomería, pero estas se pueden relacionar con los isómeros cis-trans anteriormente citados, en lugar de los términos cis-trans o *facial-meridional* se puede utilizar un sistema numérico o de letra. De este modo, el isómero facial es el a, b, c, ó 1, 2, 3 y el isómero meridional es el a, b, c, f ó 1, 2, 3. (35, 42, 46, 47, 48)

#### 4.5.1 Distorsiones tetragonales a partir de la simetría octaédrica.

Si dos ligandos trans en un complejo octaédrico (por ejemplo, los que se encuentran a lo largo del eje z) se acercan o se alejan del ion metálico, se dice que el complejo resultante muestra una distorsión tetragonal; comúnmente, tales distorsiones no resultan favorables, puesto que sólo conducen a una pérdida en la energía de enlace, sin embargo, en ciertas circunstancias, la presencia de un efecto de **Jahn-Teller** orienta hacia dicha distorsión.

El teorema de Jahn-Teller establece que, para una molécula no lineal, que presenta un estado electrónicamente degenerado, se produce la distorsión para abatir la simetría, eliminar la degeneración y reducir la energía. Cuando los gigantes del eje z se han alejado, interactúan menos con los orbitales que muestran un componente z, es decir, el  $d_z^2$ ,  $d_{xz}$  y el  $d_{yz}$ , dichos orbitales se estabilizan como consecuencia de la regla del "centro de gravedad", los orbitales que carecen de un componente z, es decir, los  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ , experimentan un aumento de energía en una cantidad proporcional a la de los que disminuyeron en energía. No es posible determinar *a priori* la importancia de estos desdoblamientos, puesto que no es posible evaluar la cantidad de distorsión que se producirá, se puede decir que el desdoblamiento de los orbitales de mayor energía  $e_g$  ( $\delta_1$ ) será un poco mayor que la de los orbitales de menor energía,  $t_{2g}$ , ( $\delta_2$ ) y que ambos serán relativamente pequeños con respecto a  $10Dq$ .

El teorema de Jahn-Teller, *per se*, no predice qué tipo de distorsión tendrá lugar, sino sólo que permanecerá el centro de simetría, los ligandos en z se pueden alejar como en el ejemplo planteado anteriormente, o bien, se

pueden acercar. En este último caso el desdoblamiento es semejante, pero se invierte el desdoblamiento secundario dentro de los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ .

Es posible describir el efecto de Jahn-Teller en términos de un modelo físico que puede resultar intuitivamente más aceptable que un teorema abstracto; nótese que una configuración electrónica que es susceptible de producir una distorsión de Jahn-Teller como la  $d^1$ , no es esféricamente simétrica. Considérese que el electrón se encuentra en el orbital  $d_z^2$ ; al acercarse seis ligandos para producir un complejo cuasioctaédrico, los ligandos que se aproximan por el eje  $z$  serán repelidos un poco por la presencia del electrón, a fin de considerar lo anterior desde otro punto de vista, la electronegatividad o atracción de los iones metálicos por parte de los electrones de los ligandos será menor en la dirección  $z$  que en las direcciones  $x$  o  $y$ . Esta electronegatividad anisotrópica dará como resultado la formación de enlaces más fuertes hacia los ligandos  $x$  e  $y$ , y más débiles con respecto a los ligandos  $z$ . Por lo tanto, se espera que los primeros sean más cortos y los últimos, más largos ("alejamiento en  $z$ "). Por el contrario, si inicialmente se sitúa el electrón en el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , la electronegatividad anisotrópica actuará en forma inversa y se observaría un acercamiento a lo largo del eje  $z$  ("acercamiento en  $z$ "). Este modelo cualitativo tiene la ventaja de ser más fácil de visualizar, pero no proporciona los resultados cuantitativos.

Considérese un ion, sujeto a una distorsión de Jahn-Teller,  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . El ion  $\text{Ti}(\text{III})$  es una especie  $d^1$ , en tanto que en un campo octaédrico la configuración es  $t_{2g}$ . El nivel  $t_{2g}$  muestra una degeneración triple, y el teorema de Jahn-Teller impide que sea ocupado por un solo electrón sin que se presente distorsión alguna (nótese que el ion  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $d^3$ , sería factible, dado que no hay degeneración). Si ocurre algún tipo de distorsión, el electrón puede ocupar un nivel de menor energía, sin embargo, nótese que el teorema de Jahn-Teller, per se, no predice de qué manera sucederá la distorsión, no obstante, en este caso es fácil comprender que la estabilización del electrón en la distorsión donde "z está más cerca" es el doble de cuando ocurre con "alejamiento en  $z$ ", por lo tanto, es de esperar que el ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  sea un octaedro distorsionado, el cual sufre una compresión a lo largo del eje  $z$ , los niveles superiores  $e_g$  también están desdoblados, pero no existe un efecto energético, puesto que no se encuentran ocupados en el estado fundamental, el estado excitado  $t_{2g}^0 e_g^1$  también estará sujeto a una distorsión del mismo tipo.

La mejor prueba de la validez de los efectos de Jahn-Teller en los compuestos de metales de transición proviene de los estudios estructurales de sólidos que contienen Co(II), este último presenta una configuración  $d^7$  y, en un campo octaédrico, el noveno electrón tiene la opción de entrar en el orbital  $d_{z^2}$  o en el  $d_{x^2-y^2}$ ; por consiguiente el complejo octaédrico es degenerado y no se espera que exista en forma no distorsionada. De otro modo, el sistema  $d^9$  se puede comprender mediante el "formalismo del hueco" el cual considera al Co(II) como un sistema esférico  $d^{10}$  con un hueco o electrón faltante. Desde este punto de vista, el hueco se comporta de la misma manera que el electrón, salvo que, en vez de buscar el orbital disponible de menor energía, el hueco tiende a "flotar" más arriba de lo que podría en un complejo no distorsionado.

Una vez más, el teorema de Jahn-Teller no proporciona pista alguna acerca de qué clase de distorsión se llevará a cabo, sino simplemente señala que debe suceder; ha habido una gran controversia respecto a las predicciones teóricas de si un complejo va a presentar alargamiento o compresión a lo largo del eje z, pero no se ha llegado a ningún acuerdo general. Experimentalmente se observa que en una serie de compuestos de Cu(II), la distorsión generalmente constituye el alargamiento en el eje z. En la tabla que se presenta a continuación, se enumeran algunas distancias en cristales, en los cuales el ion Cu(II) está rodeado por seis aniones en una situación aproximadamente octaédrica. Se puede presentar cierta distorsión a consecuencia de otros factores como los efectos de empaquetamiento cristalino, etc., pero es muy poco probable que esto suceda en la serie completa, lo cual corrobora ampliamente las predicciones de Jahn-Teller. Es interesante hacer notar que los enlaces "cortos" presentan una situación de radio aproximadamente constante para el ion  $Cu^{2+}$ , mientras que los enlaces "largos" no muestran un valor constante, esto es de esperarse, ya que la distorsión o alargamiento de los enlaces largos puede suceder en diferente magnitud.

La degeneración de los orbitales sucederá sólo cuando el nivel  $e_g$  o  $t_{2g}$  se encuentre parcialmente lleno. Como el desdoblamiento del nivel  $e_g$  es un tanto mayor que el desdoblamiento del nivel  $t_{2g}$ , en consecuencia se debe esperar que las configuraciones  $d^4$  y  $d^9$  de campo débil y  $d^7$  y  $d^9$  de campo fuerte muestren los mayores efectos. El Cu(II) es un excelente ejemplo de una especie  $d^9$  que da lugar a una distorsión de Jahn-Teller. Se cuenta con pocos datos que apoyen la distorsión de Jahn-Teller en  $d^4$  de espín alto o  $d^7$  de espín bajo. El Cr(II) y el Mn(III) son especies  $d^4$  y en ambos casos se encuentran situaciones

distorsionadas en algunos compuestos. Por lo tanto el efecto de Jahn-Teller es el origen de las diferencias entre el  $\text{CrF}_2$  y  $\text{MnF}_2$ .

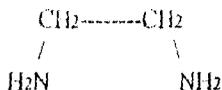
Compuesto	Distancia (pm)	$r_{\text{Cu}}$	distancia (pm)	$r_{\text{Cu}}$
$\text{CuF}_2$	4F a 193	122	2F a 227	156
$\text{K}_2\text{CuF}_4$	2F a 195	124	4F a 208	147
$\text{KCuF}_3$	2F a 196	125	4F a 207	146
$\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2F a 189	118	2F a 247	176
$\text{CuCl}_2$	4Cl a 230	131	2Cl a 295	196
$\text{CsCuCl}_3$	4Cl a 230	131	2Cl a 265	166
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2Cl a 228	129	2Cl a 295	196
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2N a 127	127	2Cl a 305	206
$\text{CuBr}_2$	4Br a 240	126	2Br a 318	204
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4HCOO a 200	127	2H <sub>2</sub> O a 236	163
$\text{Cu}(\text{prolina})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2N a 199	124	2H <sub>2</sub> O a 252	179
$\text{Cu}(\text{DMG})_2$	4N a 194	119	2O a 243	170
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	2NH <sub>3</sub> a 195	120	4Cl a 276	177

Nota:

.. el radio de Cu ( $r_{\text{Cu}}$ ) se obtuvo al restar el radio covalente del átomo ligando Cu-X.

Tabla 4.5.1.1 Distancias cristalinas para compuestos de Cu(II)

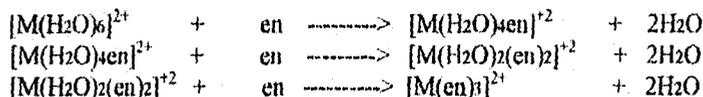
Ningún estudio del efecto de Jahn-Teller podría ser completo sin que se considerara el problema de los compuestos quelato, la misma naturaleza del anillo quelato tiende a restringir la distorsión de la estructura octaédrica perfecta que puede experimentar un complejo dado que el quelato presentará una "apertura" determinada, es decir, una distancia específica entre los átomos de coordinación.



abertura

figura 4.5.1.1. Abertura del quelato

Un ejemplo de la oposición entre la estabilidad proveniente del efecto de Jahn-Teller y las condiciones geométricas requeridas por el quelato se observa en los complejos de etilendiamina de Cu(II). La mayoría de los iones divalentes de los metales de transición forman complejos con la etilendiamina (en) mediante reemplazos sucesivos de moléculas de agua:



Las constantes de estabilidad en cada caso,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ , son una medida de la tendencia del etilendiamina a reemplazar dos, cuatro y seis moléculas de agua, dando lugar a la formación de mono, bis y tris (etilendiamina). Los valores de estas constantes para los iones desde  $\text{Mn}^{2+}$  hasta  $\text{Zn}^{2+}$  muestran una continua tendencia a aumentar ligeramente la estabilidad de todos los complejos de etilendiamina hacia el final de la serie, sin embargo, el Cu(II) constituye una excepción. El complejo  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  es marcadamente inestable. Esta carencia de estabilidad puede relacionarse directamente con la distorsión necesaria en un ion  $d^9\text{Cu}^{2+}$ , el complejo bis (etilendiamina),  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , se puede distorsionar fácilmente permitiendo que las dos moléculas de agua trans se alejen del cobre, mientras que los dos anillos de etilendiamina permanecen relativamente inalterables al contrario, el complejo de tris (etilendiamina) no puede sufrir distorsión tetragonal sin tensionar por lo menos dos de los anillos quelantes.

En resumen podemos decir que la distorsión puede suceder sólo hasta cierto grado, pues después es equilibrada por otros factores energéticos, si se supone un complejo energético no distorsionado, sujeto a una distorsión de

Jahn-Teller (el cual lógicamente no tiene una existencia real, puesto que la forma distorsionada siempre será de menor energía) los átomos se encuentran en posiciones de equilibrio, de manera que las energías de enlace son máximas y mínimas las repulsiones. Si ahora se permite que suceda la distorsión, el complejo *ganará energía estabilizante* por el desdoblamiento de Jahn-Teller de los niveles degenerados, pero existirá una tendencia de los otros términos energéticos a ser menos significativos, de ahí que la condición de energía mínima se alcanza cuando la proporción de energía ganada a partir de la distorsión de Jahn-Teller se equilibra por la pérdida debido a otros factores.

La estructura de  $\{(\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{MQ}^+)\}(\text{PF}_6)_2$  (bpy es 2,2'-bipiridina;  $\text{MQ}^+$  es N-metil-4,4'-bipiridino catión) es determinada por difracción de rayos X en la cual se observa que el complejo es el isómero facial y es de geometría tetraédrica distorsionada. El ángulo dihedral entre los dos anillos piridil del ligando  $\text{MQ}^+$  a  $47^\circ$  en el cristal, la similitud entre los electrones  $d\pi \rightarrow \pi^*$  (ligando  $\text{MQ}^+$ ) de las energías de transición en solución de un cristal orgánico y hejuelas de bromuro de potasio sugieren que el ángulo diedral entre los dos anillos del ligando  $\text{MQ}^+$  pueden ser muy cercanos al medio independiente. Los resultados del espectro y estudios electroquímicos en una serie de complejos proporcionan la siguiente información: (1) El ángulo dihedral tiene un efecto significativo en las energías e intensidades del metal  $\text{MQ}^+$ -base metálica a la carga de transición transferida (MLCT), (2) el orden relativo de la bpy y  $\text{MQ}^+$  basados en los estados excitados MLCT en  $\{(\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{MQ}^+)\}^{2+}$  dependen del ángulo dihedral, y (3) la carga en el ángulo dihedral y el solvente dipolar juegan un papel muy importante en la inducción de carga  $\pi^*$  (bpy)  $\rightarrow \pi^*(\text{MQ}^+)$  en la transferencia electrónica intermolecular  $\{(\text{bpy})\text{Re}^{\text{II}}(\text{CO})_3(\text{MQ}^+)\}^{2+} \rightarrow \{(\text{bpy})\text{Re}^{\text{II}}(\text{CO})_3(\text{MQ}^+)\}^{2+}$ . (38, 58)

#### 4.6 Coordinación ocho.

Los complejos octacoordinados son terceros por su abundancia después de los complejos hexacoordinados y tetracoordinados, puesto que la mayoría de los iones  $f$  forman complejos octacoordinados. Las causas de la formación de complejos octacoordinados son:

1. El catión metálico debe ser lo suficientemente voluminoso para poder acomodar ocho ligandos sin presentar hacinamiento. Por lo cual los iones 4d y 5d, como Zr, Hf, Nb, Ta, Mo y W forman complejos octacoordinados, mientras que los iones 3d son bastante raros debido al tamaño menor de los iones.
2. El átomo donador debe ser pequeño, por ejemplo, C, N, O o F.
3. El ion metálico debe tener una carga formal positiva alta, de forma tal que los enlaces octacoordinados no produzcan una densidad de carga negativa excesiva sobre el átomo central. Por lo cual los iones metálicos deben ser iones d0, d1, o d2 con una carga iónica de +3 o superior a +3. (36)

#### 4.6.1 Distorsiones en el número de coordinación ocho.

Existen dos principales formas de distorsión en el cubo, el antiprisma cuadrado y el dodecaedro (APC y Dd), la primera consiste en la rotación de una de las caras en 45° respecto a la cara opuesta, disminuye la repulsión entre átomos adyacentes manteniendo sin alteración las distancias M-X, el poliedro resultante es el antiprisma cuadrado, su cara superior es cuadrada, lo mismo que su cara inferior y sus caras verticales son ocho triángulos isósceles. Para comprender mejor esta segunda distorsión conviene tener en cuenta que el cubo está formado por dos tetraedros interpenetrantes, se produce la distorsión cuando los vértices de uno de estos tetraedros se desplazan en forma tal de disminuir los dos ángulos verticales, o sea, para producir la elongación del tetraedro, mientras que los vértices del otro se desplazan en forma tal de producir un tetraedro aplanado. Los tetraedros distorsionados en cualquiera de estas formas se denominan bifenoides (simetría D<sub>2d</sub>) y el poliedro resultante, de ocho vértices, formado por los dos bifenoides interpenetrantes, se denominan dodecaedro. Como se indica en la figura 4.6.1.1, los ocho vértices de este dodecaedro no son equivalentes, sino que están divididos en dos conjuntos bifenoidales, en cambio los que corresponden a cada uno de los conjuntos son equivalentes entre sí.

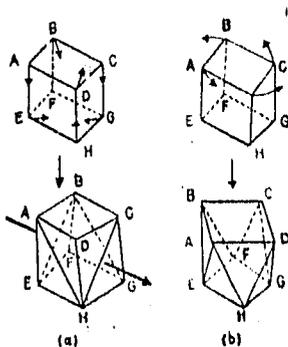


figura 4.6.1.1. Distorsiones del cubo para formar a) el dodecaedro y b) el antiprisma cuadrado

Las distribuciones de antiprisma cuadrado se encuentran en el ion  $[\text{ReF}_8]^{2-}$ , en el ion  $[\text{TaF}_8]^{3-}$ , en el acetilacetato de circonio (IV), alrededor del  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  en el  $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$  y alrededor del  $\text{Th}^{\text{IV}}$  en el  $\text{ThI}_4$ . se encuentran ejemplos de la distribución dodecaédrica en el  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  (compariendo átomos de F), en  $[\text{TiCl}_4(\text{diars})_2]$  y varios compuestos análogos de Ti y Zr, también en  $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ . El ion  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ , también posee simetría dodecaédrica en la sal de potasio cristalina, pero existen afirmaciones contradictorias acerca de su estructura en solución. No puede excluirse la posibilidad de que en solución pase a simetría de antiprisma cuadrado.

Una forma de coordinación ocho, estrechamente vinculada con el dodecaedro más o menos equidimensional de la figura anterior, se encuentra en dos compuestos que contienen ligandos bidentados, en los cuales los dos átomos donadores son mantenidos a distancia mucho menor que lo que sus radios de Van der Waals permitiría en condiciones normales. Así, en el compuesto  $\text{K}_3\text{CrO}_8$ , hay átomos de cromo, que formalmente se encuentran en el estado de oxidación V, que están rodeados por cuatro iones peróxido dispuestos de manera tal que un átomo de cada peróxido está situado en el vértice de un bifenóide elongado, los ángulos verticales son de  $87^\circ$ , el otro átomo de cada peróxido está ubicado en uno de los vértices de un bifenóide

extremadamente achatado (ángulos verticales  $174^\circ$ ). Esta última distribución apenas se diferencia de una distribución plana cuadrada. los átomos de oxígeno del bifenoide alargado están unos  $0.1 \text{ \AA}$  más cerca del Cr que aquellos del bifenoide casi cuadrado.

Una distribución en cierto modo parecida se encuentra en el ion  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ , donde cada  $\text{NO}_3^-$  es bidentado, los ángulos verticales del bifenoide elongado son de aproximadamente  $95^\circ$ , mientras que los del bifenoide aplanado son de alrededor de  $185^\circ$ . En este caso, la longitud de las uniones difiere considerablemente, siendo iguales a  $2.04 \text{ \AA}$  en el elongado y  $2.41$  y  $2.70$  en el aplanado. (27, 58).

Para finalizar los números de coordinación de los complejos, es importante mencionar que un ion metálico dado puede tener más de un número de coordinación y geometría característicos. Aparentemente, existen algunos iones metálicos que poseen un número de coordinación característico, como el Co (III); parece que no existe ningún complejo del Co(III) en el cual la esfera de coordinación no sea octaédrica, por supuesto, es posible forzar el ion Co(III), en ciertos compuestos sólidos con estructura extensa y rígida, dentro de otra configuración, por ejemplo tetraédrica, pero pocos químicos especializados en compuestos de coordinación estarán en desacuerdo con la afirmación de que la esfera de coordinación característica del Co(III) consiste de seis ligandos, dispuestos en forma octaédrica. Si consideramos Ni(II), nos encontramos con una situación totalmente opuesta, existen numerosos compuestos de Ni(II), perfectamente conocidos, en cada una de las siguientes clases: octaédrica con número de coordinación seis; planar con número de coordinación cuatro; y tetraédrica con número de coordinación cuatro. El Zn (II) y el Co(II) también adoptan cualquiera de estas tres formas; muchos otros iones pueden adoptar por lo menos dos formas diferentes, cuál de ellas adoptan depende de las condiciones, tipo de ligando, etc. (27, 58)

## 5.- ISÓMERA.

Se denominan isómeros las moléculas o iones que poseen la misma composición química pero difieren en su estructura. Generalmente esta diferencia de estructura se mantiene aún en solución. Los complejos metálicos presentan diversas formas de isomería, siendo las más importantes la geometría y la óptica; un hecho general es que sólo se encuentran isómeros entre los complejos que reaccionan lentamente, esto ocurre porque los complejos que son capaces de reaccionar rápidamente se reagrupan para dar solamente la especie más estable (5, 18).

### 5.1 Isomería geométrica.

En los complejos metálicos los grupos ligados pueden ocupar diversas posiciones alrededor del átomo central, como los grupos ligados generalmente o son vecinos (cis) o están en posiciones opuestas (trans) este tipo de isomería se denomina frecuentemente isomería cis-trans. La isomería cis-trans no es posible en los complejos porque en estos sistemas todas las posiciones son adyacentes entre sí, sin embargo, la isomería cis-trans es muy común en los complejos cuadrados planos y en los octaédricos.

Los complejos de platino (II) son muy estables y reaccionan lentamente; entre ellos se encuentran numerosos ejemplos de isomería geométrica cuadrangular plana, el más conocido es sin duda el del cis y trans  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  I y II. Se conocen numerosos compuestos del tipo cis y trans  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ ,  $[\text{PtABX}_2]$  y  $[\text{PtA}_2\text{XY}]$ . (A y B son grupos ligados neutros como  $\text{NH}_3$ , pi,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  y  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ . X e Y son grupos ligados aniónicos como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{SCN}^-$ . Los isómeros se distinguen fácilmente mediante el empleo de técnicas de difracción de rayos X.

Se conocen algunos compuestos de platino (II) que contienen cuatro grupos ligados diferentes  $[\text{PtABCD}]$ . Si tenemos en cuenta que cualquiera de estos grupos B, C o D puede estar en posición trans con respecto a A, es evidente que este compuesto debe existir en tres formas isómeras. El primer

complejo que pudo ser obtenido de esta manera fue el catión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{NO}_2)]^+$ .

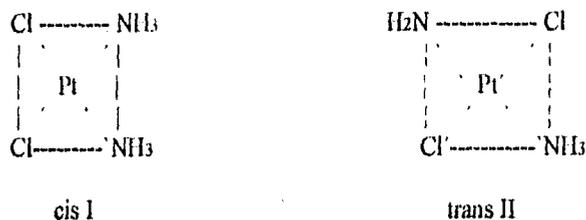


figura 5.1.1 Estructuras de complejos de platino

Para caracterizar la estructura de un cierto isómero es conveniente encerrar los dos conjuntos de grupos ligandos trans entre paréntesis especiales ( $\langle \rangle$ ); por ejemplo  $[\text{M}\langle\text{AB}\rangle \langle\text{CD}\rangle]$  significa que A y B están en posiciones trans y por lo tanto C y D deben estar también en posiciones trans.

La isomería geométrica de los compuestos octaédricos están muy estrechamente vinculada a la isomería en los complejos cuadrangulares planos. Entre los complejos más conocidos de isomería geométrica octaédrica se encuentran las formas violeta (cis) y verde (trans) de los cationes del diclorotetraamincobalto (III) y cromo (III). Se han preparado y caracterizado centenares de compuestos isómeros del tipo  $[\text{MA}_4\text{X}_2]$ ,  $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$ ,  $[\text{MA}_4\text{XY}]$  y  $[\text{M}(\text{AA})_2\text{XY}]$  donde  $\text{M} = \text{Co (III), Cr (III), Rh (III), Ir (III), Pt (IV), Ru (II) y Os (II)}$ . Se conocen pocos isómeros del tipo  $[\text{MA}_3\text{X}_3]$ ; estos compuestos sólo pueden formar dos isómeros geométricos. El número más grande de isómeros geométricos que podría esperarse de un complejo del tipo  $[\text{MACBDEF}]$  en el cual todos los grupos ligandos fuesen diferentes, es de 15 formas geométricas diferentes (cada forma tendría además un isómero óptico.); el único compuesto de este tipo que ha sido preparado es el  $[\text{Pt}(\text{pi})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)(\text{Cl})(\text{Br})(\text{I})]$ , se obtuvo en tres formas distintas pero no se ha realizado ningún intento por separar los 15 isómeros.

Los grupos ligandos bidentados asimétricos originan isómeros geométricos en forma similar a la descrita para complejos cuadrangulares planos.(5)

## 5.2 Isomería óptica.

La isomería óptica se conoce desde los clásicos experimentos realizados en 1848 por Luis Pasteur, sabemos que el tartrato de sodio y amonio existe en dos formas distintas. Los cristales de ambas formas difieren y Pasteur fue capaz de separarlos a mano.

Las disoluciones acuosas de los dos isómeros poseen la propiedad de hacer girar el plano de la luz polarizada (que es un haz de luz que vibra en un solo plano) hacia la derecha o hacia la izquierda. Debido a esta propiedad los isómeros se denominan *ópticamente activos* o *isómeros ópticos*; a uno se le llama isómero *dextro* (d) y al otro *levo* (l). La magnitud de la rotación del plano de vibración de la luz polarizada es la misma en ambos casos, pero el isómero dextro hace girar el plano hacia la derecha y el levo hacia la izquierda, en consecuencia, ambas rotaciones se anulan mutuamente en disoluciones que contienen concentraciones iguales de ambos isómeros. Una mezcla d, l de esta clase se denomina *mezcla racémica*, como su disolución no produce rotación del plano de polarización de la luz, es ópticamente inactiva.

La propiedad que determina que una molécula tenga actividad óptica es la asimetría o falta de simetría, las relaciones de simetría de los isómeros ópticos son similares a las que guardan entre sí la mano derecha y la mano izquierda, o los pies, o los guantes o zapatos. La diferencia entre las estructuras es bastante sutil, la posición relativa del pulgar respecto a los demás dedos es la misma en cada mano, sin embargo, las dos manos son diferentes, una de ellas es la imagen de la otra en un espejo. En una molécula ópticamente activa la situación es análoga, una molécula o ion que no posea un plano de simetría, es decir que no pueda dividirse en dos mitades idénticas es ópticamente activa. Otro ensayo que puede aplicarse cuando se intenta decir si una molécula es ópticamente activa es comparar la molécula con su imagen en un espejo, si la estructura y su imagen especular son diferentes, la estructura poseerá actividad óptica.

Los isómeros d y l de un compuesto dado se llaman *enantiomorfos* o *enantiómeros*, que significa «formas opuestas». En general poseen propiedades física y químicas idénticas, difieren solamente en el sentido en que hacen girar el plano de la luz polarizada, esta es la propiedad que permite detectarlos fácilmente y mediante el cual se les diferencia, se emplea para ello un instrumento bastante simple llamado polarímetro.

Es interesante observar que a veces los efectos fisiológicos de los enantiómeros son muy diferentes, así por ejemplo la nicotina-l, que se encuentra en el tabaco es mucho más tóxica que la nicotina-d que se prepara en el laboratorio. Estos efectos específicos se atribuyen a la presencia de zonas de reacción asimétrica en los sistemas biológicos. Debido a que los enantiómeros son muy parecidos y a que durante las reacciones químicas son producidas siempre en iguales cantidades, se requieren técnicas especiales para la separación de las dos formas, frecuentemente un isómero óptico que se ha aislado se transforma para dar una mezcla racémica; este proceso se denomina *racemización*.

El ejemplo más simple de molécula asimétrica es una estructura tetraédrica en la cual el átomo central está rodeado por cuatro átomos o grupos diferentes, como lo muestra la figura 5.2.1

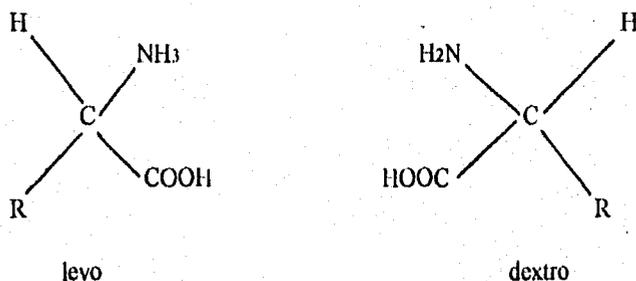


figura 5.2.1 Molécula asimétrica

Para que exista actividad óptica no es preciso que existan cuatro grupos diferentes alrededor del átomo central; el único requisito es que la molécula y su imagen en un espejo sean diferentes.

Los complejos cuadrangulares planos muy rara vez son ópticamente activos, en la mayor parte de los casos (por ejemplo en los complejos del tipo  $[MABCD]$ ) el plano de las moléculas es un plano de simetría.

Contrariamente en lo que sucede en los sistemas tetracoordinados, los sistemas hexacoordinados ofrecen numerosos ejemplos de isomería óptica que es muy frecuente entre compuestos o iones del tipo  $[M(AA)_3]$ ; los grupos ligandos bidentados contienen generalmente carbono, pero se conocen por lo menos tres complejos puramente inorgánicos que son ópticamente activos, uno de ellos fue preparado por Werner para demostrar que la actividad óptica de estos sistemas no se debe a la presencia del carbono.

El hecho de que los sistemas del tipo  $M(AA)_3$  puedan ser resueltos en isómeros ópticos es una evidencia para demostrar que tienen configuración octaédrica porque ni un prisma trigonal ni una estructura plana darían lugar a actividad óptica.

Otro tipo muy común de complejos ópticamente activos es el que posee la fórmula general  $[M(AA)_2X_2]$ . La presencia de grupos multidentados en los complejos metálicos también puede dar lugar a, la isomería óptica. Uno de los muchos casos de esta clase es el d y l  $[Co(EDTA)]$ .

Para finalizar con este tipo de isomería, debemos observar que la designación de un isómero óptico como dextro o levo tiene sentido solamente si se conoce la longitud de onda de la luz empleada (45).

#### 4.3 Isomería de estructural.

Los isómeros de constitución tienen fórmulas idénticas, pero difieren los enlaces átomo a átomo, existen numerosas formas de esta clase de isomería, de las cuales únicamente se describen a continuación cinco de las más comunes.

a) Isomería de hidratación.

El ejemplo clásico de este tipo de isomería es el formado por los tres complejos hidratados de cloruro de cromo que poseen de fórmula empírica  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La forma verde comercial de este compuesto (llamada cloruro verde de Rocoura) se obtiene en disoluciones concentradas en ácido clorhídrico y se le asigna la fórmula  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sin embargo, al disolver este complejo en el agua los iones  $\text{Cl}^-$  enlazados al metal son reemplazados sucesivamente por moléculas de agua, dando primeramente al compuesto azul-verde  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y finalmente el compuesto violeta  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

b) Isomería de ionización.

Esta forma de isomería es en cierta forma semejante a la isomería de hidratación, sin embargo, en lugar del canje de iones coordinados por agua, los isómeros de ionización proceden del intercambio de dos iones entre las esferas de coordinación interna y externa, por ejemplo, el complejo formado por el cobalto (III), cinco moléculas de amoníaco, un ion bromuro y un ion sulfato, existe en dos formas, de las que una es de color violeta oscuro (A) y la otra violeta-rojo (B). La forma violeta oscura (A) da un precipitado con cloruro de bario, pero no precipita con nitrato de plata. La forma (B) se comporta de forma inversa. Por tanto es probable que los dos complejos se puedan formular como  $\text{A} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  y  $\text{B} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ . Otro ejemplo de isomería de ionización es el formado por el par de complejos *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_2$  (verde) y  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$  (rojo).

c) Isomería de coordinación.

Esta isomería es solo posible para sales en las que tanto el anión como el catión contienen un ion metálico que puede actuar como centro de coordinación. La isomería nace a consecuencia de una diferente distribución de los ligandos entre los dos iones metálicos. Por ejemplo, si dos iones metálicos diferentes (M y M') y dos ligandos distintos (a y b) son los que participan en la formación del complejo, dos de los isómeros posibles serían  $[\text{M}a_x][\text{M}'b_x]$  y  $[\text{M}'a_x][\text{M}b_x]$ .

a) Isomería de hidratación.

El ejemplo clásico de este tipo de isomería es el formado por los tres complejos hidratados de cloruro de cromo que poseen de fórmula empírica  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La forma verde comercial de este compuesto (llamada cloruro verde de Rocoura) se obtiene en disoluciones concentradas en ácido clorhídrico y se le asigna la fórmula  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sin embargo, al disolver este complejo en el agua los iones  $\text{Cl}^-$  enlazados al metal son reemplazados sucesivamente por moléculas de agua, dando primeramente al compuesto azul-verde  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y finalmente el compuesto violeta  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

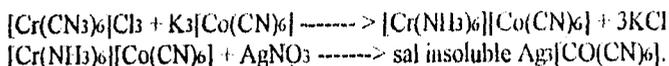
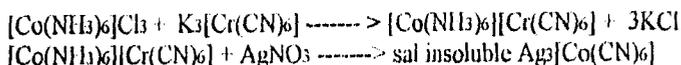
b) Isomería de ionización.

Esta forma de isomería es en cierta forma semejante a la isomería de hidratación, sin embargo, en lugar del canje de iones coordinados por agua, los isómeros de ionización proceden del intercambio de dos iones entre las esferas de coordinación interna y externa, por ejemplo, el complejo formado por el cobalto (III), cinco moléculas de amoníaco, un ion bromuro y un ion sulfato, existe en dos formas, de las que una es de color violeta oscuro (A) y la otra violeta-rojo (B). La forma violeta oscura (A) da un precipitado con cloruro de bario, pero no precipita con nitrato de plata. La forma (B) se comporta de forma inversa. Por tanto es probable que los dos complejos se puedan formular como  $\text{A} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  y  $\text{B} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ . Otro ejemplo de isomería de ionización es el formado por el par de complejos *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_2$  (verde) y  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$  (rojo).

c) Isomería de coordinación.

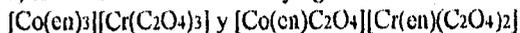
Esta isomería es solo posible para sales en las que tanto el anión como el catión contienen un ion metálico que puede actuar como centro de coordinación. La isomería nace a consecuencia de una diferente distribución de los ligandos entre los dos iones metálicos. Por ejemplo, si dos iones metálicos diferentes ( $\text{M}$  y  $\text{M}'$ ) y dos ligandos distintos ( $\text{a}$  y  $\text{b}$ ) son los que participan en la formación del complejo, dos de los isómeros posibles serían  $[\text{M}\text{a}_x] [\text{M}'\text{b}_x]$  y  $[\text{M}'\text{a}_x] [\text{Mb}_x]$ .

Se encuentra un ejemplo real de isomería de coordinación en dos de las sales que tienen la fórmula empírica  $\text{CoCr}(\text{NH}_3)_6(\text{CN})_6$ . Pueden prepararse y se pueden determinar sus constituciones mediante las siguientes reacciones:



Se pueden mencionar como ejemplos adicionales de isomería de coordinación los siguientes:

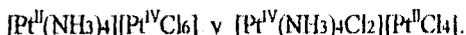
a) iones metálicos diferentes y ligandos bidentados distintos:



b) iones metálicos idénticos pero ligandos diferentes:



c) iones metálicos idénticos en distintos estados de oxidación; ligandos diferentes:



d) Isomería de polimerización.

En química orgánica la palabra polímero implica el enlace de pequeños radicales o moléculas en cadenas, capas o redes, sin embargo, en la química de coordinación, el término isomería de polimerización tiene un significado ligeramente diferente, cada miembro de una serie de isómeros de polimerización tiene la misma fórmula empírica y la fórmula molecular de cada uno de ellos es un múltiplo de la fórmula más simple, sin embargo, los isómeros de polimerización inorgánica no se forman por el enlace químico directo de pequeñas unidades para dar unidades mayores.

Se dice que los compuestos son isómeros de polimerización cuando tienen la misma composición estequiométrica, tienen composiciones moleculares que son múltiplos de la relación estequiométrica más sencilla. Desde luego el nombre utilizado es poco adecuado, ya que en general no se puede realizar experimentalmente el proceso de polimerización de las sustancias más sencillas

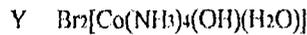
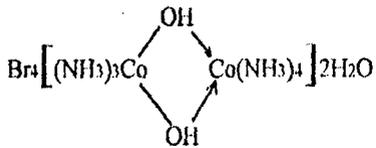
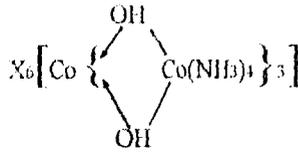
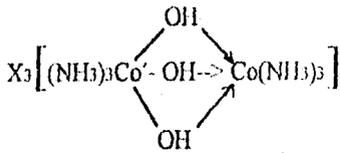
para obtener las más complicadas. Las diferencias entre los isómeros de polimerización son diferencias de ordenación, no de un número de veces que se repite un grupo.

Werner estableció diferencias entre los polímeros de coordinación y los polímeros nucleares dentro de los compuestos de coordinación, la polimerización de coordinación se presenta por ejemplo en la serie de compuestos que se derivan del trinitrotriamincobalto (III) y el diclorodiamminplatino (II), tal como se indica en la siguiente tabla. Series semejantes se encuentran en los siguientes compuestos:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ptpy}_2\text{Cl}_2]$ . py= piridina

Número de grupos estequiométricos	Serie del cobalto y del platino
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$
1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
2	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$
2	$[\text{PtCl}_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$
2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]$
3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$
3	$[\text{PtCl}_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]$
4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$
4	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3$
5	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]$

Tabla 5.3.1 Polimerización de coordinación

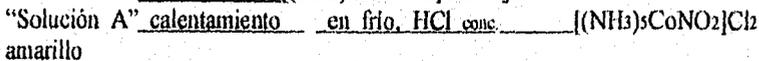
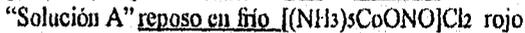
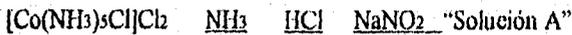
La isomería de polimerización nuclear es más rara y quizás se aprecie mejor con los siguientes ejemplos:



como es de esperar dada la diferencia de ordenación dentro de estos isómeros de polimerización, existen considerables diferencias de propiedades físicas y químicas entre ellos(40, 55).

#### 5.4 Isomería de enlace.

Esta isomería se presenta en ligandos que son capaces de enlazarse mediante un tipo de átomo donador en determinado caso, pero mediante otro átomo diferente en otro complejo. El primer ejemplo de este tipo de isomería fue presentado por Jørgensen, el químico contemporáneo de Werner, Su método de preparación fue el siguiente:



Jørgensen y Werner concordaron en que la diferencia existente entre los dos isómeros radica en el enlace del grupo  $\text{NO}_2$  al cobalto. Se asignó la estructura unida por el N ("nitro") al isómero amarillo y la estructura unida por



figura 5.1.1 Clasificación de iones aceptores en sus estados de valencia

Los metales de la clase A generalmente se enlazan más fuertemente con ligandos cuyos átomos dadores se encuentran en el segundo periodo (N, O, F), mientras que los de la clase B forman complejos más estables con los elementos de los periodos siguientes (S, P, Cl, etc.), puesto que con la única excepción de los grupos  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{CN}^-$ , todos los ligandos que presentan comportamiento ambidentado poseen un átomo dador del segundo periodo del sistema periódico y otro del tercero o de un periodo posterior, resulta claramente importante la naturaleza del átomo aceptor. Por ejemplo, el complejo más estable formado entre el ion  $\text{SCN}^-$  y el Pd (II) es el isómero de enlace unido a través del S  $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , mientras que el complejo análogo formado por el Cd(II), ion que se considera intermedio entre los de la clase A y los de la clase B, presenta ligandos  $\text{SCN}^-$  enlazados a través del N y a través del S, y el Co(III) forma el complejo enlazado a través del N en  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ . (45).

Las amidas de los ácidos carboxílicos (Y, R=H, alquil, aril) y moléculas relacionadas (Y, R= $\text{NH}_2$ , NMe<sub>2</sub>, OH, Oet) interactúan con iones de los metales de transición a través de los átomos de nitrógeno o del oxígeno del carbonilo y la síntesis y la interconversión de la unión del par isomérico pueden estar sujetos a los recientes estudios, en la metanosulfonamida, MeSONH<sub>2</sub> (II), el azufre análogo de la acetamida, MeCONH<sub>2</sub> (sólo distinto de tioacetamida) es un ligando ambidentado, sólo en adición a los centros de oxígeno y nitrógeno, el azufre central también actúa como un átomo donador de un ion metálico. Los complejos de unión isomérica de estructura análoga a la del dimetilsilfoxido (IV) enlazados a través del oxígeno o azufre pueden ser identificados por un número de metales de transición (notablemente Ru<sup>II</sup>, Ru<sup>III</sup>, Rh<sup>II</sup> y Pt<sup>II</sup>), aunque únicamente el enlace oxígeno es conocido por  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{Me}_2\text{SO})]^{3+}$ . (57).

Los efectos estéricos y electrónicos de los demás ligandos enlazados al átomo metálico aceptor tienen un gran efecto sobre el comportamiento de los ligandos ambidentados durante la coordinación. Por ejemplo, en contraste con el complejo enlazado a través del N en  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ , la sustitución de los ligandos  $\text{NH}_3$  por  $\text{CN}^-$ , nos proporciona el complejo ligado por el S  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SCN}]^{3-}$ . Existen dos formas de enlace que tiene una explicación electrónica y otra estérica.

La explicación electrónica acerca de la diferencia en cuanto a los enlaces del  $\text{SCN}^-$  en los siguientes esquemas, se aprecia con claridad si se examinan los OM  $\pi$  del ion.



La observación más importante que debe hacerse es que el OM del enlace  $\pi$  se encuentra polarizado hacia el átomo de N de modo que el OM  $\pi^*$  debe estar polarizado hacia el S. Los tres OM ( $\pi$ ,  $\pi_n$  y  $\pi^*$ ) pueden solaparse con un orbital del metal de simetría  $\pi$  usando cualquiera de los dos extremos del ion  $\text{SCN}^-$ . Sin embargo, si se produce el solapamiento M-N, el ligando funcionaría como dador  $\pi$  más fuerte que receptor  $\pi$ . A la inversa, en los complejos M-SCN el ligando sería un receptor  $\pi$  fuerte pero un dador  $\pi$  débil. Por tanto, hay que esperar que el  $\text{SCN}^-$  usará preferentemente el extremo del S al enlazarse con un metal de simetría  $\pi$  llenos (o parcialmente ocupados). Por otra parte, si el ion metálico no posee tales orbitales o que otro ligando entre en competencia con ellos con éxito, el  $\text{SCN}^-$  puede preferir usar el extremo dador  $\pi$ , es decir, el N. En el caso de los complejos del Co (III), antes citados, la carga negativa acumulada sobre el metal por el ligando CN que se muestra en el segundo compuesto de los arriba mostrados puede difundirse más fácilmente si el ion  $\text{SCN}^-$  es receptor  $\pi$ , es decir, si se enlaza por el S; por tanto, el  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SCN}]^{3-}$  es la forma más estable. Se pueden usar también elementos semejantes a estos, para explicar el hecho de que el  $\text{SCN}^-$  se encuentre enlazado a través del nitrógeno cuando está en posición *trans* con respecto al átomo de azufre enlazado potencialmente por el enlace  $\pi$ , mientras que se encuentra enlazado por el S cuando se encuentra en posición *trans* con respecto al grupo amino que se enlaza de forma  $\sigma$  pura en el compuesto  $\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NMe}_2)(\text{SCN})(\text{NCS})$ . Sin embargo, otras investigaciones ulteriores han demostrado que los argumentos electrónicos sólo dan una explicación parcial del modo de enlace en los complejos del  $\text{SCN}^-$ ; los efectos estéricos son también importantes. (45, 23, 49, 47, 41, 35 42).

## 6.-CINETICA Y TERMODINÁMICA EN LOS MECANISMOS DE REACCIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

Para tratar los mecanismos de reacción de los compuestos de coordinación es importante considerar dos aspectos, en cuanto a estabilidad se refiere, el termodinámico y el cinético. La estabilidad termodinámica se encarga de la energía de enlace, las constantes de estabilidad y los potenciales redox. La estabilidad cinética estudia la rapidez y los mecanismos de las reacciones químicas, la formación de complejos intermedios, las energías de activación para los procesos, etc.

### 6.1 Factores que determinan la estabilidad de los complejos metálicos.

Las constantes de estabilidad de los complejos metálicos dependen del ion metálico, de la naturaleza del ligando, del medio y del efecto quelato.

a) Naturaleza del ion metálico. La naturaleza de los iones metálicos y el efecto de las diferentes propiedades físicas de los iones metálicos, sobre la estabilidad del complejo se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. La estabilidad aumenta con la disminución en el tamaño del ion metálico.
2. Las constantes de estabilidad para un complejo aumentan con la carga del ion central. La K para los complejos de Fe(II) será menor que la K para los correspondientes complejos del Fe(III).
3. Los iones con polarizabilidad alta forman complejos con constantes de estabilidad más grandes. Así los complejos de Cu(I) poseen valores más altos de K que los complejos de Na<sup>+1</sup> que es de tamaño semejante. En forma similar, entre Ca(II) y Cd(II), o Al(III) y Ga(III), los primeros poseen valores menores de K para la formación de complejos.
4. La electronegatividad sigue un comportamiento paralelo al poder polarizante, los iones con electronegatividad alta forman complejos más estables.
5. Las energías de ionización, la electronegatividad, la naturaleza covalente y los radios iónicos se pueden relacionar todos ellos con las energías de ionización de los átomos. Se da el hecho de que las constantes de estabilidad para los complejos metálicos con un ligando aumente con las energías de ionización de las especies metálicas.

b) Naturaleza de los ligandos. Algunas de las propiedades de los ligandos que afectan la estabilidad de los complejos metálicos son las siguientes:

1. Basicidad de los ligandos. Mientras mayor sea la fuerza como base de Lewis que posee el ligando, es de esperar una mayor constante de estabilidad del complejo, por lo cual los valores de  $K$  para los complejos es de esperar que varíen en una forma similar a los cambios en las constantes de asociación protónicas para los ligandos.
2. Momento dipolar y polarizabilidad de los ligandos. En virtud de las mayores interacciones electrostáticas entre el ion metálico y los ligandos, la polaridad y la polarizabilidad del ligando conduce a una mayor  $K$  para los complejos.
3. El enlace  $\pi$  siempre aumenta la estabilidad de los complejos.
4. Los factores estéricos. Aún cuando no son muy importantes para los complejos protónicos ni para los ligandos monodentados, los factores estéricos juegan un papel importante en la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos. Así, el derivado con metilo en la posición 2 de la 8-hidroxiquinolina forma complejos mucho menos estables que el compuesto no sustituido, lo cual es debido al impedimento estérico que provoca el grupo metilo adyacente en la posición de coordinación. (10, 33, 48).

c) Naturaleza del disolvente. Puesto que la formación de un complejo involucra la generación de enlaces covalentes, los disolventes con constantes dieléctricas bajas y momentos dipolares bajos son de esperar que incrementen la estabilidad y las constantes de estabilidad de los complejos. Se observa que los valores de  $K$  aumentan con la disminución en las constantes dieléctricas y en los momentos dipolares de los disolventes. Adicionalmente, un disolvente donador tenderá a formar sus propios complejos con los iones metálicos, de forma tal que el ligando que se introduce estará en competencia con las moléculas de disolvente con el fin de unirse con los iones metálicos. En consecuencia, los disolventes fuertemente donadores disminuyen las constantes de estabilidad de los complejos metálicos.

d) Efecto quelato. La estabilidad adicional que se alcanza por la presencia de un anillo quelato en un complejo metálico recibe el nombre de efecto quelato y depende de: 1) el tamaño y 2) el número de anillos quelato.

1. Tamaño del anillo. Aún cuando en algunos complejos de nitrato, sulfato, carbonato, existen anillos quelato de cuatro miembros incluyendo al ion metálico, los anillos de cinco y seis miembros son los más estables. Puesto

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

que i) el átomo metálico es más voluminoso que el carbono e ii) los ángulos de enlace en los complejos octaédricos son más cercanos a los  $90^\circ$  que a los  $109^\circ$  del carbono tetraédrico, los anillos quelato de cinco miembros son los anillos más estables con ligandos saturadas, sin embargo, debido a los efectos de resonancia que involucra a los orbitales "d" del metal y a los electrones  $\pi$  de la molécula del ligando, los anillos de seis miembros alcanzan una estabilidad máxima. La resonancia no siempre conduce a una estructura simétrica y a formas canónicas idénticas si es que están presentes otros factores tales como los efectos de Jahn-Teller que impidan la formación de una estructura simétrica. El efecto quelato se manifiesta en forma más significativa en los ligandos polidentados que forman varios anillos quelato con un átomo metálico dando lugar a una estabilidad tan alta que los hexadentados (como EDTA) forman complejos octaédricos aún con los iones alcalino-terreos  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Los anillos más grandes no son muy comunes debido a: i) la posibilidad de formar un ligando multidentado de cadena larga que se une a más de un átomo, dando lugar a la formación de complejos polinucleares en lugar de complejos quelatos.

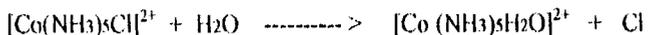
2. Número de anillos quelatos. La formación del anillo quelato aumenta la estabilidad del complejo, mientras mayor sea el número de anillos quelato que se formen, mayor será la constante de estabilidad para los complejos.

Número de anillos formados	ligando	constante de estabilidad ( $\log\beta$ ) para complejos con				
		Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
0	$\text{NH}_3$	3.7	5.3	7.8	12.6	9.1
1	en	7.7	10.9	14.5	20.2	11.2
2	trien	7.8	11.0	14.1	20.2	12.1
3	tren	8.8	12.8	14.0	18.3	14.6
5	penen	11.2	15.8	19.3	22.4	16.2

tabla 6.1.1. Constantes de estabilidad de algunos complejos de ligandos básicos con iones metálicos (II).

## 6.2 Velocidad de una reacción.

La velocidad de una reacción tal como la que se describe a continuación se puede expresar por la disminución del número de moles de los reactivos  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , por segundo (o alguna otra unidad de tiempo).

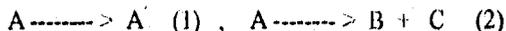


También puede expresarse por el aumento del número de moles de los productos por segundo. Como la desaparición de un mol de reactivo produce un mol de cada uno de los productos, las tres velocidades serían numéricamente iguales. En general, es posible definir la velocidad de cualquier reacción como la variación de la concentración de cualquiera de los reactivos o productos de la reacción que se produce en la unidad de tiempo.

En el caso de reacciones de orden uno una forma muy conveniente de expresar cuantitativamente una velocidad, consiste en emplear el concepto de vida media. La vida media de una reacción es la cantidad de tiempo que debe transcurrir para que se consuma la mitad de un producto.

## 6.3 Ley que rige la velocidad de una reacción.

Se pueden deducir algunas consecuencias sobre la velocidad a partir de la consideración de los mecanismos de reacción. Las reacciones más simples que pueden ocurrir es la isomerización (1) o disociación (2) de una molécula.



Las reacciones de esta estequiometría pueden tener lugar mediante mecanismos complicados, en los cuales se forma una cantidad de productos intermedios, como en el caso de la reacción de hierro (III) con ácido ascórbico. Para iniciar se puede utilizar el mecanismo más sencillo que es aquel por el cual en cierto instante A se transforma directamente en A' (O en B + C). En este caso cabe esperar que la velocidad de reacción dependa de la concentración de A exclusivamente. Cuanto mayor sea el número de moléculas de A, tanto será la probabilidad de que una molécula reaccione. Así, la

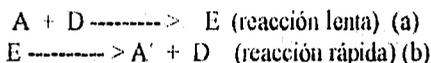
velocidad de reacción resulta directamente proporcional a la concentración de A.

$$\text{Velocidad} \propto [A]$$

Este resultado puede expresarse mediante una constante K llamada constante de velocidad, que es un número que caracteriza a la velocidad de reacción a cierta temperatura.

$$\text{Velocidad} = K[A] \quad \text{ec. (1)}$$

Para reacciones rápidas, el valor de K es grande, para reacciones lentas es pequeño. Existe un gran número de reacciones a las que puede aplicarse esta expresión tan simple, la conversión de  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  en  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  que ocurre en una disolución de metanol constituye un ejemplo. La velocidad de transformación del isómero cis en trans es igual al producto de la constante de velocidad para la reacción por la concentración del isómero cis.  $\text{Velocidad} = K[\text{cis-Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+]$ . La reacción también puede ocurrir siguiendo un mecanismo más complicado:



En este mecanismo A se convierte en A' por un proceso que comprende la formación inicial de una sustancia intermedia E (a) que a su vez se transforma en A' (b). La formación de E exige un choque entre A y D. La velocidad de este proceso debe ser proporcional a la concentración de A y D, porque la probabilidad de choque depende directamente de estas concentraciones.

$$\text{velocidad de formación de E} \propto [A][D]$$

En un proceso que ocurra en varias etapas, la velocidad de reacción total depende del paso más lento, que se denomina paso que determina la velocidad. Si la disolución de E es mucho más rápida que su formación, A' se formará tan rápidamente como E. En este caso, la velocidad de formación de A' es igual a la formación de E. Escribiendo nuevamente la expresión para E, se encuentra que la velocidad de formación de A' está dada por:

$$\text{velocidad} = K[A][D] \quad \text{ec. (2)}$$

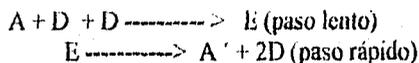
la velocidad de la reacción depende de la concentración de D, a pesar de que D no es consumido por la reacción. D se denomina catalizador. La interconversión de los isómeros ópticos del  $\{\text{Co(en)}_3\}^{3+}$  es catalizada por el  $\{\text{Co(en)}_3\}^{2+}$ . La expresión para la velocidad de esta reacción es:

$$\text{velocidad} = K[\text{Co(en)}_3]^{2+}[\text{Co(en)}_3]^{3+}$$

Esta dependencia de la velocidad con la concentración ha sido analizada en la autooxidación de Fe (II) por quelación de etilendiaminatetracetato y ligandos relacionados, en este estudio la constante de velocidad observada se incrementa linealmente con el incremento de  $[\text{O}_2]$ , la cual se puede describir por la ecuación  $K_{\text{obs}} = K_a + K_b[\text{O}_2]$ . Los valores de  $K_a$  y  $K_b$  se resumen en la tabla I. La dependencia de  $[\text{Fe}^{II}(\text{L})]$  de  $K_{\text{obs}}$  es más compleja, se incrementa linealmente con el incremento de  $[\text{Fe}^{II}(\text{L})]$  cuando  $[\text{Fe}^{II}(\text{L})]$  es pequeña, pero se incrementa exponencialmente a concentraciones elevadas. Todos los datos de la cinética es ajustada por una función cuadrática,

$$\begin{aligned} K_{\text{obs}} &= K_c [\text{Fe}^{II}(\text{L})] + K_d [\text{Fe}^{II}(\text{L})]^2 \\ &= K_c [\text{Fe}^{II}(\text{L})] \text{ a baja } [\text{Fe}^{II}(\text{L})] \end{aligned} \quad (51)$$

Un tercer mecanismo poco probable para la reacción en la cual se forma el intermediario E es representado por



Este mecanismo supone la formación lenta de una sustancia intermedia E por choque de A con dos moléculas de D. Si E se descompone tan rápidamente como se forma, la velocidad de la formación de  $>\text{E}$  y la de  $\text{A}'$  serán dadas por la siguiente expresión:

$$\text{velocidad} = K[\text{A}][\text{D}][\text{D}] = K[\text{A}][\text{D}]^2 \quad \text{ec. (3)}$$

Los choques de tres cuerpos son muy poco probables, por lo tanto las reacciones que tienen lugar por este tipo de proceso son muy lentas y muy escasas. (5).

La aparición de los intermediarios en las reacciones de complejación han sido considerados y analizados pues intervienen en la cinética de las reacciones, tal es el caso de los intermediarios oxidiperoxoero(IV) que se

generan en la reacción de  $\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cr}(\text{O}_2)_2$  dien con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estos intermediarios, que son de color azul son analizados a través de un espectro electrónico después de extraerlos en una columna de intercambio iónico bajo condiciones específicas (54).

Las tres expresiones diferentes para los tres caminos que van de A a A' se denominan leyes de velocidad y describen el efecto de la concentración sobre la misma, si la ley que expresa la velocidad tiene la forma de la ecuación 1 se dice que es de *orden uno*, o que es de primer orden en [A]. Si la ley que expresa la velocidad tiene la forma de la ecuación 2 se dice que es una ley de *orden dos*, o que tiene una dependencia de orden uno de [A] y de [D]. La expresión de la ecuación 3 representa una ley de *orden tres*, indica que las reacciones que obedecen a esta ley tiene una dependencia de orden uno de [A] y una dependencia de orden dos de [D].

El orden de una reacción depende del número de especies químicas y del número de veces que cada especie química figura en la ley que expresa la velocidad. De lo que antecede debe concluirse que la ley que determina la velocidad de una reacción no puede deducirse de consideraciones estequiométricas. La ley que expresa la velocidad de la reacción  $\text{A} \rightarrow \text{A}'$  puede contener una cantidad de especies químicas que no están incluídas en la reacción total, ni siquiera es forzoso que figuren A o A'. Si se puede determinar experimentalmente la ley que determina la velocidad de una reacción, existe la posibilidad de conocer cuales son las especies químicas que intervienen en el paso que determina la velocidad y obtener así información vital para aclarar el mecanismo de la reacción. (5, 17, 22, 38, 51, 54, 56, 57, 58)

#### 6.4 Teoría de las colisiones.

Si fuera posible predecir el valor de las constantes de velocidad, también sería posible determinar cuáles son las reacciones que deben proceder con gran velocidad y aquellas que resultan muy lentas. La teoría de las colisiones permite abordar el problema de las constantes de velocidad en forma teórica. La velocidad de una reacción está dada por una expresión que contiene una constante de velocidad y la concentración de las especies químicas que intervienen en el paso lento de la reacción. Las concentraciones figuran porque

de ellas depende la probabilidad de choques en las especies químicas que reaccionan. Si cada choque produjese una reacción, el papel de la constante de velocidad sería trivial. De hecho ocurre que la mayor parte de las reacciones muchos choques son ineficaces. La constante de velocidad mide la eficacia de los choques y su magnitud proviene en primer término de las condiciones geométricas y de la violencia que se requiere en el choque.

Para reacciones entre partículas que no son moléculas esféricas o iones en forma esférica, las partículas deben chocar con una orientación bien definida para que se pueda producir la reacción. Por eso se dice que la geometría del choque debe ser apropiada. Un cianuro, por ejemplo, debe acercarse al ion metálico orientado de tal manera que el extremo que choque sea el átomo de carbono para formar un enlace metal-carbono como lo muestra la figura 6.4.1.

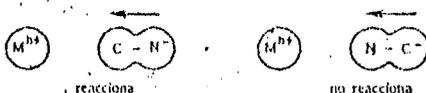
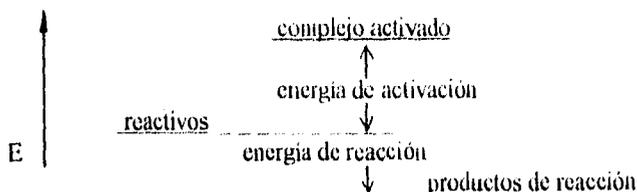


figura 6.4.1 Teoría de colisiones

La geometría de las reacciones constituye un factor muy importante en las reacciones en fase gaseosa, pero es menos importante en disolución. En disolución las moléculas se encuentran aprisionadas por moléculas vecinas como si estuviesen en una caja, y normalmente chocan un gran número de veces con sus vecinos antes de trasladarse a otro lugar. Así siempre que un cianuro se acerque a un ion metálico chocará con él un gran número de veces antes de que pueda escaparse y alguna de estas colisiones tendrá casi con seguridad la geometría apropiada para que ocurra la reacción.

En la mayor parte de las reacciones el factor más importante en la determinación de la velocidad está dado por la energía de choque. En la reacción del  $\text{NH}_3$  con disolución acuosa de  $\text{Ag}^+$ , la molécula de  $\text{NH}_3$  ocupa el lugar de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  coordinada. El choque debe proporcionar la energía necesaria para que este proceso pueda ocurrir, de lo contrario la reacción no se produce. Cuando las moléculas han hecho uso de su energía de choque y han adoptado una configuración tal que la reacción continúa sin

nuevo aporte de energía se dice que están en el complejo activado. La cantidad de energía para formar el complejo activado se denomina energía de activación como lo muestra la siguiente figura:



En aquellas reacciones cuya energía de activación es pequeña, la mayor parte de los choques tendrá energía suficiente para producir la reacción. Si la energía de activación es muy grande, resulta que todos los choques, excepto los más violentos, son ineficientes. En general la magnitud de la energía de activación. El mecanismo de la reacción determina la configuración y la energía del complejo activado y por lo tanto la energía de activación y la velocidad de reacción.

Es posible lograr que reacciones que poseen energía de activación muy grande procedan con una velocidad apropiada aumentando la temperatura o agregando un catalizador. Un aumento de la temperatura aumenta la velocidad de las partículas de los reactivos y por lo tanto la violencia de sus choques. Por otra parte, los catalizadores modifican el mecanismo de reacción en forma tal que el nuevo complejo activado que contiene al catalizador pueda formarse a partir de choques de menor energía.

También existen reacciones que pueden producirse por un mecanismo que no dependa de choques. En este caso la geometría de la reacción no afecta la constante de velocidad. Sin embargo, las reacciones de este tipo generalmente poseen energía de activación, a pesar de ser simples. La molécula que reacciona debe almacenar la energía que obtiene de los choques con sus vecinos (moléculas de disolvente) o por absorción de radiación, hasta adquirir la configuración del complejo activado; ahora la reacción puede producirse. En este tipo de proceso, la constante de velocidades una medida del número de veces que una molécula que una molécula almacena suficiente energía para reaccionar.

Para todas las reacciones es posible imaginar una gran variedad de mecanismos, el mecanismo observado será aquel que produce la reacción más rápida en las condiciones de la experiencia. La contribución de los procesos más lentos a la reacción total será pequeña o totalmente despreciable. (5).

### 6.5 Complejos inertes y lábiles.

Los complejos cuyos grupos ligandos pueden reemplazarse rápidamente por otros, se denominan complejos *lábiles*; aquellos en los cuales la sustitución de los grupos ligandos es lenta, se denominan *inertes*. Para dar a esta diferencia un cierto carácter cuantitativo, Henry Taube sugirió que se le llamara lábiles a los complejos en los cuales la sustitución de los grupos ligandos ocurre en menos de un minuto. Si se especifica que la reacción debiera efectuarse a 25°C y la concentración de los reactivos 0.1 M. A pesar de que con frecuencia se encuentra que un complejo estable es inerte y que un complejo inestable es lábil esta correlación no es necesaria.

*La labilidad de un compuesto depende de la diferencia de energía entre el compuesto y el complejo activado; si su energía de activación es grande, la reacción será lenta.*

En el caso de los complejos hexacoordinados es posible predecir con cierta seguridad cuáles son inertes y cuáles son lábiles. El primero en llamar la atención sobre este hecho fue Taube, señalando que la estructura electrónica de un complejo desempeña importante en la velocidad de sus reacciones. A continuación se da una clasificación de los complejos hexacoordinados que se basa en el número y clase de electrones *d* que contiene el átomo central.

#### Complejos lábiles.

1. Todos los complejos en los que el átomo central metálico contiene electrones *d* en orbitales  $e_g$  (que son los orbitales  $dx^2-y^2$  y  $dx^2$  que apuntan hacia los seis grupos ligandos), por ejemplo  $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$ ,  $d^{10}(t_2g^6 e_g^4)$ ;  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ,  $d^7(t_2g^5 e_g^2)$ .

2. Todos los complejos que contienen menos de tres electrones d, por ejemplo,  $[\text{V}(\text{fen})_3]^{3+}$ ,  $d^2$ ;  $[\text{CaEDTA}]^{2-}$ ,  $d^0$ .

### Complejos inertes.

Complejos  $d^3$  octaédricos, además sistemas de espín bajo  $d^1$ ,  $d^3$  y  $d^6$ , por ejemplo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $d^3(t_2g^3)$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $d^5(t_2g^3)$ .

Mediante esta clasificación es posible predecir si un complejo octaédrico será inerte o lábil, conociendo sus propiedades magnéticas (si es de espín alto o bajo) y el número de electrones d que contiene el átomo central.

La teoría del campo cristalino permite presentar una clasificación más detallada que esta simple división en "inertes" y "lábil". Se trata de comparar la energía de separación producida por el campo cristalino de un compuesto de coordinación, con la de su complejo activado.

Si la energía de separación producida por el campo cristalino es mucho mayor para el compuesto que para el complejo activado, el compuesto reaccionará lentamente; si la diferencia es pequeña, la reacción será rápida. La diferencia entre la ESCC (energía de separación del campo cristalino) para un compuesto y para un complejo activado derivado de aquel, afecta la velocidad de reacción, porque la variación de la ESCC se suma a la energía de activación del proceso. Si el complejo activado posee una energía de estabilización menor que el compuesto original, esta pérdida de estabilidad al pasar al complejo activado aumenta la energía de activación y disminuye por lo tanto la velocidad.

Se ha calculado la ESCC para complejos octa

édricos activados y para complejos activados de forma de pirámide de base cuadrada.

Sistema	ESCC, $\Delta$		Variación de ESCC, $\Delta_0$
	Octédrico	Piramidal-cuadrangular	
$d^0$	0	0	0
$d^1, d^6$	0.40	0.45	-0.05
$d^2, d^7$	0.80	0.91	-0.11
$d^3, d^8$	1.20	1.00	0.20
$d^4, d^9$	0.60	0.91	-0.31
$d^5, d^{10}$	0		0

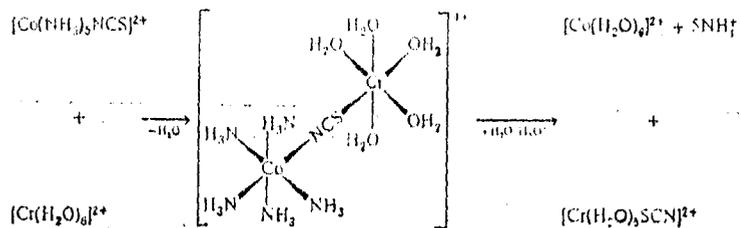
Tabla 6.5.1 ESCC para complejos octaédricos y piramidal-cuadrangular de espín alto

Con estos datos se puede calcular la pérdida de ESCC al formarse el complejo activado.

Los datos de la tabla anterior demuestran que al pasar de un complejo octaédrico  $d^3$  o  $d^8$  a un complejo activado piramidal cuadrangular hay una pérdida apreciable de ESCC. Debe esperarse en consecuencia que estos complejos reaccionan lentamente y en realidad así lo hacen. Todos los otros complejos de espín alto debieran reaccionar rápidamente, predicción que también se cumple. Se han realizado cálculos similares para complejos de espín bajo. Usando los cálculos para complejos de espín alto y de espín bajo resulta que las velocidades de reacción de complejos inertes parecidos debiera decrecer en el orden  $d^5 > d^4 > d^8 \sim d^3 > d^6$  (los sistemas  $d^5$ ,  $d^4$ , y  $d^6$  son configuraciones de espín bajo).

También puede predecirse con más detalle el comportamiento de los complejos con respecto a su velocidad de reacción teniendo en cuenta la carga y el tamaño del átomo central. Los iones pequeños, fuertemente cargados, son los que forman los complejos más estables. Análogamente, estos iones forman complejos que reaccionan lentamente, así se tiene que la labilidad decrece al aumentar la carga del átomo central para la serie isoelectrónica  $[AlF_6]^{3-} > [SiF_6]^{2-} > [PF_6]^- > SF_6$ . En forma similar, la velocidad del intercambio de agua decrece al aumentar la carga del catión en el orden  $[Ni(H_2O)_n]^{2+} > [Mg(H_2O)_n]^{2+} > [Al(H_2O)_n]^{3+}$ .





Existen dos requisitos previos para que se produzca un mecanismo de esfera interna. El primero es que un reactivo (usualmente el oxidante) posea por lo menos un ligando que sea capaz de enlazarse simultáneamente a dos iones metálicos, si bien transitoriamente. Aún cuando este ligando puente es transferido frecuentemente desde el oxidante al reductor en el transcurso de la transferencia de electrones, no es necesario que sea así: la transferencia del ligando no es un requisito para el mecanismo de esfera interna. El segundo requisito para el mecanismo de esfera interna es que un ligando de uno de los reactivos (usualmente el reductor) sea lábil con respecto a la sustitución; es decir, un ligando debe ser capaz de ser reemplazado por un ligando puente en un proceso de sustitución fácil.

Existen numerosos ejemplos de ambos tipos de mecanismos. Cabe mencionar que el presente mecanismo de esfera externa es siempre posible, pero que en ciertos casos el mecanismo de esfera interna puede ser competitivo e incluso dominante. (4, 45).

### 6.7 Reacciones de transferencia electrónica de esfera externa.

Los pasos elementales que participan en el mecanismo de esfera externa son:

- Formación de un complejo (caja) precursor  $\text{Ox} + \text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox}||\text{Red}$
- Activación química del precursor, transferencia electrónica y relajación para el complejo sucesor.  $\text{Ox}||\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox}'||\text{Red}'$
- Disociación para formar los productos separados  $\text{Ox}'||\text{Red}' \rightleftharpoons \text{Ox}' + \text{Red}'$

El primer paso del mecanismo es la formación del llamado complejo precursor en el cual la distancia entre los centros de los reactivos (los iones metálicos) es aproximadamente la necesaria para la transferencia de electrones, sin que sus orientaciones relativas y estructurales internas permitan aún que la transferencia tenga lugar.

El segundo paso implica entonces los cambios en la << caja >> del disolvente y de estructura del precursor para acomodarse a la transferencia electrónica. Dentro del precursor debe producirse una reorientación de los complejos oxidante y reductor, y dentro de dichos complejos, cambios estructurales que definen el proceso de activación química para la transferencia electrónica. Cuando se atraviesa el estado de transición, sigue la terminación de la transferencia electrónica y la relajación de las estructuras del oxidante y del reductor.

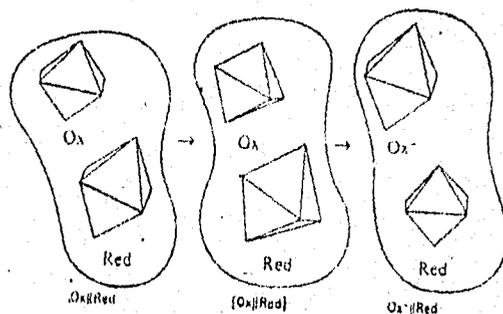


figura 6.7.1 Cambio en la estructura oxidante-reductor por efecto del disolvente.

En el esquema anterior, se indica que el oxidante aumenta de tamaño, mientras el reductor disminuye de volumen; se sabe que estos cambios generales son necesarios porque los electrones  $d$  del metal desempeñan habitualmente un papel anticatalizante. Para acomodar al electrón que llega, el oxidante debe incrementar sus distancias metal-ligando, mientras que las distancias metal ligando del reductor (que pierde un electrón  $d'$ ) se acortan. (en casos específicos se pueden producir también otras distorsiones angulares de los ligandos en torno a los iones metálicos.) Dicho con más concisión, en el oxidante se produce una ruptura parcial de enlaces. El esquema trazado trata de

recordar que la reorganización del disolvente para acomodar estos cambios estructurales precursores puede ser una importante contribución a la energía libre de activación,  $\Delta G^{\ddagger}$ .

El paso final en el proceso de esfera externa, como en cualquier reacción, es la separación de las moléculas o iones del producto.

### 6.8 Reacciones cruzadas.

Las reacciones *cruzadas* o *mixtas*, son aquellas reacciones entre dos iones o moléculas totalmente diferentes; a diferencia de las reacciones de canje que se producen entre dos estados de oxidación de un mismo compuesto.

Para lograr la velocidad máxima de una reacción de canje, se debe tratar de sistemas que efectúen la transferencia electrónica  $\pi^{\cdot} \rightarrow \pi^{\cdot}$ . Sin embargo, las reacciones cruzadas son, con frecuencia, rápidas, a pesar de que posean energías de activación química grandes (pues la transferencia implica por lo menos un electrón  $\sigma^{\cdot}$ ), a consecuencia de que un valor grande de  $\Delta E^{\ddagger}$  queda "neutralizado" en parte por un cambio de energía libre negativa esperado. En la siguiente tabla se dan algunos ejemplos de reacciones cruzadas conjuntamente con potenciales normales de las pilas electroquímicas; se observa que existe una correlación aproximada entre la velocidad de reacción y su cambio de energía libre (dadas por  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$ ).

Las reacciones de canje se producen cuando son idénticos los reactivos y los productos, para dichas reacciones  $\Delta G^{\circ} = 0$ , sin embargo, en las reacciones mixtas los productos son más estables que los reactivos ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ) y si todos los demás factores son iguales, se produce una distorsión del diagrama de perfil energético de modo que se observen valores menores de  $\Delta E^{\ddagger}$ .

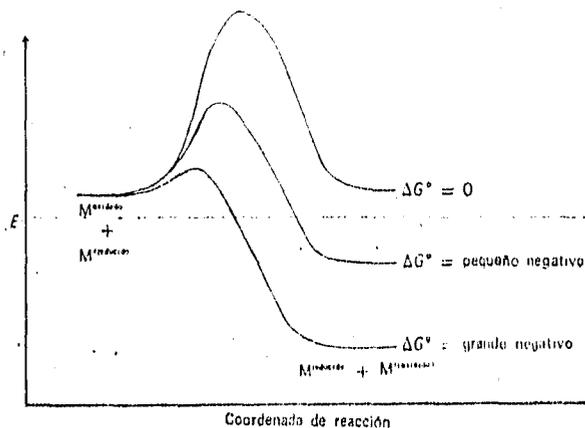


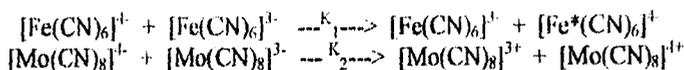
Tabla 6.8.1 Energías de activación para una reacción de transferencia de electrones.

Las reducciones de esfera del  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  por el  $\text{Cr}(\text{II})$  y  $\text{V}(\text{II})$  proporcionan cierta idea de la termodinámica del proceso de activación. Las reducciones de esfera externa por el  $\text{Cr}(\text{II})$  deben requerir mayor  $\Delta E_{\text{ET}}$  que las realizadas mediante  $\text{V}(\text{II})$  a consecuencia de que el ion  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$  es de espín alto con la configuración  $(\pi^*)^3 (\sigma^*)^1$  y requiere una activación a través de la configuración de espín bajo  $(\pi^*)^4$ . Por otra parte se necesita poca activación del  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $(\pi^*)^3$ , puesto que no se produce ningún cambio en la ocupación de  $\sigma^*$  durante la transferencia de electrones. Estas se cumplen en las reacciones de canje  $\text{Cr}(\text{II})/\text{Cr}(\text{III})$  ( $K < 10^3$ ) en comparación con el canje  $\text{V}(\text{II})/\text{V}(\text{III})$  ( $K \sim 10^2$ ) y se observa generalmente en las reacciones mixtas de esfera externa del  $\text{Cr}(\text{II})$  y del  $\text{V}(\text{II})$ , aún cuando  $\Delta G^\circ$  para las reducciones con  $\text{Cr}(\text{II})$  es más negativa que para las reducciones con  $\text{V}(\text{II})$ .

Las constantes de velocidad de las reacciones cruzadas se pueden predecir razonablemente bien usando el método de Marcus y Hush. Es decir, se admite que la constante de velocidad,  $k_{12}$ , de una reacción cruzada o mixta viene dada por la ecuación  $k_{12} = (K_1 K_2 K_{12})^{1/2}$ , expresión en la que  $K_{12}$  es la constante de equilibrio para una reacción mixta como:



y  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes correspondientes a las reacciones de canje



$\text{Mo}^* = \text{Mo}$  que se intercambia

$\text{Fe}^* = \text{Fe}$  que se intercambia

El parámetro  $f$ , que es usualmente cercano a 1, viene dado por:

$\log f = (K_{12})^2 / 4 \log (K_1 K_2 / z^2)$ , donde  $z$  es una medida de la frecuencia de colisión. Cuando se tienen reducciones mediante  $\text{Cr}(\text{II})$  y  $\text{V}(\text{II})$  la barrera de transferencia del electrón está formada en dos partes, una que es la llamada contribución intrínseca y una parte termodinámica, es decir, la energía libre de activación para una reacción de transferencia de un electrón,  $\Delta G_{12}$ , viene dada por  $\Delta G_{12} = [(\Delta G_1 + \Delta G_2)/2] + (\Delta G^{\circ}_{12})/2$ , en donde el primer término corresponde a la contribución intrínseca y el segundo, a la contribución termodinámica. Esta ecuación en la que  $\Delta G_1$  e  $\Delta G_2$  son las energías de activación apropiadas para las reacciones de canje e  $\Delta G^{\circ}$  es la variación de la energía libre para la reacción cruzada, se deducen directamente de la ecuación  $K_{12} = (K_1 K_2 K_{12})^{1/2}$ . Si la ecuación  $\Delta G_{12} = [(\Delta G_1 + \Delta G_2)/2] + (\Delta G^{\circ}_{12})/2$  es dominada por la variación de la energía libre de la reacción cruzada puede existir una relación lineal entre  $\log K$  e  $\Delta G^{\circ}$  (45).

## 6.9 Reacciones de transferencia electrónica de esfera interna.

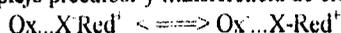
Considerando los experimentos de Taube, se dice que cuando tanto el oxidante como el reductor son inertes frente a la sustitución y cuando la transferencia del ligando desde el oxidante al reductor ha acompañado la transferencia electrónica se puede asignar de forma inequívoca al proceso de *mecanismo de esfera interna*.

Los pasos de un mecanismo generalizado de esfera interna (en disolución acuosa) se pueden presentar por:

- Formación del complejo precursor



- Activación del complejo precursor y transferencia de electrones



- Disociación para formar productos



Las reacciones que se efectúan por un proceso de esfera interna presentan un comportamiento cinético de segundo orden, por lo cual, la ley cinética para el proceso resultante  $\text{Ox-X} + \text{Red} \rightleftharpoons [\text{Ox-X-Red}] \rightleftharpoons \text{Ox}^{\dagger} + \text{Red}^{\dagger}$  vendrá dado por:

$$\text{velocidad}_d = (K_1K_3/K_2 + K_3)[\text{Ox-X}][\text{Red}]$$

En esta ecuación  $K_3$  es una constante de velocidad general para el segundo y el tercer paso. En algunos casos,  $K_3 \gg K_2$  y el paso que determina la velocidad es la formación del complejo precursor (es decir, la sustitución del  $\text{H}_2\text{O}$  del reductor por el ligando puente X), por tanto, la ley de velocidad será:

$$\text{velocidad}_d = K_1[\text{Ox-X}][\text{Red}]$$

Sin embargo existen muchos casos en los que el paso que determina la velocidad es la reordenación y transferencia electrónica dentro del producto intermedio, o la escisión del complejo sucesor. Esto significa que  $K_3 < K_2$  y la ley de velocidad se convierte en  $\text{velocidad}_d = K_1K_3[\text{Ox-X}][\text{Red}]$  (45).

### 6.9.1 Reordenación del complejo precursor y transferencia del electrón

La velocidad de una reacción de esfera interna queda controlada por los pasos de reordenación y transferencia de electrones.

Es evidente que la velocidad de una reacción de transferencia electrónica de esfera interna pueda depender de la naturaleza del oxidante, de la naturaleza del reductor y de la especie puente.

### 6.9.2 Escisión del complejo sucesor.

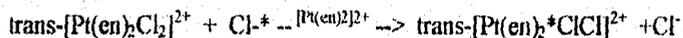
Las velocidades generales de las reacciones de transferencia electrónicas pueden ser controladas por las velocidades de escisión del complejo precursor.

Un ejemplo particularmente interesante es el que nos proporciona los complejos de Ru(III)-nicotinamida.

Cuando el pentaamminisonicotinamidarutenio(III) reacciona con el Cr(II), la formación del complejo precursor y la transferencia electrónica para dar Ru(II) y Cr(II) se completa dentro del periodo de mezcla de los reactivos, sin embargo, el complejo aniarillo-naranja, sucesor binuclear es muy estable y se descompone solo con lentitud, para dar finalmente  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isoamida})]^{2+}$  y el Cr(III) por tres rutas diferentes (45).

### 6.10 Transferencia de dos electrones.

Hasta este momento sólo se han mencionado las reacciones en las que el oxidante y el reductor cambian sólo en una unidad en sus estados de oxidación comunes, sin embargo, se han observado ciertamente cambios con transferencia de dos electrones en los metales de transición, pudiendo demostrarse que tales reacciones encajan dentro del marco general que se ha presentado. Una reacción de este tipo es el canje de Cl<sup>-</sup> enlazado al Pt(IV) por Cl<sup>-</sup> libre catalizada por Pt(II), es decir:



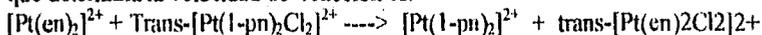
Cl\* = Cl que se intercambia

La ley de velocidad para esta reacción es:

$$\text{Velocidad} = k[\text{Pt(II)}][\text{Pt(IV)}][\text{Cl}^-]$$

El mecanismo para explicar esto implica una adición rápida de cloruro libre al compuesto de Pt(II) para formar un ion pentacoordinado, monopositivo que forma un complejo hexacoordinado de esfera interna, con el reactivo de Pt(IV). Los dos átomos de platino se encuentran posteriormente en ambientes análogos y puede producirse fácilmente la transferencia de dos electrones  $\sigma^*$  con una transferencia simultánea del anión en sentido opuesto. (45).

Esta reacción tiene muchos rasgos interesantes. Primero el mecanismo es establecido en gran parte mediante el uso de un trazador radiactivo y un complejo quiral de Pt(IV), es decir, se encuentra que la velocidad de canje del radiocloruro se produce a la misma velocidad que el cambio de rotación óptica en la reacción del trans-[Pt(1-pn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> con [Pt(en)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>. Claramente, el paso que determina la velocidad de reacción es:



Esto implica simultáneamente al cloruro inicialmente libre y al compuesto de Pt(IV) hexacoordinado.

Otra prueba de que la reacción pasa través de un estado de transición simétrica de estructura es el hecho de que el canje queda impedido cuando el ligando sobre el Pt(IV) es la tetrametiltilenodiamina, al parecer el ligando que es muy voluminoso impide la aproximación de las especies Pt(II). (32, 45).

## 6.11 Reacciones de sustitución

Las reacciones de sustitución son aquellas en las que se rompen enlaces metal-ligando y en su lugar se forman otros nuevos. Para introducir los principios de las reacciones de sustitución tal como se aplican a los compuestos de coordinación, se tratarán primeramente las reacciones de los complejos cuadrados planos(1) y los complejos octaédricos (45).

Las reacciones de sustitución en centros de reacción tetracoordinados cuadrados planos están formados en su mayoría por iones de metales de transición con configuración electrónica  $d^8$ , especialmente por los iones que se indican a continuación:

Grupo VIII Ni(II), Rh(I), Pd(II), Ir(I) y Pt(II)

Grupo IB Au(III)

de entre estos, el Pt(II) es el que ofrece la combinación más útil de propiedades para el estudio de las reacciones de sustitución por las siguientes razones:

- i) El Pt(II) es más estable frente a la oxidación que el Rh(II) o el Ir(II)
- ii) Los complejos de Pt(II) son siempre cuadrados planos a diferencia de los complejos de Ni(II) que frecuentemente pueden ser tetraédrico
- iii) La química del Pt(II) ha sido estudiada a fondo y sus reacciones de sustitución proceden a velocidades que son convenientes para su estudio en el laboratorio. Esta última propiedad contrasta con la del Ni(II) del cual se pueden experimentar reacciones de sustitución  $10^6$  más rápidas que las de los complejos de Pt(II). (4, 45).

### 6.11.1 Mecanismo general de las reacciones de sustitución en los complejos cuadrados planos

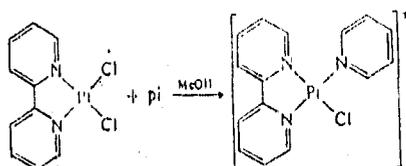
El mecanismo que se prefiere para la sustitución en los complejos cuadrados planos es el  $S_N2$  debido :

- I) una interpretación común de los resultados observados
- II) la disminución en  $k$  cuando se bloquean las posiciones atacadas en donde *cis* se encuentra en una posición más eficaz que en la posición *trans*
- III) los factores estéricos para sólo la entrada del electrófilo
- IV) la rapidez de  $k$  no depende demasiado de la carga del complejo cuando la carga varía de -2 a +1 y  $k$  varía por un factor sólo de 2

El mecanismo  $S_N2$  parece ser válido para los complejos cuadrados planos de  $Ni^{+2}$ ,  $Pd^{+2}$  y  $Au^{+3}$  (4,5).

### 6.11.2 Comprobación de la ley de la velocidad.

La forma usual de seguir las reacciones de sustitución en centros de reacción cuadrados planos es dejar que la reacción transcurra en condiciones de pseudoprimer-orden. Así, para una reacción tal como la siguiente:



la concentración del complejo de platino se mantuvo igual a  $10^{-5} - 10^{-4}$  M y la de piridina se varió desde 0.122 a 0.030 M. La constante de velocidad de pseudo-primer orden,  $K_{obs}$ , viene dada por  $K_{obs} = K_s + K_1[piridina]$ .

El que ésta expresión es la correcta queda indicado por el hecho de que la gráfica de  $K_{obs}$  frente a  $[piridina]$  es una línea recta. La pendiente de la línea da  $K_1$  y la ordenada al origen es igual a  $K_s$ , que en este caso es igual a cero. (2).

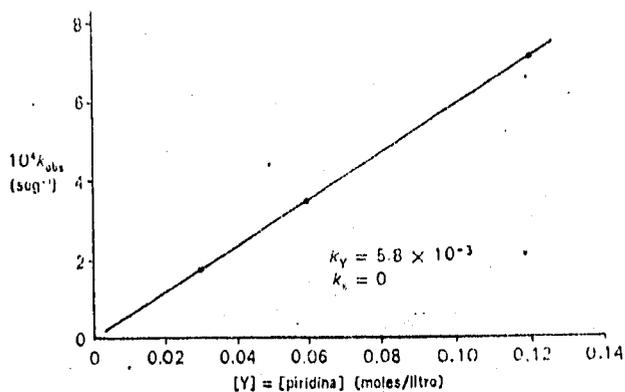


figura 6.11.1  $k_{obs}$  vs. [piridina]

### 6.11.3 Factores que afectan la reactividad de los complejos cuadrados planos del Pt(II) y de otros iones metálicos $d^8$ .

Se deben considerar los efectos de diferentes factores sobre la reactividad de los complejos de este tipo. Estos efectos son:

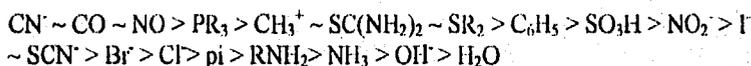
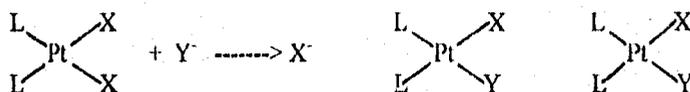
- a) Naturaleza del grupo entrante en el complejo.
- b) Efecto de los otros grupos del complejo
  1. Ligandos trans con respecto al grupo saliente.
  2. Ligandos cis con respecto al grupo saliente.
- c) La naturaleza del grupo saliente.
- d) La naturaleza del ion metálico central.

a) Las velocidades de reacción que tienen lugar por un mecanismo asociativo deben depender, en cierto modo, de la naturaleza del grupo entrante.

El parámetro usual al que uno se refiere en las reacciones de sustitución de este tipo es el carácter nucleófilo o nucleofilidad del reactivo.

Los intentos para medir y predecir la nucleofilidad del grupo entrante han sido amplios, particularmente en química orgánica. (45).

b) El efecto trans es muy importante para lograr una mejor comprensión del comportamiento cinético en particular de los complejos cuadrados planos. El efecto trans se puede definir como la labilización de los ligandos trans a otros grupos trans directores. Al comparar la rapidez de un gran número de reacciones, se puede construir una serie de directores trans. Langford y Gray utilizaron la reacción siguiente para comparar la influencia trans de L y L', y obtuvieron la serie:



El efecto trans se puede utilizar para los siguientes isómeros. Así como para distinguir entre los isómeros cis y trans del tipo [Pt<sub>a</sub>2x<sub>2</sub>] en donde a = amina y X = halogenuro; la tiourea reemplaza a los halogenuros sólo en el isómero trans, pero en el isómero cis se reemplazan los cuatro gigantes.

El efecto trans suministra sólo información cualitativa, pero no predice la velocidad absoluta ni todas las funciones termodinámicas. En muchas ocasiones, por lo tanto, el efecto trans y la labilidad del complejo se oponen entre sí, lo cual hace que la predicción de los resultados sea errónea. (45).

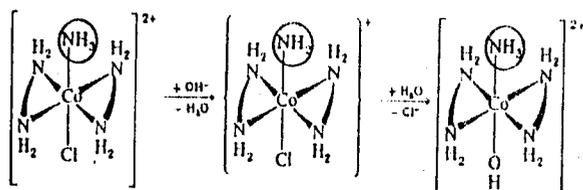
e) Naturaleza del grupo saliente: La naturaleza del grupo saliente puede afectar también la velocidad de las reacciones de sustitución. Se ha observado que en muchas reacciones a medida que aumenta la basicidad, la sustitución resulta más difícil. Esto se puede deber al hecho de que la ruptura de los enlaces es importante en el paso que determina la velocidad. ( 5, 45).

#### 6.12 Reacciones de sustitución en los complejos octaédricos.

Los estudios sobre los complejos octaédricos se han limitado en buena parte a dos tipos de reacciones a saber:

i) *Sustitución de disolvente coordinado* (agua). Quizás la reacción de sustitución estudiada más a fondo, entre las de este tipo, sea la formación de un ion complejo a partir de un ion metálico hidratado en solución. Cuando el grupo entrante es un anión, como en el siguiente caso, la reacción es llamada frecuentemente de *anación*. (45).

ii) *Solvólisis*. Como la mayoría de tales reacciones se han verificado en medio acuoso, resulta más adecuado llamarlas reacciones de *hidrólisis*. Las reacciones de hidrólisis se han realizado en condiciones ácidas y en condiciones o medio básico. (45).



Existe una diferencia muy interesante y fundamental entre los mecanismos en estos dos campos de pH. Como se puede observar no se mencionan las reacciones constituidas por el intercambio directo de dos aniones, un tipo de reacción que se observa comúnmente en los complejos tetracoordinados del Pt(II), en lugar de ello, en un complejo octaédrico se debe producir primero la pérdida de un anión coordinado en su lugar por otro anión (esta secuencia es análoga al camino Ks para los complejos de Pt(II) cuadrados planos). Esta observación tiene importancia y debe ser ponderada. En primer lugar, la hidrólisis y la anación son reacciones que una es la inversa de la otra, de modo que ambas reacciones siguen la misma coordenada de reacción en sentido opuesto, en su lugar, ambas reacciones se producen al parecer por activación disociativa, es decir, puesto que no se produce la sustitución directa de un anión por otro, sino por el agua, esto quiere decir o que el agua es siempre el mejor nucleófilo o que la formación del enlace desempeña un papel insignificante en el proceso de activación. Se puede descartar, en general, la mayor nucleofilidad del agua. (45).

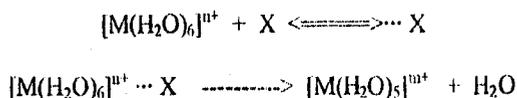
### 6.12.1 Sustitución del agua coordinada.

Se ha acumulado una gran cantidad de información referente a las reacciones de sustitución de los complejos octaédricos mediante un examen a fondo de los procesos simples de sustitución de agua enlazada por agua libre o

por otros ligandos cuando se sitúa el ion metálico en disolución acuosa. Estos dos casos los estudiaremos a continuación.

### 6.12.2 Mecanismos de sustitución del agua.

Existen varios mecanismos correspondientes a la sustitución del agua coordinada por otro ligando. Uno es el mecanismo **D** -del complejo metálico original- se disocia una molécula de agua con formación de un producto pentacoordinado en una <<caja>> de disolvente, durante el paso determinante de la velocidad; los otros dos mecanismos implican ambos, como el primer paso, la formación de un par de iones o reactivos. Manfred Eigen halló que el siguiente mecanismo estequiométrico es el que describe mejor en general, la sustitución del agua por otro ligando:



El primer paso en este proceso es la formación del par de reactivos (o productos iniciales). Como el ligando que llega es retenido en la capa de disolvente que rodea inmediatamente al ion metálico, frecuente que se llame complejo de esfera externa para subrayar el hecho de que el nuevo ligando queda contenido en la esfera de coordinación externa del ion metálico. A continuación de la formación del par entre los reactivos, puede formarse un producto intermedio heptacoordinado en el paso que es determinante de la velocidad de reacción. Este camino es asociativo y se denomina **A**.

Si los datos experimentales indican claramente la presencia de un producto intermedio, la reacción puede ser denominada **D** o **A**, según resulte más adecuado, sin embargo, sino hay producto intermedio aparente, se asigna a la reacción un mecanismo de intercambio (**I**) en el que se presenta un intercambio de grupos entrantes y salientes. El mecanismo se llama **I<sub>a</sub>** si la formación de los enlaces es, aparentemente, más importante que su ruptura. La situación opuesta, en la que la ruptura de los enlaces es más importante que la formación se denomina **I<sub>s</sub>**.

La ley de velocidad observada para la sustitución de un acuo-complejo es de primer orden con respecto tanto al ion metálico como al ligando entrante, es decir;

$$\text{velocidad} = k_{\text{obs}} [\text{complejo}] [X]$$

Las constantes de velocidad de primer orden para la sustitución de las moléculas de agua de la esfera interna por otros ligandos, tanto sobre metales de transición como metales que no lo sean quedan dentro de un amplio campo de valores. En la siguiente figura se da una tabulación de las constantes de acuerdo al sistema periódico para un gran número de iones. Algunas conclusiones que se pueden hacer respecto a esta tabla son:

1. Las constantes de velocidad para las reacciones de sustitución de un ion determinado son aproximadamente las mismas con independencia de cuál sea la naturaleza del grupo entrante.
2. Los iones metálicos se pueden clasificar en cuatro clases diferentes de acuerdo con sus velocidades de sustitución.

Clase I. El canje del agua es muy rápido y quedan controladas esencialmente por la difusión. Esta clase comprende los iones del grupo IA, IIA (excepto  $\text{Be}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) y IIB (excepto  $\text{Zn}^{2+}$ ), más el  $\text{Cr}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .

Clase II. Constantes de velocidad en el intercambio entre  $10^4$  y  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . Esta clase incluye la mayoría de los iones divalentes de los metales de transición (las excepciones son  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  y los iones +3 de los lantánidos.

Clase III. Las constantes de velocidad se encuentran aproximadamente entre el intervalo de 1 y  $10^4 \text{ s}^{-1}$ . Esta clase incluye al  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  y algunos de los iones 3+ de los metales de la primera serie de transición.

Clase IV: Las constantes de velocidad se encuentran aproximadamente en el intervalo entre  $10^{-3}$  y  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Caen dentro de esta clase los iones  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$ .

Como sucede con otras muchas propiedades termodinámicas y cinéticas existen numerosos factores que proceden del ion metálico y que afectan a la velocidad de canje del agua enlazada. A medida que los iones se hacen menores las velocidades de sustitución decrecen, lo que sugiere que las velocidades sean controladas por la carga efectiva existentes sobre el ion o por alguna otra propiedad que se encuentre relacionada con ella (por ejemplo, el solapamiento orbital entre el ion metálico y el ligando que sale)

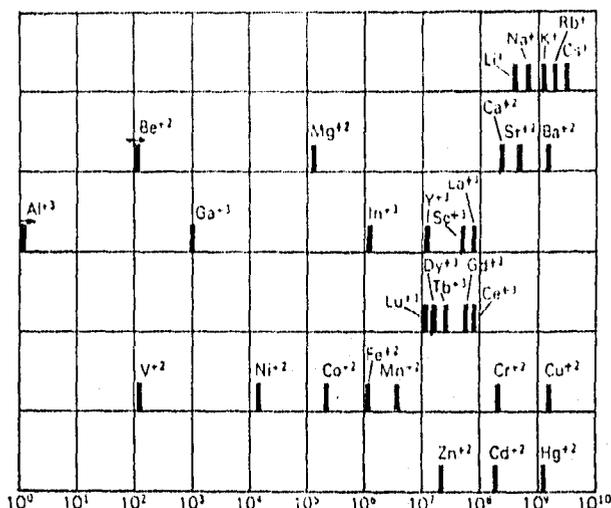


figura 6.12.2.1 Velocidad de sustitución del agua enlazada

Evidentemente existe menos correlación entre la velocidad y el tamaño de los iones para aquellos iones que se encuentran fuera de los grupo I y II, por ejemplo, los iones  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  tienen radios que son aproximadamente iguales, sin embargo, el Cr y el Cu se encuentran en la clase I mientras que el Ni se encuentra en la clase II. Afortunadamente existe una explicación bastante simple de esta observación, se trata de que los complejos de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) y  $\text{Cr}^{2+}$  ( $d^4$ ) con frecuencia se encuentran estructuralmente deformados, y tiene enlaces más largos y débiles con los grupos axiales que con los grupos ecuatoriales, por tanto, las estructuras correspondientes al estado fundamental para estos iones no se alejan mucho de las estructuras de los estados de transición y las moléculas de agua axiales, que están sujetas más débilmente y por lo tanto pueden ser canjeadas con mayor rapidez.

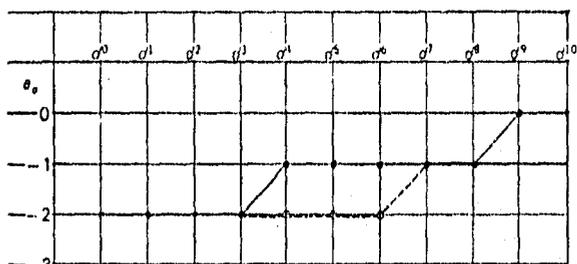
Los iones de los metales de transición trivalentes reaccionan algo más lentamente que los iones divalentes, de modo que los iones trivalentes integran las clases III y IV. En el caso de los iones metálicos de transición debe existir

también en este caso un efecto de ocupación orbital, puesto que la formación de las gráficas que representan las constantes de velocidad frente a la configuración  $d$  es aproximadamente la misma que la correspondiente a los iones divalentes de la misma configuración.

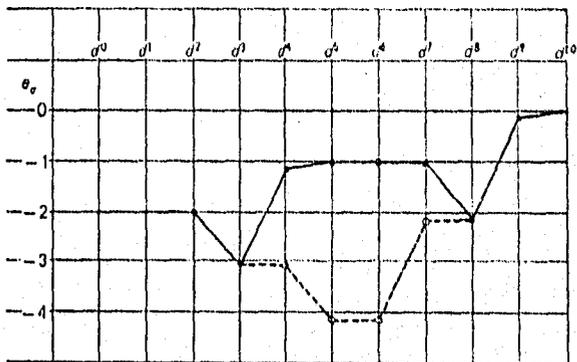
### 6.12.3 Efectos de la ocupación orbital sobre las reacciones de sustitución de los complejos octaédricos.

Basolo y Pearson introdujeron la idea de que existe una conexión entre las energías de los orbitales  $d$  y la inercia o labilidad cinética relativa de los complejos de los metales de transición. La noción básica que existe sobre esta idea es que hay una contribución significativa a la energía de activación en una reacción de sustitución, que es el cambio de energía del orbital  $d$  al pasar del estado fundamental del ion complejo al estado de transición. Cualquier pérdida de energía se presume es proporcional a la energía de activación. Utilizando este método se puede dar respuesta a algunas incógnitas tales como:

- i) El complejo ¿será lábil o inerte cinéticamente? Si la energía de preferencia de una estructura, EPE (o SPE) del octaedro, es decir, las diferencias de las energías de los electrones  $d$  en el octaedro y un estado de transición, es inferior a un determinado valor arbitrario, se establece la previsión de que el complejo será lábil, mientras que si dicha EPE supera a dicho valor el complejo será inerte.
- ii) ¿Cuál es la estructura más probable del estado de transición?. Para una determinada ocupación de los orbitales  $d$ , la diferencia de energía del octaedro y una de las varias estructuras de los estados de transición puede ser menor que las otras; éste será el camino favorable para la reacción. (2).



A. E(octaedro) — E(pirámide cuadrada) (— = spin alto; --- = spin bajo).



B. E(octaedro) — E(bipirámide trigonal) (— = spin alto; --- = spin bajo).

figura 6.12.2.2 Preferencia estructural para el octaedro en una reacción de sustitución.

Existen estudios que tienen como objetivo demostrar la variación sistemática de la naturaleza del ligando quelante para influir en la geometría de coordinación y labilización cinética de las moléculas de agua coordinadas. Por ejemplo, en la autooxidación del Fe(II) con EDTA, las uniones Fe-EDTA a una molécula de agua pueden ser hidrolizadas o no dependiendo del rango de pH en que se encuentren, asumiendo en general, que las uniones Fe-EDTA sólo cambian rápidamente las moléculas de agua en un rango de pH de 3-11. Es muy probable que la unión Fe-EDTA tenga una estructura similar a la de Fe-EDTA cuando se tiene Fe(III), lo cual es un número de coordinación siete en el estado cristalino, existiendo un sitio ocupado por una molécula de agua.(23).

## 7.- La química de los metales de transición en los sistemas biológicos.

Una característica importante de los sistemas vivos es la dependencia que tienen de la estabilidad cinética de los iones complejos para su existencia. Todos son termodinámicamente inestables, pasarían inmediatamente a dióxido de carbono y agua si el sistema llegara al equilibrio termodinámico. Los procesos de la vida dependen de la capacidad para restringir estas tendencias termodinámicas mediante un control cinético que produce energía en la medida que se necesite; dos aspectos importantes de la vida son de interés en este trabajo:

1) la capacidad para capturar energía solar y 2) la habilidad para emplear catalizadores para la liberación controlada de dicha energía. Las enzimas son ejemplos de tales catalizadores, que controlan la síntesis y degradación de las moléculas biológicamente importantes; muchas enzimas dependen de un ion metálico para su actividad. Los compuestos que contienen metal también son importantes en el proceso de transferencia química y energética, las reacciones que comprenden el transporte de oxígeno al sitio de la oxidación y diversas reacciones redox resultan de su utilización.

A continuación se describen los aspectos más importantes de la química de coordinación respecto a estos mecanismos bioquímicos:

1.- Metaloporfirinas. Quizá en los sistemas biológicos el tipo de compuesto más importante que contiene metal es aquel que comprende complejos entre iones metálicos y ligandos porfirínicos, estos últimos son sistemas macrocíclicos tetrapirrólicos que contiene dobles enlaces conjugados y diversos grupos unidos a su perímetro.

Las porfirinas pueden aceptar dos iones hidrógeno para formar el diácido  $2+$  o donar dos protones y convertirse en el anión  $2-$ , es de esta manera como las porfirinas forman complejos con iones metálicos, generalmente divalentes, para dar lugar a complejos metaloporfínicos. Un grupo de compuesto similar, las ftalocianinas, son isoelectrónicas con las porfirinas, estos compuestos resultan interesantes no sólo como modelo para las porfirinas, de gran importancia biológica, sino debido también a que los complejos metálicos de intenso colorido tienen un uso comercial como colorantes y pigmentos.

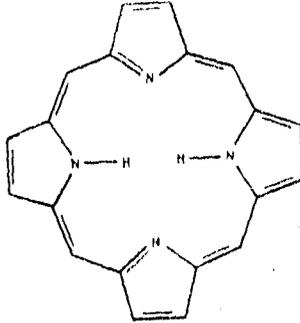


figura 7.1 Estructuras porfirinas

El orden de estabilidad de los complejos de porfirina con iones metálicos  $2+$  es el siguiente:  $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$ . También se ha medido la cinética de formación de estas metaloporfirinas y se ha encontrado un orden de  $Cu^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$ .

La importancia de los complejos porfirínicos en los sistemas biológicos radica en dos razones: 1) las metaloporfirinas son compuestos biológicamente accesibles al metabolismo celular, cuyas funciones se pueden alterar mediante un cambio del metal, su estado de oxidación o la naturaleza de los sustituyentes orgánicos en la estructura porfirínica; 2) es un principio general que la evolución tiende a efectuarse al modificarse las estructuras y funciones que ya están presentes en el organismo y no al producir nuevas. (27, 45).

#### a) Clorofila.

El sistema del anillo clorofílico es una porfirina, en la que se ha reducido un doble enlace en uno de los anillos pirrolicos, también está presente un anillo de ciclopentanona que está fusionado.

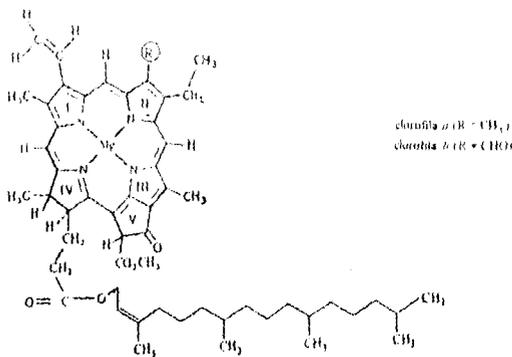


figura 7.2 Clorofila

La clorofila absorbe luz de baja energía en la región del rojo lejano (aproximadamente 700 nm), la frecuencia exacta depende de la naturaleza de los sustituyentes en la clorofila; además se presentan otros pigmentos como los carotenoides que absorben luz de mayor energía, dicha absorción tiene una doble función:

1) la energía puede pasar a través del sistema clorofílico y ser utilizada en la fotosíntesis, 2) puede proteger el sistema biológico de ser dañado fotoquímicamente.

Un fotón de luz que incide sobre una molécula de clorofila en alguno de los sistemas fotosintéticos mencionados anteriormente, suministra la energía para una serie de reacciones redox. El sistema I produce una especie reductora moderadamente fuerte (RED I) y una especie oxidante moderadamente fuerte (OX I). El sistema II proporciona un agente oxidante más fuerte (OX II), pero un agente reductor más débil (RED II).

El oxidante II es el causante de la producción de oxígeno molecular en las plantas, es un complejo de manganeso que se encuentra comprendido en este proceso. Se cree que el manganeso pasa a un estado de oxidación mayor y posteriormente oxida su propia agua de hidratación. (OX II se reduce y recicla para ser utilizado nuevamente por la clorofila excitada).

El RED I transfiere su electrón a lo largo de una serie de portadores, como los citocromos ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ), la ferredoxina y la plastocianina ( $Cu^{1+}/Cu^{2+}$ ), eventualmente para formar FDNAH, este último sirve como una fuente estable de capacidad reductora para convertir el dióxido de carbono a carbohidrato.

El OX(I) y RED(II) reaccionan entre sí para completar la regeneración de las especies originales antes de la irradiación. Una vez más intervienen una serie de portadores de electrones y el TFA rico en energía, es sintetizado empleando la energía liberada en el proceso.

La conversión de energía radiante en energía electroquímica se puede explicar de la siguiente manera:

Se ha señalado que una molécula de pigmento, como la clorofila, es un mejor agente reductor que la molécula en estado fundamental, debido a que el electrón excitado es más fácilmente eliminado y un mejor agente oxidante, debido al hueco positivo proveniente de la excitación del electrón, por tanto, la clorofila excitada puede iniciar una serie de reacciones redox.

Con base en el conocimiento de la estructura de la clorofila es posible resumir algunas de las características del sistema clorofílico que aumenta su utilidad como pigmento en fotosíntesis. En primer lugar, existe una amplia conjugación en el anillo porfirínico, esto abate las energías de las transiciones electrónicas y desplaza la absorción máxima en la región de la luz visible. La conjugación también sirve para que el anillo adquiera rigidez y, por tanto, se desperdicie menos energía en la degradación térmica interna (a través de vibraciones moleculares).

Un segundo factor importante es el comportamiento fosforescente de la clorofila, a fin de que se presente fosforescencia debe existir un estado excitado con un tiempo de vida finita. Si se dispone de dicho estado excitado, entonces es posible que ocurra una reacción química, aprovechando la energía anterior a la fosforescencia, si sólo sucede fluorescencia, la energía se perderá a través de la transición inmediata y no podrá utilizarse químicamente. La presencia de átomo metálico es necesario para que tenga lugar la fosforescencia, las porfirinas libres sólo muestran una emisión fluorescente. El acoplamiento espín-orbital por parte del ion metálico permite la mezcla de los estados excitados de singulete y triplete, además promueve la formación del estado

relativamente estable del triplete, el cual es la fuente de la fosforescencia y la energía de la fotosíntesis (27).

Es importante destacar que se ha desarrollado un modelo totalmente sintético que simula el proceso fotosintético de la clorofila. La construcción de la hoja es la siguiente: el aducto  $(ClH-H_2O)_n$  se impregna de una membrana de polímero o se deposita sobre una lámina metálica; esta membrana separa los dos compartimentos de una célula fotoeléctrica, uno de los cuales contiene un agente oxidante (tal como tetrametilenodiamina) y el otro un agente reductor (ascorbato de sodio). Cada compartimento está conectado a un circuito externo mediante electrodos, la célula responde a la luz roja generando una diferencia de potencial de 422 mv (el óptimo logrado hasta la fecha) y una intensidad de 24  $\mu$ amp (45).

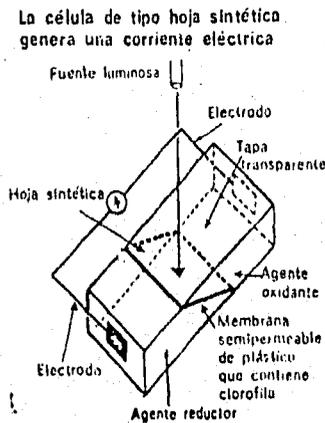
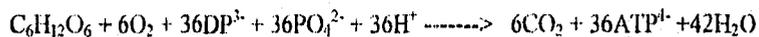


figura 7.3 La hoja sintética

b) **Citocromos.** Los compuestos llamados citocromos contienen grupos prostético análogos a los hemo y se utilizan en la membranas de las mitocondrias de las células en los cloroplastos para colaborar en las reducciones de transferencias de electrones. Cada citocromo tiene asociada una

estructura de proteína (el apocitocromo) con lo que la proteína está enlazada al grupo prostético como sustituyente sobre un carbono de la porfirina, por adición de hierro con la proteína como la mioglobina, o por ambos métodos. Al igual que en la hemoglobina, el grupo prostético reside en una cavidad de proteína, en la que la quinta posición de coordinación en torno al hierro está ocupada por un azufre fuertemente enlazado de una cadena lateral de metionilo de la proteína. Por esta razón, el hierro no toma oxígeno o monóxido de carbono. El hierro es de espín bajo ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) en las formas reducido/oxidado, respectivamente.

Un papel químico importante de los citocromos se presenta en la *fosforilación oxidativa* del ADP para formar ATP. La fosforilación con oxidación es un mecanismo eficiente para la regeneración del ATP de acuerdo con la siguiente reacción general:



Es obvio que se trata de una reacción complicada constituida por muchos pasos que en efecto implican una serie de agentes de transferencia de electrones y de hidrógeno. Algunos de estos agentes son de naturaleza estrictamente orgánica, algunos implican la participación del hierro en un medio tetraédrico de azufre y otros los citocromos.

La figura que aparece a continuación es un esquema de la cadena completa de transferencia de electrones con deshidrogenación del sustrato para formar una olefina por el agente de transferencia orgánica FAD o partiendo de un alcohol que se deshidrogena por el  $NAD^+$  para formar una cetona. La transferencia de electrones culmina con la reducción de oxígeno a agua (extremo derecho de la figura 7.4) y dependiendo del "alto" (alcohol) o "bajo" (alquil) potencial redox del sustrato inicial, conduce a la formación de tres o dos moles, respectivamente, de ATP formado por par de electrones transferido (27, 27).

En la figura 7.4 se puede observar que la primera aparición de un citocromo es en la oxidación de la hidroquinona por el citocromo b; a partir de este punto la transferencia de electrones implica solamente agentes de transferencia de un electrón y en esta cadena de reacciones en la que tiene lugar toda o  $2/3$  de la fosforilación con oxidación, según sea el sustrato inicial.

Entre estos pasos se encuentran las tres fosforilaciones con oxidación; desafortunadamente poco es lo que se conoce en la actualidad sobre las mismas. En el esquema se ve que la primera fosforilación (punto I de la rana inferior) se produce durante la reducción de la hidroquinona por un complejo de sulfuro de hierro no hemo; la segunda fosforilación surge durante la transferencia electrónica entre un catalizador de hierro no hemo y un citocromo c (punto II) y la fosforilación final por reducción de oxígeno por una estructura compleja (llamada citocromo oxidasa) en que participan dos citocromos a y  $\text{Cu}^1/\text{Cu}^{21}$  en una relación 1:1 de hierro:cobre (punto III).

Es muy poco lo que se conoce actualmente a cerca del mecanismo de transferencia electrónica en la superficie interna de la membrana. Desde el punto de vista de la química de coordinación, algunas o todas las reacciones deben ser de la variedad de esfera externa, de acuerdo con esta interpretación, no se necesita la sustitución de ligandos en torno al hierro. Al menos para los citocromos c (que no enlazan oxígeno) esto es acorde; con respecto al punto III se sabe que el  $\text{CN}^{-1}$  no forma complejos con el citocromo a, pero es claramente posible la coordinación del  $\text{O}_2$  por el átomo de hierro del citocromo  $a_3$  o a los átomos de cobre. Realmente la toxicidad del  $\text{CN}^{-1}$  se debe a la inhibición de la cadena respiratoria en el punto III probablemente por coordinación con el hierro o cobre (3, 26, 45, 52).



c) **Hemoglobina y mioglobina:** Las funciones de transportar y almacenar el oxígeno en los mamíferos superiores se lleva a cabo por la mioglobina y la hemoglobina; la primera transporta el oxígeno desde el lugar de origen (pulmones, branquias o piel) hasta el lugar en que se habrá de utilizar en el interior de las células musculares, allí el oxígeno se transfiere a la mioglobina y se emplea en la respiración.

Las estructuras de las proteínas de la hemoglobina están constituidas por una cadena de péptido con varias cadenas laterales, estas cadenas laterales definen una "superficie" del polímero formado por una variedad de grupos apolares (hidrocarburos, cationes ( $-\text{NH}^+$ ) y aniónicos ( $\text{CO}^-$ ). La formación de los puentes de hidrógeno entre los grupos  $\text{N-H}$  y  $\text{O=C}$  del esqueleto de unidades de péptido y las interacciones entre las regiones no polares de la superficie del polímero determinan su estructura (generalmente de dos tipos, una hélice o una lámina plegada). La mioglobina (Mb) tiene una superficie de péptido que no conduce a la autoasociación, pero la hemoglobina (Hb) sí, en consecuencia Mb es monómera, mientras que Hb es una unidad tetramérica (de simetría  $C_2$ ) formada por dos cadenas de péptido  $\alpha$  y dos cadenas de péptido  $\beta$ .

Los estudios por rayos X de la desoxiHb y oxiHb han revelado lo que parece ser cambios altamente significativos en las interacciones  $-\text{NH}^+ \dots \text{O}_2\text{C}$  dentro de las cadenas de péptidos y entre dichas cadenas. Específicamente existen ocho de estos puentes salinos en la desoxiHb que se rompen por coordinación del oxígeno con el hierro, los puentes salinos entre las cadenas de péptidos y dentro de las mismas proporcionan un medio para el control de la transferencia de oxígeno desde oxiHb a Mb. Es importante mencionar que el *efecto de cooperatividad* (entre el tetramero y el grupo hemo), es dependiente del pH, este efecto llamado *efecto Bohr* no implica la disociación ácida de los ligandos enlazados al  $\text{Fe}^{2+}$  en la Hb. Más bien los puntos  $-\text{NH}_3^+$  que participan en los puentes  $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\beta$ - $\beta$  son más fuertemente ácidos cuando forman puentes de hidrógeno en los grupos carboxilato; en consecuencia, cuando el medio es básico, se separan estos protones desplazándose el equilibrio desoxiHb  $\rightleftharpoons$  oxiHb en favor de la forma oxi. La presencia de ácido láctico en los tejidos musculares cuando se realiza un trabajo facilita, por tanto, la liberación de oxígeno de la oxiHb. La desoxiHb tiene una mayor afinidad por los aniones de ésteres de fosfato y el EDTA que la oxiHb; ambos aniones poseen varios átomos de oxígeno cargados negativamente y son suficientemente grandes para ocupar los espacios catiónicos entre las cadenas de las  $\beta$  proteínas. El efecto de los puentes de Hidrógenos de estos aniones con

los puentes catiónicos es mantenerlas separadas las cadenas  $\beta$ , con su configuración desoxi y facilitar la pérdida de oxígeno, también en los tejidos que realizan un trabajo la concentración de DPG es bastante alta y favorece la transferencia de oxígeno a la Mb. En la figura que se muestra a continuación se confirma que estos efectos son peculiares para las cadenas tetraméricas de péptido de Hb, puesto que ni las cadenas de Mb ni las unidades individuales de péptido de Hb queda afectada por la absorción de oxígeno por el pH o el DPG.

Es muy interesante para la química de coordinación la naturaleza de la interacción  $O_2-Fe^{2+}$  y su estereoquímica, así como la interacción  $Fe-O_2$  en la oxihb y varios modelos, pero los estudios definitivos han demostrado ser difíciles y en consecuencia, se han realizado estudios de los compuestos análogos de  $Co^{2+}$ . En los dos sistemas, Fe y Co, el grupo M-O-O es angular y un tratamiento mediante un modelo OM simple describe una interacción  $\sigma$  entre el AO  $dz^2$  del metal y uno de los OM  $\pi^+$  del oxígeno, también es posible una interacción  $\pi$  entre  $dxz$ , por ejemplo, y el OM  $\pi^*$  ortogonal del  $O_2$  (45).

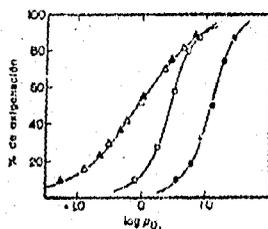


figura 7.5 Porcentaje de oxígeno en función del  $\log PO_2$

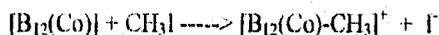
#### d) Vitamina B<sub>12</sub>.

La cobalamina tiene una estructura que en cierto modo semeja la de la mioglobina, si bien se presentan algunas diferencias significativas. El macrociclo que enlaza al  $Co^{3+}$  en este caso es como una porfirina, pero menos regular. Específicamente, falta uno de los carbonos metileno de la porfirina y

únicamente hay un grupo NH en el centro. El macrociclo básico, tetrapirrol, se llama corrina.

La vitamina B<sub>12</sub> puede ser reducida por un electrón (B<sub>12r</sub>) o por dos (B<sub>12s</sub>) para formar los complejos de Co(II) y Co(I), respectivamente. La reducción por dos electrones puede efectuarse mediante DNH y dinucleótido de flavina y adenina (DFA). El complejo de Co(I) es fuertemente nucleofílico y quizá sea importante en el funcionamiento biológico. Valiéndose de una adición oxidativa experimente la alquilación de una manera sencilla.

Dos funciones de reconocida importancia de la vitamina B<sub>12</sub> comprenden la forma reducida de Co(II). La primera es la reducción de especies orgánicas. La segunda implica la aceptación de un grupo metilo, que supuestamente forma un enlace Co-CH<sub>3</sub>, como lo muestra la siguiente reacción:

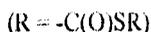
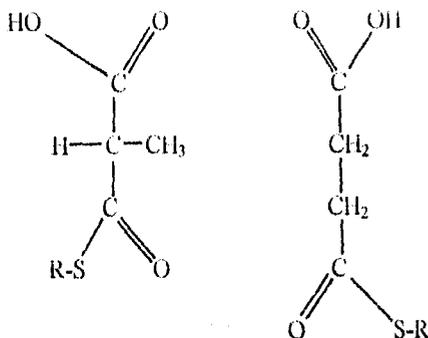


y su transferencia en la biosíntesis de la metionina, CH<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH, la cual a su vez interviene en la mayoría de las reacciones de transmetilación en la biosíntesis.

La vitamina B<sub>12</sub> es muy singular en diversos aspectos. Es la única vitamina que contiene un metal. Es esencial para todos los animales superiores, pero no se encuentra en las plantas superiores, ni puede ser sintetizada por animales, parece ser sintetizada exclusivamente por bacterias. Participa en la formación de metano por ciertas bacterias, y quizá lo más importante es que es el causante de la metilación del mercurio que produce el altamente tóxico metilmercurio.

Cuando la vitamina B<sub>12s</sub> reacciona con trifosfato de adenosina (TFA), se lleva a cabo la alquilación lo cual da lugar a la formación de un enlace directo Co-C entre la adenosina y el cobalto. Esta especie se denomina coenzima B<sub>12</sub> y participa en la alteración de algunas reacciones de transposición bastante singular.

El mecanismo de acción de la coenzima B<sub>12</sub> resulta considerablemente comprensible, debido a las transposiciones del tipo que se muestran a continuación.



Se cree que la reacción se inicia con el rompimiento homolítico del enlace cobalto-carbono para producir un átomo de Co(II) y un radical 5'-desoxiadensil, posteriormente este radical sustrae un átomo de hidrógeno (del grupo metilo de la reacción anterior), se lleva a cabo la migración del grupo R, seguida por el retorno del átomo de hidrógeno a partir de la 5'-desoxiadensina al sustrato, esto regenera el radical 5'-desoxiadensil, el cual se puede recombinar con el átomo de Co(II) para formar la coenzima.

La adaptabilidad del sistema B<sub>12</sub> para realizar las transformaciones ya mencionadas, ha sido atribuida al hecho de que: 1) la situación geométrica del Co(III) puede ser tal, que uno de los seis ligandos esté débilmente unido o esté ausente; 2) el estado electrónico del cobalto es tal que las reacciones de adición oxidativa y de eliminación reductiva se llevan a cabo sin grandes energías de activación; 3) el anillo de corrina es flexible y puede asumir diversas conformaciones para adaptarse a las condiciones ambientales; es interesante destacar que aun cuando las porfirinas de cobalto análogas a B<sub>12</sub>, han sido sintetizadas, no pueden ser reducidas en medios acuosos, y por consiguiente biológicos, a cobalto(I). De ahí que en la evolución de los complejos B<sub>12</sub> de cobalto, las corrinas fueron escogidas en lugar de las porfirinas. (27, 45).

## 7.1 Enzimas.

Las enzimas son catalizadores de los sistemas biológicos. Controlan no sólo la rapidez de las reacciones, sino que, permitiendo que se presenten varias geometrías en el estado de transición pueden abatir la energía de activación para la formación de un producto en lugar de otro, la estructura fundamental de las enzimas está constituida por proteínas; aquellas que son de interés para el químico inorgánico están compuestas de una estructura proteínica (llamada apoenzima) y un pequeño grupo prostético que puede ser un ion metálico simple o acomplexado.

Para ilustrar la estructura de una enzima y su relación con la función que desempeña, considérese la carboxipeptidasa A, ésta enzima pancreática descompone el carboxil del aminoácido terminal de una cadena peptídica mediante la hidrólisis de la unión amida. La enzima consta de una cadena proteínica de 307 residuos de aminoácidos más un ion  $Zn^{2+}$ , en uno de sus lados presenta una abertura, la cual contiene al átomo de zinc, que es el sitio activo, el metal está coordinado en forma aproximadamente tetraédrica a dos átomos de nitrógeno y a un átomo de oxígeno proveniente de tres aminoácidos de la cadena proteínica, la cuarta posición de coordinación está disponible para aceptar un par electrónico de un átomo donador en el sustrato, que habrá de desdoblarse o descomponerse. Se piensa que la enzima actúa a través de la coordinación del átomo de zinc al grupo carbonilo del enlace de amina.

Asimismo, una cavidad hidrofóbica cercana que envuelve al grupo orgánico del aminoácido que va a ser desdoblado y los aminoácidos con grupos aromáticos reaccionan más fácilmente; el enlace de hidrógeno con el grupo carboxilo libre y el enlace de amida no solo impide que el sustrato se separe de la enzima, sino que facilita el rompimiento del enlace N-C. El desplazamiento nucleofílico del grupo amida por medio de un grupo carboxilato atacante a partir de un grupo glutamato, podría formar un enlace de anhídrido con el resto de la cadena peptídica. La hidrólisis de este anhídrido podría completar entonces el círculo y regenerar la enzima original. Es más probable que el glutamato actúe indirectamente mediante la polarización de una molécula de agua que ataca al enlace de amida.

Se han obtenido pruebas de estudios espectroscópicos de enzimas que contienen iones metálicos, los cuales, a diferencia del zinc, muestran

transiciones d-d. El espectro de la enzima que contiene dichos iones metálicos, proporciona información respecto a la microsimetría de la posición que ocupa el metal, por ejemplo, el  $\text{Co}^{2+}$  puede reemplazar al  $\text{Zn}^{2+}$  y la enzima conserva su actividad.

Los principios estructurales comunes de la química de coordinación, como el efecto quelante, la preferencia por los anillos de seis y cinco miembros y por ciertas conformaciones deben aplicarse al caso de sistemas biológicos, sin embargo, también las enzimas presentan efectos estructurales que no se observan en otros complejos. Un ejemplo interesante es la anhidrasa carbónica, la cual cataliza la interconversión de dióxido de carbono y carbonatos. A semejanza de la carboxipeptidasa, la anhidrasa carbónica contiene iones zinc. El poder relativo de enlace del ion zinc hacia los iones halogenuros es inverso en la enzima ( $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ ) en comparación con los iones libres  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ). Dicha interversión se podría interpretar como un cierto tipo de efecto de "ablandamiento" en el zinc, debido a la apoenzima, sino fuera porque el ligando CN blando enlazado de la misma manera por el ion libre que por el complejo. Además,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CON}^-$  y  $\text{N}_3^-$ , ninguno de ellos destaca por su singular blandura, se encuentran enlazados con fuerza excepcional. Sin embargo, son isoelectrónicos e isoestructurales con los reactivos y productos de la reacción enzimática,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3$  y  $\text{HCO}_3^-$ . La explicación es que parece existir un ordenamiento de la estructura de la molécula de la enzima para formar una cavidad de aproximadamente 450 pm de largo, cercana al ion zinc, la cual posiblemente contiene otro centro positivo a fin de estabilizar iones de tamaño apropiado.

Los ligandos que se pueden combinar con centros activos en una enzima e impedir la coordinación con el sustrato, tenderán a inhibir la acción de dicha enzima. En consecuencia, los iones azida inhiben en forma moderada la actividad de la anhidrasa carbónica y una cantidad tan pequeña como  $4 \times 10^{-6} \text{M}$  de cianuro o de sulfuro de hidrógeno, inhiben la actividad enzimática en un 85%.

La inhibición también puede ser afectada por los iones metálicos, la mayoría de los grupos prostéticos comprenden metales de la primera serie de transición. La coordinación de la apoenzima a un ion metálico pesado puede destruir la actividad enzimática. Con respecto a esto, los iones metálicos como  $\text{Hg}^{2+}$  son particularmente venenosos.

La inhibición de los sistemas enzimáticos no necesariamente causa efectos indeseados. Considerando la enzima aldehído oxidasa, la cual contiene dos átomos de molibdeno y ocho de hierro en cada molécula de enzima, tal enzima convierte el acetaldehído a ácido mediante un flujo de electrones:  
acetaldehído----> Mo(VI) en oxidasa----> DFAH----> hierro no hemo----> oxígeno.

Cuando se ingiere etanol, el producto metabólico inicial es acetaldehído, altamente tóxico, el cual se mantiene en bajas concentraciones mediante la conversión catalítica por la oxidasa pasando a formar el inofensivo ácido acético. (9, 27, 43)

## 7.2 Fijación de nitrógeno.

Un sistema enzimático de particular importancia, es el que promueve la fijación de nitrógeno atmosférico, dicho sistema despierta considerable interés por diversas razones, es un paso muy importante en el ciclo del nitrógeno y hace aprovechable dicho elemento para la nutrición de las plantas, resulta un proceso interesante dado que se lleva a cabo fácilmente en diversas bacterias y legumbres, presentándose en condiciones suaves, no obstante, que el nitrógeno resiste obstinadamente al ataque químico ordinario, aun en condiciones rígidas.

Realmente, la acción química de las enzimas que fijan el nitrógeno en estos organismos tan variados es tan completamente semejante que recientemente se ha dado la siguiente definición de *nitrogenasa* ( $N_{2asa}$ ).

Las  $N_{2asa}$  son complejos de proteínas de Mo y Fe, cuya síntesis es reprimida por el nitrógeno fijado y cuya actividad acopla la hidrólisis del ATP a la transferencia de electrones para la reducción de  $N_2$  a  $2NH_3$ ,  $N_3^-$  a  $N_2 + NH_3$ ,  $N_2O$  a  $N_2 + H_2O$ ,  $RCCH$  a  $RCHCH_2$ ,  $RCN$  a  $RCH_3 + NH_3$ ,  $RCN$  a  $RNH_2 +$  alcanos y alquenos y/o  $2H_2O^+$  a  $2H_2O + H_2$ .

Esta definición, que es bastante amplia, abarca todos los rasgos químicos cruciales de las  $N_{2asa}$  que han conducido a un modelo básico de las acciones de la  $N_{2asa}$ , estos rasgos quedan resumidos en el siguiente diagrama.

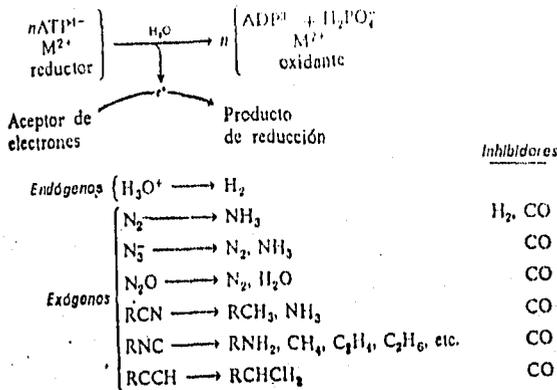


Diagrama 7.2.1 Comportamiento químico de las N<sub>2</sub>asa.

Un rasgo crucial de las N<sub>2</sub>asas es que requieren de forma estricta ATP<sup>4-</sup> y un ion de metal divalente (el que actúa mejor es el Mg<sup>2+</sup>). La hidrólisis del ATP<sup>4-</sup> está íntimamente implicada en promover la transferencia electrónica al Fe y Mo. Tal reacción ATP/ agente redox queda invertida respecto a la figura de la cadena para el transporte de electrones para la oxidación de la glucosa; además la nitrogenasa es ATP-específica, los otros difosfatos de nucleótidos que se presentan comúnmente son ineficientes. La fuente de electrones varía de organismo a organismo; algunos se basan en la oxidación del piruvato y otros dependen de transferencias fotocatalizadas, mientras que las bacterias que viven libremente Azobacter y Rhizobium utilizan electrones de la cadena ordinaria de transporte de electrones.

Existen varias hipótesis concernientes al mecanismo de la N<sub>2</sub>asa, una de ellas es la siguiente. Se propone que la fijación del nitrógeno tiene lugar en un centro Mo-S-Fe después de la reducción inducida por el ATP<sup>4-</sup> de Mo<sup>VI</sup> a Mo<sup>IV</sup> o Mo<sup>V</sup>. Una posibilidad es:



Este esquema explica el paso de desfosforilación con reducción que requiere la presencia de ATP. El Fe de este centro (posiblemente  $\text{Fe}^{3+}$ ) queda preparado para la entrada de  $\text{N}_2$  por reducción a  $\text{Fe}^I$ . Cuando se coordina el  $\text{N}_2$  al  $\text{Fe}^I$ , se sugiere que el centro activo aparece como lo muestra la estructura (a) de la siguiente figura:

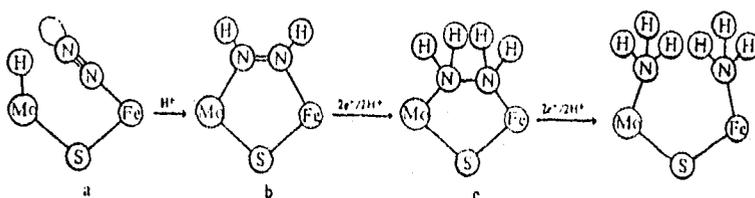


figura 7.2.2 Desfosforilación-reducción.

La formación del complejo dinuclear  $\text{Mo-N=N-Fe}$  con puente de diazono (estructura b) aparece a consecuencia de la adición de  $\text{Mo-H}$  al sistema  $\pi$  de  $\text{N=N-Fe}$ . Mediante reducciones subsiguientes por uno o dos electrones (y las correspondientes protonaciones) de este producto intermedio análogo a un diazono, se produce un puente de hidracina (estructura c). Al proseguir la reducción y la protonación de la hidracina se rompe el enlace  $\text{N-N}$  y finalmente quedan en libertad dos moléculas de  $\text{NH}_3$ .

Uno de los rasgos más sorprendentes de la química de la  $\text{N}_2$  es que el  $\text{H}_2$  inhibe la reducción del dinitrógeno, se trata de un descubrimiento insólito, teniendo en cuenta el hecho de que la fijación del  $\text{N}_2$  equivale a la adición de  $\text{H}_2$  a  $\text{N}_2$ .

Durante muchos años se pensó que el nitrógeno era incapaz de actuar como ligando frente a los iones metálicos en general, a pesar del hecho de que el nitrógeno se encuentra enlazado a iones tales como  $\text{N}^-$  ( $\text{n}3^-$ ), o  $\text{N}_2\text{O}$  y a cationes orgánicos. El hecho de que el  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$  y los isonitilos ( $\text{CNR}$ ) posean HOMO con pares solitarios y LUMO  $\pi$  aceptores muy semejantes a los del  $\text{N}_2$  debía haber permitido predecir la existencia de complejos metal- $\text{N}_2$ , ya que, como se sabe, los ligandos mencionados forman complejos con un gran número de metales. (45)

### 7.3 Elementos esenciales y microelementos en los sistemas biológicos.

El hierro es el cuarto elemento más abundante y el metal de transición que se presenta con mayor abundancia en la corteza terrestre, la mayor absorción fisiológica del hierro (II) respecto al hierro (III) se considera como una consecuencia directa de las diferencias de solubilidad.

Dentro del organismo una gran cantidad de agentes complejantes sirven para transportar el hierro, en animales superiores, el hierro es transportado en el flujo sanguíneo por las transferrinas, el hierro se encuentra presente en el estado de oxidación de  $3^+$  (el hierro (II) no se enlaza) y está coordinado a dos o tres residuos de tirosilo, a un par de residuos de histidilo, y tal vez a un residuo de triptofanilo en una cadena proteínica, existen dos posiciones enlazantes de hierro por cada molécula.

Es de suponer que el hierro podría ser almacenado como la transferrina o incluso la hemoglobina y, en los organismos inferiores, el ferriocromo aparentemente sirve para este propósito, sin embargo, tal forma de almacenamiento es poco práctica, y los animales superiores han desarrollado un método más simple para acumular hierro. El hierro es almacenado en forma de ferritina, la cual, en cierto sentido, es simple una pequeña partícula de hierro (III). La estructura de este núcleo polimérico comprende grupos fosfato, así como hidróxido y parece enlazar una cubierta proteínica (llamada apoferritina) sobre dicho núcleo que cubre al hierro, la partícula completa de ferritina suministra una fuente disponible a partir de la cual los quelatos del sistema biológico pueden tomar hierro y transferirlo hacia los sitios de utilización. Por consiguiente, la ferritina proporciona un almacenamiento de alta densidad de hierro inorgánico combinado con su fácil disponibilidad. (1, 15, 16, 27, 37, 41, 45).

## Conclusiones

Un compuesto de coordinación o complejo metálico de transición se puede definir como el conjunto formado por un átomo o ion central unido a una capa de iones o moléculas que lo envuelven. El grado y forma de interacción de los iones o moléculas sobre el centro metálico le confiere propiedades específicas a cada complejo, siendo el color, por ejemplo, una de estas propiedades.

Las propiedades de los compuestos de coordinación y sus manifestaciones han sido estudiadas por un conjunto de teorías, de las cuales sobresalen la teoría de enlace valencia, teoría del campo cristalino y la teoría del orbital molecular, siendo esta última la más completa y la que explica con mayor detalle las interacciones ligando-metal.

Conjuntamente las tres teorías han explicado, en cierto grado, la estructura y propiedades de los compuestos de coordinación para lo cual han considerado factores importantes tales como el tamaño y la carga del ion metálico central, los pares de electrones solitarios no enlazados, el enlace  $\pi$ , los requerimientos estéricos, el principio de exclusión de Pauli, las distorsiones de Jahn-Teller y la energía de enlace del compuesto coordinado para las diversas geometrías.

A partir de este estudio se ha generado una bibliografía de apoyo respecto a los compuestos de coordinación, enfocado principalmente al temario de Química Inorgánica II de la carrera de Químico y se puede percatar de ciertos temas que requieren de un análisis más profundo.

Las nuevas generaciones tienen el compromiso de ampliar los conocimientos de los compuestos de coordinación, debido a la importancia que representan estos compuestos para los seres vivos, con la finalidad de esclarecer los mecanismos de reacción de los complejos, principalmente aquellos que tienen una participación importante en el desarrollo del hombre, tanto a nivel biológico como industrial.

## ANEXO. ABREVIATURAS UTILIZADAS.

Abreviatura	Nombre
EDTA	Acido etilendiaminatetraacético
ADP	Adenosina-5'-difosfato
ATP	Adenosina-5'-trifosfato
APC	Antiprisma cuadrado
BPT	Bipirámide trigonal regular
bpy	Bipiridina
desoxihb	desoxihemoglobina
dien	Dietilentriamina
DFA	Dinucleótido de flavina y adenina
Dd	Dodecaedro
EPE	Energía de preferencia de una estructura
en	Etilendiamina
FAD	Flavin adenina dinucleótido
Hb	Hemoglobina
Mb	Mioglobina
MQ <sup>+</sup>	n-METIL-4,4'-bipiridino catión
NAD <sup>+</sup>	Nicotinamina adenina dinucleótido
OA	Orbital atómico
OM	Orbital molecular
Oxihb	Oxihemoglobina
PC	Bipirámide cuadrada distorsionada
py	Bipiridina
tn	1,3 propanodiamina

## Bibliografía

1. - Addison A. W., Cullen W. R., Dolphin D., James B. R. Biological aspects of inorganic chemistry. A. Wiley-Interscience publication (Ed). New York. 1977. p.p. 1- 36, 142- 196, 245- 260.
2. - Alan G. Sharpe. Química inorgánica. Reverte España 1988
3. - Bagby S., Barker P., Hong L., Allen H. 1990. Direct electrochemistry of protein- Protein complexes involving cytochrome c, cytochrome b<sub>5</sub>, and plastocyanin. *Biochemistry*. 29: 3213- 3219.
4. - Basolo F., Pearson R. G. Mechanisms of inorganic reactions. A study of metal complexes in solution. John Wiley and Sons, Inc. (Ed). E.E.U.U. 1967. p.p. 52- 454.
5. - Basolo, Fred. Jolinson, R. Química de los compuestos de coordinación. Reverte S. A. España 1980. p.p. 27 - 173
6. - Bencini A., Ghilardi C. A., Midollini S., Orlandini A. 1989. Crystal and molecular structure and magnetic properties of the  $\mu$ - azido- bridged low-spin cobalt(II) complex. *Inorganic chemical*. 28: 1958- 1962.
7. - Benelli C., caneschi A., Gatteschi D., sessoli R. 1993 Magnetic interactions and ordering in rare earth metal nitronyl nitroxide chains. *Inorganic chemical*. 32: 4797- 4801.
8. - Berg R. W., Boghosin S., Bjerrum N. J., Fehrmann R., Krebs B., Strater N., Mortensen O. S., Papatheodorou G. N. 1993 Crystal structure and spectroscopic characterization of CsV(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Evidence for an electronic raman transition. *Inorganic chemical*. 32: 4714- 4720.
9. - Berman A., Leonard K. 1990. Ligand exclusion on acetylcholinesterase. *Biochemistry*. 29: 10640- 10649.

- 10.- Bessel C. A., Margrucci J. A., Acquaye J. H., Rubino R. S., Crandall J., Jiratano A. J., Takeuchi K. J. 1993 Steric ligand effects of six bidentate bipyridyl ligands. *Inorganic chemical*. 32: 5779- 5784.
- 11.- Bhatia B. M., Vinitzky A., Grubmeyer C. 1990 Kinetics mechanism of orotate phosphoribosyltransferase from salmonella typhimurium. *Biochemistry chemical*. 29: 10480- 10487.
- 12.- Block B. P., Powell W. H., Fernelius W. C. *Inorganic chemical nomenclature*. ACS Profesional reference bock. (Ed). Washington. 1990. p.p. 49- 55.
- 13.- Butler, Ian S. Harrot, J.F. *Química inorgánica. Principios y aplicaciones*. p.p. 359 - 366
- 14.- Cotton F. A., Geoffrey W. *Química inorgánica avanzada*. Limusa (Ed). México 1981. p.p. 693- 697.
- 15.- Cotton F. A., Wilkinson G. *Advanced inorganic chemistry*. John Wiley and Sons, Inc. (Ed). E. E. U. U. 1980 p.p. 1310- 1335.
- 16.- Cotton F. A., Wilkinson G. *Química inorgánica básica*. Limusa (Ed). México 1989. p.p. 405- 434, 539- 564.
- 17.- Chen P., Curry M., Meyer T. J. 1989. Effects of conformational change in the acceptor on intramolecular electron transfer. *Inorganic chemical*. 28: 2271- 2280.
- 18.- Demitras, Egory C. *Química inorgánica*. Prentice- Hall international E. E. U.U. 1972. p.p. 256 - 293
- 19.- Dillard C. R., Golberg D. E. *Química. Fondo educativo ineteramericano* (Ed). Nueva York. 1971. p.p. 317- 331, 334- 353
- 20.- Duyffy J. A. *Química inorgánica general*. Continental S. A. (Ed). México 1974. p.p. 109- 153, 267- 360.
- 21.- Eichhorn D. M., Skee D.C., Broderick W. E., Hoffinan B. m. 1993 *Ferromagnetism in decamethylchromocenium tetracyanoethylene*.

Configuration mixing does not explain ferromagnetic spin coupling in metallocenium charge-transfer salts. *Inorganic chemical*. 32: 391- 492.

- 22.- Elmroth S., Skibsted L. H., Elding L. Y. 1989. Kinetics and mechanism for reaction between aminine- and haloamminegold(III). Complexes and thiocyanate. Competitive electron transfer and substitution. *Inorganic chemical*. 28: 2703 - 2710.
- 23.- Fairlie P. D., Jackson G. W., Thompson K. H. 1990 Linkage isomeric pentaamminecobalt(III) complexes of methanesulfinamide. *Inorganic chemical*. 29: 3145- 3150.
- 24.- Fehrmann R., Boghosian S., Papatheodorou G. N., Nialsen K., Berg R: W: 1989. Crystal structure and infrared and raman spectra of  $K_4(VO)_3(SO_4)_5$ . *Inorganic chemical*. 28: 1847- 1853.
- 25.- Gilreath E. S. *Fundamental concepts of inorganic chemistry*. McGraw-Hill. (Ed). New York. 1958. p.p. 224- 267.
- 26.- Halder M. M. 1990 Cyclic voltammetry of imidazolemicroperoxidase-8: Modeling the control of the redox potencial of the cytochromes. *Inorganic chemical*. 29: 1597- 1599
- 27.- Huheey J. E. *Química Inorgánica*. Harla (Ed). New York. 1978. p.p. 362- 443, 458- 534, 783- 934.
- 28.- U. P. A. C. *Nomenclature of inorganic chemistry 2<sup>a</sup> de*. Pergamon press. (Ed). E.E.U.U. 1971. p.p. 6.
- 29.- J. Lagowski. *Química inorgánica moderna*. Reverte S. A. España 1973
- 30.- Jolly W. L. *Principios de Química inorgánica*. McGraw-Hill (De). México 1977. p.p. 204- 244, 280- 288.
- 31.
- 32.- Lachwa H., Reinon D. 1989. Color and electronic structure of manganese(V) and manganese(VI) in tetrahedral oxo coordination. A spectroscopic investigation. *Inorganic chemical*. 28: 1044- 1053.

- 33.- Lee K. J., Brown T. L. 1992 A molecular mechanics model of ligand effects. 2 binding of phosphines to Cr(CO)<sub>3</sub>. *Inorganic chemical*. 31: 289-294.
- 34.- Lyne P. D., Mingos M. P., Ziegler T., Downs a. J. 1993. Molecular orbital analysis of the intermediates and products generated by the photooxidation of iron pentacarbonyl. *Inorganic chemical*. 32: 4785- 4796.
- 35.- Mackay K. M., Mackay R. A. Introduction to modern inorganic chemistry (4<sup>o</sup> de.). Prentice Hall (Ed). New Jersey. 1989. p.p. 184- 212.
- 36.- Manku G. S. Principios de química inorgánica. McGraw-Hill (Ed). México 1983. p.p. 473- 539, 541- 594.
- 37.- Meadows K. A., Iiu F., Sou J., Hudson B. P., McMillin D. R. 1993. Spectroscopic and photophysical studies of the binding interactions between copper phenanthroline complexes and RNA. *Inorganic chemical*. 32: 2919- 2923.
- 38.- Mehrotra R. N., Kirschenbaum J. L. 1989. Kinetics and mechanism of the hypophosphite ion by the tetrahydroxoargentate(III) ion. *Inorganic chemical*. 28: 4327- 4330.
- 39.- Ming L., Jang H. G., Que L. 1992 2D NMR studies of paramagnetic diiron complexes. *Inorganic chemical*. 31: 359- 364.
- 40.- Moeller T. *Inorganic chemistry*. John Wiley and Sons, Inc. (De). New York. 1963. p.p. 868- 890.
- 41.- Moeller T., Bailar J. C., Kleinberg J., Castellian M., Metz C. *Chemistry with inorganic qualitative analysis*. Academic press (Ed). New York. 1980. p.p. 835- 878.
- 42.- Muller U., *Inorganic structural chemistry*. John Wiley and sons. (Ed). New York. 1993. p.p. 61-73.
- 43.- Nan Y., Chen P., Riordan J. F. 1990. Identification of essential tyrosine and lysine residues in angiotensin converting enzyme: Evidence for a single active site. *Biochemistry*. 29: 10493- 10498.

- 44.- Pérez J. A., Ferguson S. J. 1990 Kinetics of oxidative phosphorylation in paracoccus denitrificans. I mechanism of ATP synthesis at the active site(s) of FoF<sub>1</sub>- ATP ase. *Biochemistry*. 29: 10518- 10526.
- 45.- Purcell, Kotz, J. C. Química inorgánica. Reverte S. A. España 1979 p.p. 646 - 890
- 46.- Richens D. T., Helm L., Pittert A., Merbach A. E., Chapuis G. 1989 Crystal structure of and mechanism of water exchange on [Mo<sub>7</sub>O<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup> from X-ray and oxigen- 17 NMR studies. *Inorganic chemical*. 28: 1394- 1398.
- 47.- Sharpe A. G. Inorgánica chemistry (3<sup>ra</sup> de.) Longman Scientific and Technical. (Ed). New York. 1992. p.p. 445- 488.
- 48.- Shriver D. E., Atkins P. W., Langford C. H. Inorganic chemistry. W. H. freeman and company. (Ed). New York. 1990. p.p. 192- 226, 434- 464, 466- 496.
- 49.- Sneed M. C., Maynard J. L. General inorganic chemistry. D. Van Nostrand company, Inc. (Ed). New York 1947. p.p. 808- 834.
- 50.- Sreedhar K., Ganguly P. 1988 Magnetic susceptibility on ternary oxides of copper(II). *Inorganic chemical*. 27: 2261- 2269.
- 51.- Stevens R. E., Guettler R. D., Gladfelter L. W. 1990. Electrophilic attack on a cluster- coordinated nitrosyl ligand: Crystal and molecular structure of Ru<sub>3</sub>(NOCH<sub>3</sub>)(CO)<sub>10</sub> and observation of an O-h to M-H tautomerization. *Inorganic chemical*. 29: 451- 456.
- 52.- Tsubaki M., Chikawa Y. Y., Fujimoto Y., Yu T. 1990 Active site of bovine adrenocortical cytochrome P-450<sub>11β</sub> studied by resonance raman and electron paramagnetic resonance spectroscopies: Distincion from cytochrome P-450<sub>5c</sub>. *Biochemistry*. 29: 8805- 8812.
- 53.- Wales D. J., Stone A. J. 1989. Bonding in transition metal clusters. *Inorganic chemistry*. 28: 3120- 3127.