

FRED BASOLO
Northwestern University

RONALD JOHNSON
Emory University

Química de los compuestos de coordinación

LA QUIMICA DE LOS COMPLEJOS METALICOS



EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
BARCELONA - BUENOS AIRES - MÉXICO
MCMLXVII

Dedicatoria

Este libro está dedicado al profesor John Christian Bailar, Jr., nuestro padre y abuelo profesional. Por sus investigaciones y por la formación de discípulos, el profesor Bailar es, en gran parte, responsable del desarrollo de la química de los compuestos de coordinación en América del Norte.

Prólogo

La enseñanza de la Química general a principiantes es una tarea que presenta día a día nuevos problemas y nuevas satisfacciones. El tema se diversifica cada vez más y al mismo tiempo se vuelve más complejo, pero también mejora el nivel de preparación que adquieren los alumnos en la escuela secundaria. Los problemas que se plantean han determinado cierto número de soluciones; la serie de monografías para química general que presentamos representa una de ellas. Esta serie constituye un ensayo en la enseñanza de la química que reconoce los problemas que afligen a quienes seleccionan libros de texto y que enseñan química. En primer lugar, reconoce que un solo libro no puede abarcar físicamente todos los diversos aspectos de la química que los instructores colectivamente consideran importantes. Segundo, reconoce que ningún autor es capaz de escribir con autoridad sobre todos los temas incluidos en la lista de lo que todo el mundo considera que constituye la química general. Finalmente, reconoce el derecho que asiste al instructor, de elegir los temas que él considera importantes sin necesidad de disculparse por haber omitido gran parte de un extenso libro de texto.

Este es, pues, uno de los aproximadamente quince volúmenes de la Serie de Monografías de Química General. Cada uno de ellos fue escrito por una o más personas altamente calificadas y muy familiarizadas con el estado actual del tema. Los autores son, sin excepción, investigadores que conocen profundamente el tema que tratan, no solamente desde el punto de vista científico sino también docente, por hallarse en contacto con los problemas que se plantean en la enseñanza elemental. Cada volumen está dedicado a alguna de las subdivisiones de la química general y constituye una unidad completa que cubre el tema en forma mucho más amplia de lo que sería posible si tuviese que limitarse al espacio disponible en un texto

común de un solo volumen. En conjunto, estas monografías ofrecen una gran variedad de temas, de los cuales cada instructor podrá elegir fácilmente aquellos que proporcionan en la forma más completa el material que él considera de mayor importancia para su clase.

Además, se ha programado la inclusión de ciertos temas que sólo recientemente se han incorporado a los cursos de química general, como termodinámica, espectroscopia molecular y bioquímica. Estos textos estarán disponibles en fecha próxima. En todos los casos se ha adoptado un punto de vista estructural moderno, con énfasis en los principios y teorías generales.

Las monografías que presentamos podrán utilizarse también para enriquecer los cursos convencionales y proporcionar un suplemento fácilmente accesible y de poco precio a los libros de texto corrientes. Resultarán igualmente de valor para estudiantes de otras áreas de las ciencias físicas y biológicas que requieran información suplementaria en cualquier campo de la química relacionado con su interés especial. Así, las monografías sobre bioquímica, química orgánica y cinética química serán de particular utilidad para los estudiantes de biología. A los estudiantes de los primeros cursos de meteorología y física les interesará la monografía sobre termodinámica. Los profesores de ciencias a nivel elemental también hallarán en estos volúmenes una valiosa ayuda que les permitirá ponerse al día en los diversos campos de la química.

Cada monografía posee diversas características que determinan su utilidad especial para complementar la enseñanza. Entre estas características señalaremos el gran número de ejemplos y problemas resueltos, un glosario de términos técnicos y abundantes ilustraciones.

Debemos reconocer el mérito de los autores de las diversas monografías, debido a cuyo entusiasmo ha sido posible este ensayo. En la preparación de estas series ha sido de incalculable valor la colaboración del profesor Rolfe Herber, de la Universidad de Rutgers, quien ha proporcionado asimismo los comentarios editoriales y sugerencias tan numerosas como útiles sobre cada volumen. Igualmente agradecemos al profesor M. Kasha, de la Universidad del Estado de Florida, sus numerosas sugerencias durante la etapa de planificación y la lectura de varios manuscritos.

RUSSELL JOHNSEN

Tallahassee
Octubre 1962

Prefacio

La química de los compuestos de coordinación se ocupa en primer término de los complejos metálicos, pero muchos de sus conceptos son aplicables a la química en general. Por lo tanto, para los principiantes será útil el estudio y la comprensión de los principios básicos de la química de los compuestos de coordinación que más adelante podrán aplicar en forma más elaborada.

A pesar de que los textos de química general contienen por lo común un breve tratamiento de los complejos metálicos y de la química de los compuestos de coordinación, la limitación del espacio impide la discusión de muchos de los aspectos importantes del tema. El presente libro fue escrito teniendo bien presente esta circunstancia y permite suplementar el material que en la actualidad se ofrece en los cursos para alumnos de primer año. Los autores consideran que los temas tratados serán también de utilidad para los estudiantes de los cursos de química inorgánica de los años más adelantados.

Para el estudio de los complejos metálicos se utilizan conceptos teóricos modernos. A primera vista, este tratamiento puede parecer más difícil y engorroso que un estudio encarado en forma algo más tradicional. Sin embargo, nuestra experiencia señala que los alumnos que recién comienzan sus estudios son capaces de asimilar estos conceptos, que les facilitan la comprensión del tema tal como se presenta en los cursos superiores. La teoría de las ligaduras de valencia es mencionada sólo brevemente, mientras que las teorías del campo cristalino y de los orbitales moleculares se discuten con mucho detalle. También se han incluido las teorías corrientes sobre mecanismos de reacción.

Los autores agradecerán toda sugerencia que contribuya a mejorar el libro, así como comentarios sobre la acogida que le brindan los alumnos.

Además, agradecen al Dr. S. A. Johnson la lectura del manuscrito completo y sus valiosas sugerencias. Uno de los autores (F. B.) desea dejar constancia de su agradecimiento al Dr. V. Caglioti y colaboradores del Instituto de la Universidad de Roma, Italia, donde fue escrito parte del original, por su generosa ayuda y hospitalidad.

FRED BASOLO
Evanston, Illinois

RONALD C. JOHNSON
Atlanta, Georgia

Julio, 1964

1

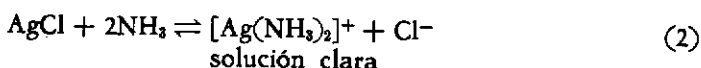
Introducción y desarrollo histórico

1-1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos llamados *compuestos de coordinación, complejos metálicos* o simplemente *complejos* suelen introducirse muy al comienzo de los cursos de química. Se trata de compuestos que contienen un átomo o ion central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas. El complejo tiende a mantener su identidad aun en solución, pero en este caso puede haber disociación parcial. La carga eléctrica del complejo depende de las cargas del átomo central y de los iones y moléculas que lo rodean y puede resultar un catión, un anión o no iónico. En este libro se describen las propiedades químicas de esta clase de compuestos.

Los compuestos de coordinación desempeñan un papel esencial en la industria química y en la vida misma. El premio Nobel de química correspondiente a 1963 fue adjudicado conjuntamente al Dr. K. Ziegler, del Instituto Max Planck, de Alemania, y al Profesor G. Natta de la Universidad de Milán, en Italia. Sus investigaciones hicieron posible el desarrollo del proceso de polimerización del etileno a bajas presiones. Como consecuencia directa, existen ahora miles de artículos de polietileno que son de uso común. El catalizador de Ziegler-Natta para esta polimerización es un complejo de los metales aluminio y titanio. También se advierte la importancia de los complejos metálicos si se piensa que la clorofila, que es vital para la fotosíntesis de las plantas, es un complejo de magnesio, y que la hemoglobina, que lleva oxígeno a las células animales, es un complejo de hierro.

Es muy probable que los alumnos ya hayan conocido compuestos de coordinación en el laboratorio. Se los emplea extensamente en química analítica cualitativa para la separación de ciertos iones metálicos y también para la identificación segura de ciertos iones. Es posible que los alumnos hayan tenido oportunidad de realizar en el laboratorio la identificación de iones plata en solución. Recordemos que al añadir iones cloruro a una solución que contiene iones plata, se obtiene inmediatamente un precipitado blanco de cloruro de plata. Este precipitado se disuelve en un exceso de solución acuosa de amoníaco, pero si a esta solución clara se agrega un exceso de ácido nítrico, el precipitado blanco vuelve a formarse. Este comportamiento se debe a los equilibrios (1), (2).



El precipitado blanco se forma de acuerdo a (1) porque el AgCl no es soluble en agua. Sin embargo, se disuelve en exceso de NH₃ debido a la formación del ion complejo estable [Ag(NH₃)₂]⁺ de la ecuación (2). Al añadir exceso de HNO₃ a la solución clara se desplaza el equilibrio (2) hacia la izquierda y reaparece el precipitado blanco de AgCl. Esta reaparición es debida a la disminución de la concentración de NH₃ por su reacción con H⁺ para formar NH₄⁺.

Frecuentemente, la formación de complejos metálicos está acompañada por llamativos cambios de color. Un ejemplo que puede resultar familiar a los alumnos es el del empleo de soluciones de CoCl₂ como tinta invisible. Si se escribe con esta solución, la letra no será visible sino al calentar el papel. En este caso, aparece un color azul muy visible que vuelve a desaparecer lentamente. El fenómeno responsable de la aparición del color está dado por el equilibrio (3). El acuo complejo rosado [Co(H₂O)₆]²⁺ en solución diluida es casi incoloro, de modo que lo que se haya escrito con él es invisible. Al calentar, se elimina agua formándose el complejo [CoCl₄]⁼ azul. Su color es suficien-



temente intenso como para que la letra resulte fácilmente legible. Con el tiem-

po, el compuesto absorbe lentamente agua de la atmósfera regenerando el complejo original, con lo cual la escritura vuelve a ser invisible.

Estos ejemplos demuestran que los complejos de coordinación son sustancias comunes que se encuentran con frecuencia. La naturaleza de estas sustancias no pudo ser explicada hasta comienzos de este siglo; los compuestos se denominaron «compuestos complejos». Esta denominación aún se emplea, pero felizmente han desaparecido las razones que la justificaban. Debido a extensas investigaciones, nuestro conocimiento de estos sistemas ha aumentado en tal forma que ya no se los considera complicados. Para el estudio de la química de los metales el conocimiento de las propiedades de los complejos es imprescindible.

1-2 DESARROLLO HISTÓRICO

El desarrollo científico se produce generalmente en forma regular. Comienza por la acumulación de hechos lograda mediante numerosos experimentos cuidadosamente planeados. Luego se ensaya una teoría que constituye un intento de explicación y correlación de todos los hechos conocidos. A medida que se va disponiendo de más información es posible que surja la necesidad de modificar la teoría, lo cual sucede frecuentemente ya que las teorías, contrariamente a lo que sucede con los hechos experimentales, son susceptibles de modificación. Las discusiones que figuran en este capítulo y en el siguiente constituyen buenos ejemplos para mostrar como algunas teorías son modificadas y aun a veces descartadas completamente.

Descubrimiento

Es difícil establecer exactamente cuando fue descubierto el primer complejo metálico. El primero del que se tiene noticia es quizás el azul de Prusia, $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$, obtenido en Berlín a principios del siglo diez y ocho por Diesbach, fabricante de colores para artistas. Habitualmente se cita sin embargo como primera fecha la del descubrimiento por Tassaert (1798) del cloruro de hexamincobalto(III) $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Este descubrimiento señala el verdadero comienzo de la química de los compuestos de coordinación porque la existencia de un compuesto con las notables propiedades del $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ despertó muchísimo interés y provocó la investigación de éste y otros sistemas. El descubrimiento de Tassaert fue accidental, pero el hecho de que advirtiese que se hallaba ante algo nuevo y diferente ciertamente no fue un accidente, sino la consecuencia de su gran capacidad para la investigación.

Mediante las teorías químicas de la época no fue posible explicar las observaciones experimentales de Tassaert. Hubiese sido necesario explicar cómo dos compuestos estables, como lo son el CoCl_2 y el NH_3 , cuyas valencias se suponían saturadas, pueden combinarse entre sí para formar otro compuesto que también es muy estable. El hecho de que se combinaran resultó un misterio para los químicos y un estímulo para continuar las investigaciones, pero la explicación no se encontró hasta aproximadamente cien años después. Durante este lapso de tiempo se prepararon numerosos compuestos de esta clase y se estudiaron cuidadosamente sus propiedades. Las diversas teorías que se propusieron tuvieron que descartarse nuevamente al no ser capaces de explicar los hechos experimentales que se fueron descubriendo posteriormente.

Preparación y propiedades

Los complejos metálicos se preparan generalmente por la reacción entre una sal del metal con alguna otra molécula o ion (Capítulo IV).

TABLA 1-1
Compuestos cuyo nombre deriva de su descubridor

Complejo	Nombre	Formulación actual
$\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$	Sal de Reinecke	$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Sal verde de Magnus	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Sal de Erdmann	$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$
$\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	Sal de Zeise	$\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$

Gran parte de los primeros trabajos se realizaron con amoníaco, los complejos resultantes se conocieron como *amminas metálicas*. Pronto se descubrió que otras aminas y aniones tales como CN^- , NO_2^- , NCS^- y Cl^- también forman complejos metálicos. Con estos aniones se prepararon numerosos complejos que se denominaron de acuerdo con el nombre del químico que los preparó por vez primera (Tabla 1-1). Aun se emplean algunos de estos nombres, pero pronto resultó evidente que este sistema de nomenclatura no resulta satisfactorio.

Muchos de estos compuestos son coloreados, por eso el siguiente esquema

consistió en denominarlos de acuerdo a su color (Tabla 1-2). La razón que justifica este procedimiento es la siguiente: se encontró que los colores de las cloroamminas complejas de cobalto(III) y de cromo(III), que contienen el mismo número de moléculas de amoníaco, son muy aproximadamente iguales. Más tarde este esquema fue empleado para indicar el número de moléculas de amoníaco sin tener en cuenta el color. El $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, por ejemplo, es blanco y no amarillo como implica el prefijo *luteo*. Evidentemente, este sistema tampoco resultó práctico y tuvo que ser abandonado. El sistema de nomenclatura que se emplea en la actualidad se describe al final de este capítulo.

Las cloroamminas de cobalto(III) y las de cromo(III) no sólo poseen colores muy variados, sino que también difieren en la reactividad de sus cloruros. Así por ejemplo, al agregar una solución de nitrato de plata a una solución recién preparada de $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ precipitan inmediatamente los tres iones cloruro.

TABLA 1-2
Compuestos designados de acuerdo a su color

Complejo	Color	Nombre	Formulación actual
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Amarillo	cloruro luteocobáltico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Púrpura	cloruro purpureocobáltico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$(\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3)^*$	Verde	cloruro praseocobáltico	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$(\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3)^*$	Violeta	cloruro violeocobáltico	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Rojo	cloruro roseocobáltico	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$
$\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3^*$	Blanco	cloruro luteoirídico	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

* Este compuesto se llamó *luteo* porque contiene seis moléculas de amoníaco y no por su color (véase el texto).

El mismo experimento realizado con $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ causa la precipitación instantánea de sólo dos iones cloruro; el tercer ion cloruro precipita lentamente con el tiempo. Los resultados de estas investigaciones están resumidos en la Tabla 1-3. Las observaciones experimentales sugieren que en el $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ y en el $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ todos los cloruros son idénticos, pero en el $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ y en el $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ hay dos clases de cloruros que se comportan en forma diferente. Una de ellas se parece quizás a la que existe en el cloruro de sodio y es fácilmente precipitable como cloruro de plata, mientras que los cloruros de la otra clase están más fuertemente ligados y por lo tanto no precipitan.

Se pueden realizar otros experimentos para obtener información sobre el

TABLA 1-3
Número de iones cloruro precipitados como AgCl

Complejo	Número de iones Cl ⁻ precipitados	Formulación actual
CoCl ₂ ·6NH ₃	3	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ , 3Cl ⁻
CoCl ₂ ·5NH ₃	2	[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺ , 2Cl ⁻
CoCl ₂ ·4NH ₃	1	[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺ , Cl ⁻
IrCl ₃ ·3NH ₃	0	[Ir(NH ₃) ₃ Cl ₃]

número de iones que existen en las soluciones de diversos complejos. Cuanto mayor es el número de iones en una solución, tanto mayor es la conductividad eléctrica de la misma. La comparación de las conductividades eléctricas de soluciones que contienen la misma concentración de compuestos de coordinación, permite, por lo tanto, estimar el número de iones en cada complejo. Algunos de los resultados obtenidos a partir de este tipo de experimento se encuentran en la Tabla 1-4. Se observa que, al disminuir el número de moléculas de amoníaco en los compuestos, disminuye también el número de iones hasta llegar a ser cero, para volver a aumentar nuevamente.

Otra observación importante realizada hace mucho tiempo es que ciertos complejos existen en dos formas diferentes que tienen la misma composición química. Las formas verde y violeta del CoCl₂·4NH₃ son ejemplos.

TABLA 1-4
Conductividad molar de complejos de platino(IV)

Complejo	Conductividad molar ohm ⁻¹	Número de iones	Formulación actual
PtCl ₄ ·6NH ₃	523	5	[Pt(NH ₃) ₆] ⁴⁺ , 4Cl ⁻
PtCl ₄ ·5NH ₃	404	4	[Pt(NH ₃) ₅ Cl] ³⁺ , 3Cl ⁻
PtCl ₄ ·4NH ₃	229	3	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂] ²⁺ , 2Cl ⁻
PtCl ₄ ·3NH ₃	97	2	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃] ⁺ , Cl ⁻
PtCl ₄ ·2NH ₃	0	0	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
PtCl ₄ ·NH ₃ ·KCl	109	2	K ⁺ , [Pt(NH ₃)Cl ₅] ⁻
PtCl ₄ ·2KCl	256	3	2K ⁺ , [PtCl ₆] ²⁻

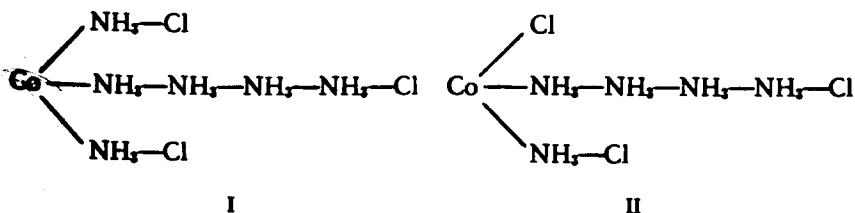
No siempre los colores de las dos formas difieren en forma tan acentuada; otras propiedades físicas y químicas también difieren. Por ejemplo, las formas α y β del $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ que son ambas de color crema, difieren en su solubilidad y en su reactividad química.

Para explicar todos estos resultados experimentales se requiere una teoría. De las varias hipótesis y teorías propuestas, discutiremos una que fue extensamente usada antes de comprobar que no podía ser válida. También discutiremos la teoría de la coordinación de Werner, que resistió la prueba del tiempo y que ofrece una explicación adecuada de la existencia y comportamiento de los complejos metálicos.

Teoría de las cadenas de Blomstrand-Jorgensen

La teoría estructural de los compuestos orgánicos se desarrolló antes que la de los compuestos de coordinación. Cuando comenzó a considerarse la estructura de los complejos ya eran bien conocidos los conceptos de la tetravalencia del carbono y de la formación de cadenas carbono-carbono. Estos conceptos tuvieron una gran influencia sobre el pensamiento de los químicos de la época. No cabe duda que influenciaron a Blomstrand, profesor de química de la Universidad de Lund, en Suecia, quien propuso en 1869 la teoría de las cadenas para explicar la existencia de los complejos metálicos.

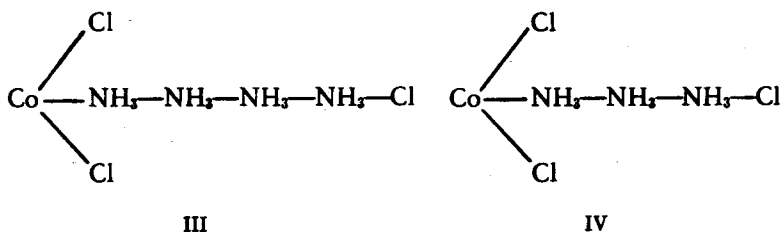
Como se creía entonces que los elementos sólo pueden exhibir un tipo de valencia, Blomstrand y su alumno Jorgensen, que más tarde fue profesor de la Universidad de Copenhague, sugirieron que sólo podían admitirse tres enlaces al cobalto(III) en sus complejos. Por lo tanto, propusieron una estructura en forma de cadena para explicar cómo están ligadas en el $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (I) las seis moléculas de amoníaco adicionales. De acuerdo con esta teoría, los tres cloruros precipitan fácilmente al agregar iones Ag^+ porque están separados del cobalto por cierta distancia. El $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ fue representado de acuerdo



con II. En esta estructura hay un cloruro directamente unido a cobalto y se suponía que este es el que no se ioniza y no precipita instantáneamente como

cloruro de plata. La estructura del $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (III) concuerda igualmente con los experimentos porque dos cloruros están más firmemente ligados que el tercero.

El siguiente miembro de esta serie, $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, se representó mediante IV. Si esta estructura fuese correcta, debiera esperarse que los cloruros se comportasen como lo hacen los del $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. A pesar de que el Profesor Jorgensen era un experimentador muy hábil, no logró la preparación del com-



puesto de cobalto, pero en cambio tuvo éxito al intentar la preparación del compuesto de iridio $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. La solución acuosa de este compuesto no condujo la corriente eléctrica ni produjo precipitado alguno al añadirle una solución de nitrato de plata. Por lo tanto, Jorgensen comprobó que su teoría de las cadenas no podía ser aceptada.

Teoría de la coordinación de Werner

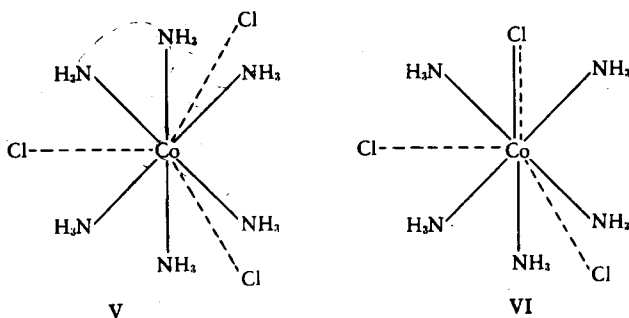
Nuestro conocimiento de la naturaleza de los complejos metálicos se debe a la inteligente comprensión de Alfredo Werner, profesor de química de Zurich y ganador del premio Nobel de 1913. En 1893, cuando apenas contaba 26 años de edad, propuso la teoría que se conoce generalmente como *teoría de la coordinación de Werner*, que ha proporcionado los principios que orientaron a la química inorgánica y permitieron aclarar el concepto de valencia. Tres de sus postulados más importantes son:

1. La mayor parte de los elementos poseen dos tipos de valencia (a) valencia primaria (—) y (b) valencia secundaria (-----). En términos modernos (a) corresponde al *estado de oxidación* y (b) al *número o índice de coordinación*.

2. Todo elemento tiende a satisfacer tanto sus valencias primarias como sus valencias secundarias.

3. Las valencias secundarias están dirigidas hacia posiciones fijas en el espacio. Obsérvese que ésta es la base de la estereoquímica de los complejos metálicos (Capítulo (III)).

Volvamos ahora a los hechos experimentales descritos más arriba y veamos cómo los explican los postulados de la teoría de la coordinación de Werner. Es conveniente emplear nuevamente como ejemplos a los complejos cloroamminocobálticos(III). De acuerdo con la teoría, el primer miembro de la serie, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, se representa por V y se formula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. La valencia primaria o estado de oxidación del cobalto(III) es 3. Los tres iones cloruro saturan las tres valencias primarias del cobalto, los iones que neutralizan la carga del ion metálico utilizan la valencia primaria. La valencia secundaria o índice de coordinación, (frecuentemente abreviado I. C.) del Co(III) es 6. El índice de coordinación es el número de átomos o moléculas directamente ligados al átomo metálico. Las moléculas de amoníaco usan las valencias secundarias del cobalto. Se dice que están *coordinadas* al metal y se las llama *grupos ligantes*. Los grupos ligantes (en este caso el amoníaco), están directamente enlazados al átomo central y se dice que están situados en la *esfera de coordinación del metal*. En este caso el Co(III) está rodeado por seis amonia-



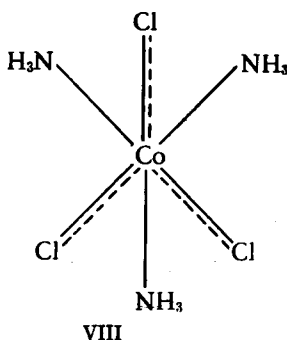
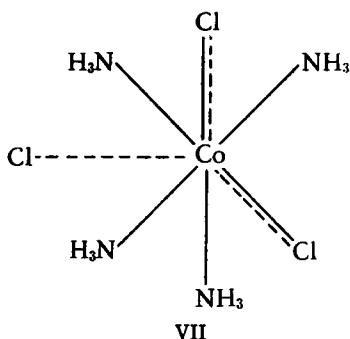
cos, de manera que los iones cloruro no pueden ser acomodados como grupos ligantes, por lo tanto quedarán más alejados del ion metálico y menos firmemente unidos a él. En consecuencia, debe esperarse que una solución del complejo conducirá la corriente eléctrica en una forma equivalente a la existencia de cuatro iones. Además, los iones cloruro deberán precipitar fácilmente como cloruro de plata al añadir Ag^+ .

Volviendo ahora a la teoría de Werner, encontramos que éste representó al $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ de acuerdo con la estructura VI. Llegó a este resultado empleando el postulado 2, que exige la saturación de las valencias primarias y secundarias. En el $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ sólo hay cinco moléculas de amoníaco para satisfacer las valencias secundarias. En consecuencia, un ion cloruro deberá desempeñar una función doble y satisfacer al mismo tiempo una valencia primaria y una secundaria. Werner representó la unión entre un ligante de esta

naturaleza y el átomo central mediante la combinación de una línea punteada y otra continua =====

Un ion cloruro de esta clase no será fácilmente precipitado de la solución por Ag^+ . El catión complejo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ posee una carga igual a 2+ porque $\text{Co}^{3+} + \text{Cl}^- = +3 - 1 = +2$. El compuesto $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ se formula actualmente $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

La extensión de esta teoría al miembro siguiente de esta serie, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, exige la fórmula VII. Dos iones cloruro satisfacen a la vez valencias



primarias y secundarias y estarán por lo tanto firmemente ligados en la esfera de coordinación. En consecuencia, el compuesto deberá disociarse en solución en dos iones, Cl^- y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

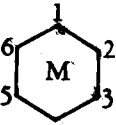
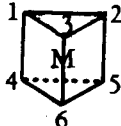
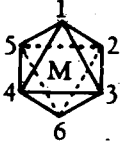
Con el siguiente miembro de la serie, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, se presenta una cuestión que es decisiva. La teoría de Werner exige que se represente como muestra VIII y se formule $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$. Este complejo no debe producir iones Cl^- en solución acuosa, de acuerdo a la teoría. La teoría de las cadenas, en cambio, predice que el compuesto se disociará proporcionando un ion cloruro. Los resultados experimentales (Tablas 1-3, 1-4) permitieron comprobar que los compuestos del tipo $[\text{M}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ no se ionizan en solución. Este hecho demostró que la teoría de las cadenas debía desecharse y apoyó la teoría de la coordinación.

El postulado tercero de la teoría de Werner trata específicamente de la estereoquímica de los complejos metálicos. La teoría de la coordinación explica correctamente muchas de las características estructurales de los compuestos de coordinación. La determinación de la estructura de complejos hexacoordinados fue una de sus contribuciones más importantes. Se define como *isómeros* a compuestos que poseen la misma fórmula, pero difieren en su estructura. Antes del descubrimiento de los rayos X, la determinación de la configuración espacial de las moléculas se realizaba por comparación del número de isómeros

existentes con el número teóricamente posible para las diversas estructuras propuestas. Este método permitió demostrar la imposibilidad de ciertas estructuras y proporcionó evidencia para apoyar (pero no demostrar) una determinada configuración.

Este procedimiento fue empleado con éxito por Werner para demostrar que los complejos hexacoordinados poseen una estructura octaédrica. Se comienza por admitir que un sistema hexacoordinado posee una estructura en la cual los seis grupos ligantes están ubicados en posiciones simétricamente equidistantes del átomo central. Si se supone, además, que las tres estructuras más probables son (1) plana (2) prisma trigonal y (3) octaédrica (Tabla 1-5), resulta posible comparar el número de isómeros conocidos con el número de isómeros posibles para cada una de estas estructuras. El resultado de esta comparación demuestra que para el segundo y tercer compuesto de la Tabla 1-5 la estructura plana y la del prisma trigonal predicen la existencia de tres isómeros. Contrariamente a esta conclusión, los complejos de este tipo sólo se encuentran en dos formas, de acuerdo con el número de isómeros que se deducen de la estructura octaédrica.

Tabla 1-5
Isómeros conocidos en comparación con el número de isómeros teóricamente posibles para tres estructuras diferentes

			
Complejos conocidos	Plano	Prisma trigonal	Octaédrico
MA_5B	uno	uno	uno
MA_4B_2	dos	tres (1,2; 1,3; 1,4) ^a	dos (1,2; 1,6)
MA_3B_3	dos	tres (1,2,3; 1,2,4; 1,3,5)	dos (1,2,3; 1,2,6)

^a Los números indican la posición de los grupos B.

Los resultados aportan evidencia negativa, pero no demuestran positivamente que la estructura plana y la de prisma trigonal sean incorrectas. El fracaso de la obtención del tercer isómero no nos garantiza que estos complejos

no posean tales estructuras, porque el tercer isómero podría ser mucho menos estable o mucho más difícil de aislar. Como la evidencia negativa no puede ir más allá, el hombre de ciencia se ve obligado a buscar un experimento que proporcione una prueba positiva o demostración. Werner fue capaz de demostrar en forma irrefutable que las estructuras plana y trigonal no pueden ser correctas. La prueba consistió en demostrar que los complejos del tipo $[M(AA)_3]$ son ópticamente activos, como veremos en el capítulo III.

1-3 NOMENCLATURA

Antes del establecimiento de la teoría de Werner no fue posible proyectar un sistema completo de nomenclatura para los compuestos de coordinación. En cuanto se comprobó que los compuestos de coordinación pueden ser sales o especies no iónicas, fue posible proyectar un esquema sistemático para su denominación. Las sales se nombraron en la forma usual, que consiste en el empleo de un nombre compuesto por dos palabras, los compuestos no iónicos recibieron nombres formados por una sola palabra. El $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ se llamó por ejemplo, cloruro hexammincobáltico y el $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ se llamó diclorodiamminplatino. En este sistema se emplearon los sufijos -a, -o, -i, -e, para indicar los estados de oxidación +1, +2, +3, y +4 del metal. En la actualidad, este método ha sido sustituido por el de Stock, que consiste en usar números romanos entre paréntesis para indicar los estados de oxidación. Así, el $Co(NH_3)_6Cl_3$ se llama cloruro hexammincobalto(III) y $Pt(NH_3)_2Cl_2$ es el diclorodiamminplatino(II). El sistema de nomenclatura que se indica más adelante y que se emplea en este texto es el recomendado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

Orden en que deben escribirse los iones

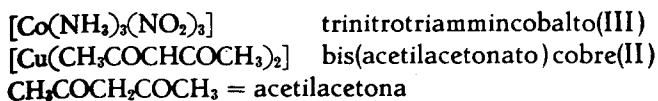
Primero se escribe el catión y luego el anión. Esta es la práctica usual al escribir las fórmulas de las sales.

NaCl	cloruro de sodio
$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$	nitrato de hexammincromo(III)
$K_2[PtCl_6]$	hexacloroplatinato(IV) de potasio

Complejos no iónicos

Los complejos no iónicos o moleculares reciben nombres formados por

una sola palabra.



Nombre de los ligantes.-

Los ligantes neutros reciben nombres que concuerdan con los de las moléculas respectivas, ligantes negativos se hacen terminar en -o y ligantes positivos (que son raros) terminan en -ium, (o io)

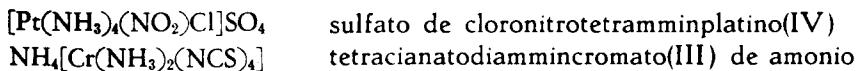
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	etilendiamina
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	trifenilfosfina
Cl^-	cloro
CH_3COO^-	acetato
NH_2NH_3^+	hidracinium (o hidracinio)

El agua y el amoníaco constituyen dos excepciones a esta regla.

H_2O	acuo
NH_3	ammin (Nótese que la designación con dos m se refiere al amoníaco; las demás aminas se representan con una sola m).

Orden en que se escriben los ligantes

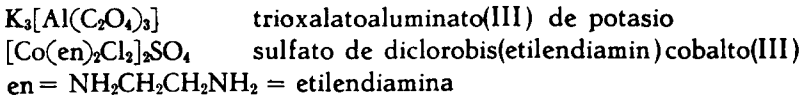
En los complejos, los ligantes se nombran en el siguiente orden: (1) negativos, (2) neutros y (3) positivos, sin separación por medio de guiones. Dentro de cada una de estas categorías los grupos se nombran siguiendo el orden de su creciente complejidad.



Prefijos numéricos

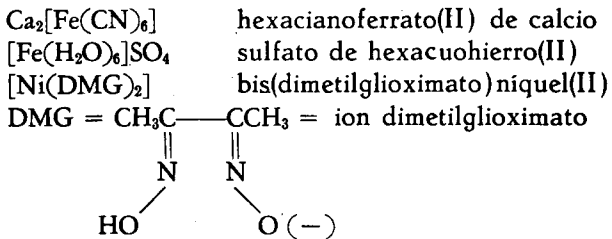
Los prefijos di-, tri-, tetra-, etc., se emplean antes de expresiones simples como bromo, nitro y oxalato. Antes de nombres complicados se emplean los

prefijos bis-, tris-, tetraquis-, etc., (sobre todo antes de expresiones que contienen los prefijos mono-, di-, tri-, etc., en el nombre del ligante mismo), como en etilendiamina y trialkilfosfina.



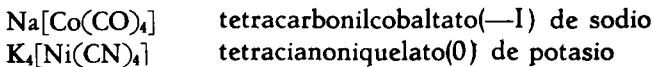
Terminaciones

Los nombres de los complejos aniónicos terminan en -ato o en -ico si se los nombra como ácidos. Para los complejos catiónicos y neutros se emplea el nombre del metal sin ninguna terminación característica.



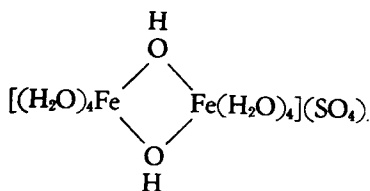
Estados de oxidación

El estado de oxidación del átomo central se designa con un número romano entre paréntesis que sigue al final del nombre del complejo, sin dejar espacio. Para estados de oxidación negativos se coloca el signo menos delante del número romano, usándose 0 para indicar cero.

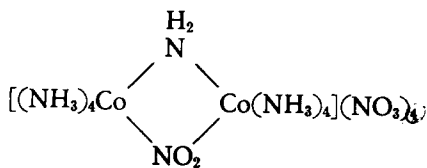


Grupos que forman puentes

Los grupos ligantes que forman puentes entre dos centros de coordinación se indican con la letra griega μ que se repite antes del nombre de cada clase diferente de grupo puente.



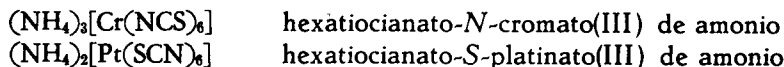
sulfato de octa μ -
dihidroxodihierro(III)



nitrato de octammin- μ -amid ρ -
 μ -nitrodicobalto(III)

Cómo se indica a qué elemento está unido un grupo ligante

Para indicar cuál es el elemento por el que está directamente vinculado un grupo ligante al átomo central se coloca el símbolo del elemento en cursiva inmediatamente después del nombre del ligante, separándolo mediante guiones.

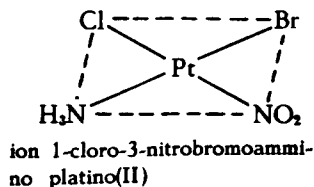
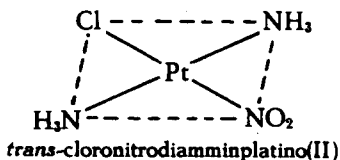
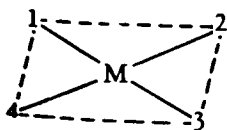


Para los iones tiocianato y nitrito se pueden emplear los siguientes nombres



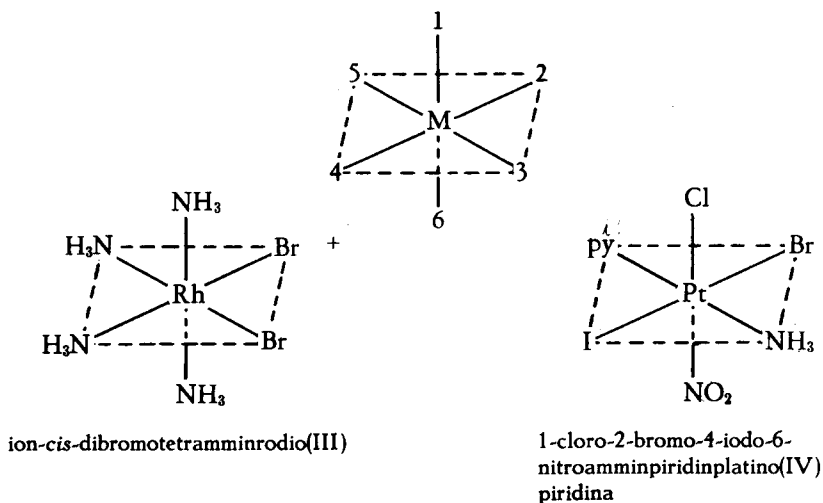
Isómeros geométricos

La isomería óptica y geométrica se discute en las secciones 3-3 y 3-4. Sin embargo, las reglas de nomenclatura se incluyen aquí para completar el tema. Los isómeros geométricos se designan generalmente por los términos *cis* para indicar posiciones adyacentes (a 90°) y *trans* para posiciones opuestas (a 180°). A veces resulta necesario recurrir a un sistema numérico para indicar la posición de cada ligante. En los complejos planos cuadrangulares, los grupos 1-3



y 2-4 están en posiciones *trans*. Obsérvese que en el segundo complejo sólo es necesario indicar mediante números dos de las posiciones *trans*. Esto se debe a que en un complejo cuadrado los otros dos ligandos están forzosamente en posición *trans*. Como las posiciones 2 y 4 son equivalentes, no es necesario mencionar estos números. Es de gran utilidad visualizar los complejos mediante modelos simples.

En los complejos octaédricos las posiciones *trans* son las que están dadas por 1-6, 2-4 y 3-5. Un nombre optativo para el último compuesto del ejemplo que sigue es *trans*-cloronitro-*trans*-bromoiodoamminpiridinplatino(IV).



Isómeros ópticos

Para designar los isómeros ópticos se emplea el mismo sistema que el usado para compuestos orgánicos con actividad óptica. Los compuestos *dextrógiros* y *levógiros* se designan respectivamente por (+) o (—) o también por *d* o *l*.

(+), o *d*-K₃[Ir(C₂O₄)₃] (+) o *d*-trioxalatoiridato(III) de potasio.

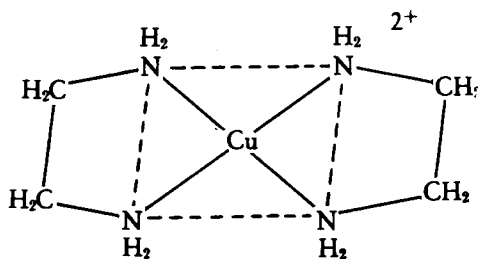
Abreviaturas

Para indicar las moléculas complicadas en los compuestos de coordinación se emplean habitualmente abreviaturas simples. Desgraciadamente, aún

no existe acuerdo definitivo sobre la abreviatura a usar para cada grupo ligante. Algunas de las abreviaturas usadas corrientemente y que se emplean en este libro se encuentran reunidas en la Tabla 1-6.

Terminología miscelánea

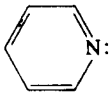
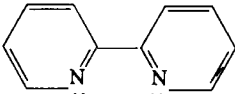
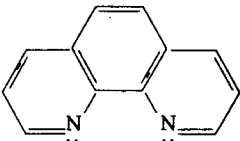
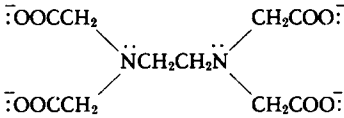
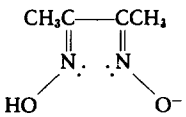
Conviene incluir aquí la definición o descripción de algunos términos que hasta ahora no han sido introducidos. La etilendiamina (en) ocupa dos posiciones de coordinación y se comporta entonces como si se tratara de dos moléculas de amoniaco unidas. Otras moléculas poseen capacidad para unirse al átomo central utilizando más de dos posiciones; El grupo dien y EDTA por ejemplo, pueden fijarse a tres y seis posiciones respectivamente (Tabla 1-6). Los grupos de esta clase se denominan ligantes *multidentados* o *quelatos*. El empleo correcto del adjetivo «quelato» se puede ilustrar mediante un ejemplo. La sal $\text{Cu(en)}_2\text{SO}_4$, IX, se denomina *compuesto quelato*, el catión se llama ion quelato y la etilendiamina ligante quelato.



Esta última se llama también grupo o ligante bidentado. Para indicar un mayor número de lugares de fijación se emplean los siguientes términos: para tres, *tridentado*; para cuatro, *cuatridentado*; para cinco, *pentadentado* y para seis *hexadentado*.

Siempre que un átomo ligante se encuentre fijado a más de dos iones metálicos, se denomina *grupo puente* (véase grupos puente, Sec. 1-3). El complejo resultante se llama frecuentemente *complejo polinuclear* a pesar de que complejo con puentes sería una denominación más apropiada. Este último término es preferible porque el prefijo «poli» se usa habitualmente para indicar un peso molecular elevado, mientras que estas sustancias comúnmente sólo son *dímeros* o *trímeros*.

TABLA 1-6
Símbolos de algunos grupos ligantes

Símbolo	Nombre	Fórmula
en	etilendiamina	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
pi	piridina	
pn	propilendiamina	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
dien	dietilentriamina	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
trien	trietilentetramina	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
bipi	2,2'-bipiridina	
fen	1,10-fenantrolina	
EDTA-	etilendiamintetracetato	
DMG	dimetilglioximato	
gli	glicinato	$:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
acac	acetilacetonato	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3$

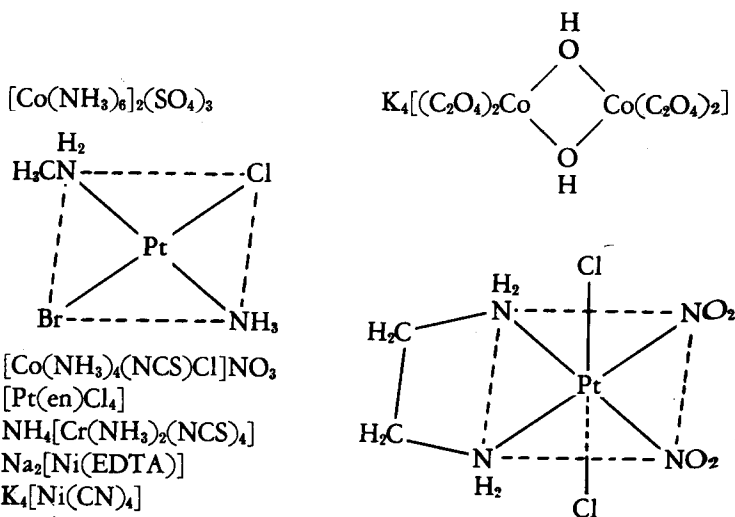
PROBLEMAS

1. El compuesto $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{en}$ ($\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) contiene sólo un ion cloruro que precipita inmediatamente al agregar iones plata. (a) Escriba la estructura de este compuesto en base a la teoría de las cadenas de Blomstrand-

Jørgensen. (b) Escriba la estructura según la teoría de la coordinación de Werner. (c) Discuta cómo cada una de ellas explica la existencia de un solo cloruro iónico. (d) Justifique por qué la teoría de las cadenas no puede explicar la esteoquímica del compuesto.

2. La combinación de Co(III), NH₃, NO₂⁻ y K⁺ puede dar lugar a la formación de una serie de siete compuestos de coordinación, uno de los cuales es Co(NH₃)₆(NO₂)₃. (a) Escriba las fórmulas de los otros seis miembros de la serie. (b) Indique el nombre de cada compuesto. (c) Indique los complejos de esta serie que formarán isómeros geométricos (Sec. 3-3).

3. (a) Indique el nombre de cada uno de los siguientes compuestos:



(b) Escriba la fórmula de cada uno de los siguientes compuestos:

nitrate de dibromotetraminrutenio(III)

cloruro de cloroacuobis(etilendiamina)rodio(III)

dioxalatodiammincobaltato(III) de calcio

tetrahidroxialuminato(III) de sodio

fluorotricloroiodato(III) de cesio

sulfato de octammin- μ -amido- μ -hidroxodicobalto(III)

trans-diglicinatopaladio(II)

ditiosulfato-*S*-argentato(I) de sodio

4. El CrCl₃·6H₂O sólido puede ser [Cr(H₂O)₆]Cl₃, [Cr(H₂O)₅Cl] o [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl·2H₂O. Es posible determinar cuál de estas tres fórmulas es correcta empleando una columna de intercambio iónico.

Se pasó una solución que contiene 0,319 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a través de una resina de intercambio catiónico en su forma ácida, el ácido liberado se titula con solución valorada de NaOH. Se gastan 28,5 ml de solución 0,125 M de NaOH. Determine la fórmula correcta del complejo de Cr(III).

BIBLIOGRAFÍA

- J. C. Bailar, Jr. (ed.), *The Chemistry of Coordination Compounds*, Reinhold, Nueva York, 1956.
- A. A. Grinberg, en D. H. Busch y R. F. Trimble, Jr. (eds.), *The Chemistry of Complex Compounds*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1962.
- "Nomenclature of Inorganic Chemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5523, (1960).
- En casi todos los textos de Química Inorgánica se encuentran capítulos que tratan de la química de los compuestos de coordinación. Recomendamos los siguientes:
- T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1952. (Existe traducción al español).
- J. Kleinberg, W. J. Argersinger, Jr. y E. Griswold, *Inorganic Chemistry*, Heath, Boston, 1960.
- F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, 1966.

2

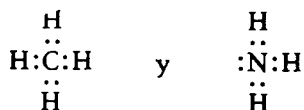
El enlace de coordinación

El concepto de las valencias secundarias de la teoría de la coordinación de Werner explica satisfactoriamente la existencia de complejos como el $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. También encuentran su explicación en esta teoría las propiedades generales y la estereoquímica de estos complejos. La teoría de Werner continúa siendo la verdadera base de la química de los compuestos de coordinación, pero como sus trabajos precedieron en unos veinte años a nuestro concepto electrónico actual del átomo. La teoría no pudo describir la naturaleza de las valencias secundarias en términos modernos. La valencia secundaria se denomina actualmente *unión coordinada* o *enlace de coordinación*. Para describir la naturaleza de enlace en los complejos metálicos se emplean corrientemente 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). Comenzaremos por describir las contribuciones de G. N. Lewis y N. V. Sidgwick a la teoría de la unión química.

2-1 EL ENLACE POR UN PAR DE ELECTRONES

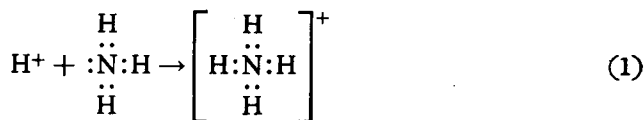
G. N. Lewis, profesor de química de la Universidad de California en Berkeley, postuló en 1916 que un enlace químico entre dos átomos A y B puede producirse si comparten un par de electrones. Generalmente, cada átomo contribuye al enlace con un electrón. Este tipo de enlace por un par de electrones se llama *enlace covalente*. Sobre esta base, las moléculas CH_4 y NH_3 se representaron de la siguiente manera

respectivamente. Estas representaciones se denominan *diagramas de Lewis* de las moléculas.

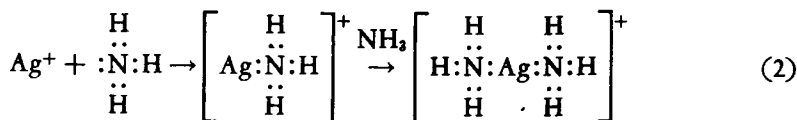


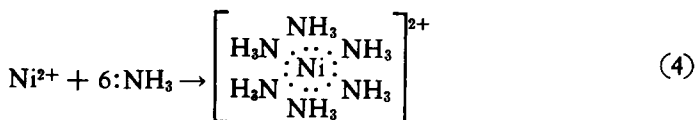
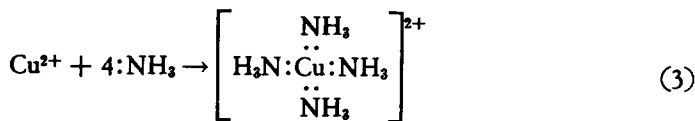
Al examinar los diagramas de Lewis se comprueba que el CH_4 y el NH_3 se parecen en lo siguiente: en ambos casos existen dos electrones adyacentes a cada hidrógeno y tanto el carbono como el nitrógeno están rodeados por ocho electrones. Sin embargo, existe una diferencia importante y significativa: uno de los pares de electrones del nitrógeno no es compartido con ningún hidrógeno. Esto permite que la molécula de amoníaco reaccione de manera que comparta este par «libre» de electrones con algún otro átomo. El enlace que resulta es igualmente un enlace por un par de electrones o enlace covalente, pero como ambos electrones son proporcionados por el nitrógeno se le denomina a veces *enlace covalente coordinado*.

La reacción del amoníaco con ácidos para dar sales de amonio (1) da lugar a la formación de un enlace covalente coordinado como el que se ha descrito. Sin embargo, los cuatro enlaces $\text{N}-\text{H}$ del NH_4^+ son equivalentes. Esto significa que la distinción entre el enlace covalente coordinado y el enlace covalente normal tiene poca importancia. El amoníaco puede compartir también su par libre de electrones con otras sustancias, además de los iones hidrógeno. Si un

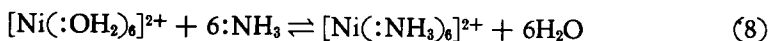
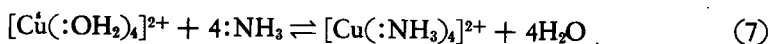
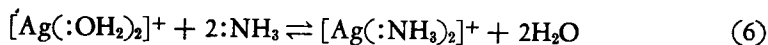
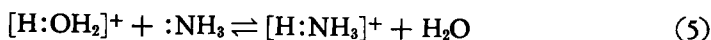


ion metálico reemplaza al ion hidrógeno se forma una ammina metálica compleja, (2), (3) y (4). Como estas reacciones generalmente tienen lugar en solución acuosa, resulta más correcto indicar que los iones inicialmente presentes

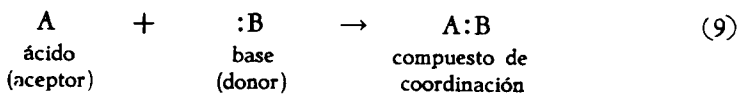




son acuocomplejos y que la reacción consiste en la sustitución del agua coordinada por amoníaco (5-8).



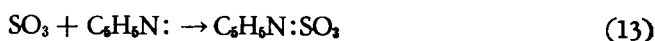
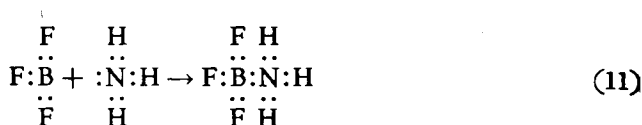
Estas reacciones se denominan *reacciones ácido-base* de Lewis. La *teoría de Lewis de ácidos y bases* define un ácido como una sustancia capaz de aceptar un par de electrones y una base como sustancia que puede donar un par de electrones. A veces se emplean los términos *ceptor* y *donor* para indicar el ácido y la base. Como consecuencia de la reacción del ácido con la base se forma un enlace coordinado y un compuesto de coordinación (9). La teoría de Lewis es mucho más general que la teoría de Arrhenius de ácidos y bases que



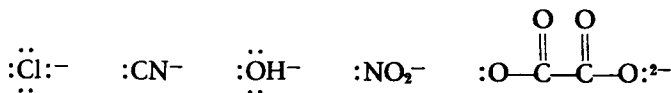
define un ácido como la sustancia capaz de producir iones hidrógeno y una base como la sustancia capaz de dar iones hidroxilo. Los ácidos y las bases de Arrhenius son también ácidos y bases de Lewis, como se puede comprobar examinando la reacción de neutralización (10).



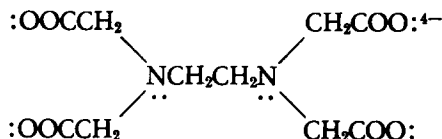
En la teoría de ácidos y bases de Lewis, los iones metálicos son ácidos. Además, compuestos tales como BF_3 , AlCl_3 , SO_3 y SiF_4 , que pueden aceptar pares de electrones, son igualmente ácidos. Los compuestos del tipo F_3BNH_3 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}_3$ que habitualmente se denominan compuestos de adición, son también ejemplos de compuestos de coordinación.



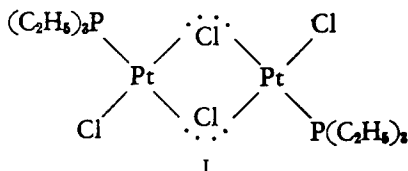
Los grupos ligantes comparten pares de electrones con los metales, por lo tanto los grupos ligantes son bases de Lewis. Son ejemplos las moléculas H_2O : :NH_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P:}$, :CO y $\text{:NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ y también iones como



y



Es evidente por qué la en y el EDTA (Tabla 1-6) son capaces de funcionar como grupos ligantes bidentados y hexadentados, respectivamente. En forma similar, se puede ver que un átomo ligante que contenga más de un par de electrones libres puede servir de puente (I).



2-2 EL CONCEPTO DE NÚMERO ATÓMICO EFECTIVO

Los gases raros (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) son muy poco reactivos, sólo muy recientemente ha sido posible preparar compuestos de estos elementos. Se sabe desde hace mucho tiempo que tienden a ser muy estables los compuestos en los cuales cada átomo, compartiendo electrones con otros átomos, resulta rodeado por un número de electrones igual al que se encuentra en los gases raros. Estas observaciones fueron aplicadas a los complejos metálicos por el Profesor N. V. Sidgwick de la Universidad de Oxford. Sidgwick postuló que el metal que constituye el átomo central se rodea de un número de grupos ligantes en cantidad suficiente como para que el número total de electrones alrededor del metal resulte el mismo que en un gas raro. El número de electrones que rodea al metal coordinado se llama su *número atómico efectivo* y se representa por *NAE*. El NAE del Co(III) en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ se calcula fácilmente como sigue:

Co número atómico 27, tiene 27 electrones

Co(III) $27 - 3 = 24$ electrones

$6(\text{:NH}_3)$ $2 \times 6 = 12$ electrones

NAE del Co(III) en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 24 + 12 = 36$ electrones

Los valores del NAE determinados en forma similar para otros complejos metálicos resultan en muchos casos iguales a los números atómicos de los gases raros. Existen sin embargo muchas excepciones a esta regla; son ejemplos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ y $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, con valores iguales a 50 y 38 respectivamente. Es una lástima que existan estas excepciones, porque si fuera cierto que el NAE del átomo central es siempre igual al número atómico de un gas raro, sería posible ~~estimar~~ el número de coordinación de los iones metálicos

Sin embargo, hay una clase de compuestos que frecuentemente cumplen la regla del NAE. Son los carbonilos metálicos y sus derivados. Usando la regla es posible predecir el I. C. de los carbonilos más simples y también se puede predecir si serán monómeros. Por ejemplo, el NAE de los metales en los compuestos $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{CoNO}(\text{CO})_3$, y $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ es igual a 36. Para estimar el NAE en estos sistemas es conveniente tener en cuenta que CO, Cl^- y Br^- contribuyen con dos electrones y NO con tres electrones. El carbonilo de manganeso posee la fórmula $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$. Esta es la fórmula más simple si cada Mn debe tener un NAE igual a 36.

Electrones provenientes de cada Mn	= 25
Electrones provenientes de 5(:CO)	= 10
Electrones de la ligadura Mn-Mn	= $\frac{1}{36}$

Un átomo de manganeso puede ganar un electrón formando un enlace con otro átomo de Mn. Cada átomo metálico contribuye con un electrón al enlace y cada uno comparte los dos electrones.

2-3 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL ÁTOMO

Antes de continuar con la teoría de enlaces es necesario resumir brevemente la estructura electrónica del átomo. Recordemos que se supone que los electrones ocupan en los átomos niveles de energía sucesivos. El primer nivel puede ser ocupado por un número de dos electrones, 8 el segundo, 18 el tercero y 32 el cuarto. Los niveles de energía principales, del 1 al 7, se dividen en subniveles *s*, *p*, *d*, y *f*. Los sucesivos electrones se sitúan en el subnivel incompleto de menor energía. En lo que sigue los electrones se supondrán situados en los niveles de menor energía.

Un examen del diagrama de niveles de energía (Figura 2-1) muestra que en cada nivel, el subnivel *s* es de menor energía que el *p*, el *p* es de menor energía que el *d* y el *d* es más bajo que el *f*. El diagrama indica igualmente que el subnivel *3d* es de mayor energía que el *4s*, y que el *4f* es de mayor energía que el *6s*; es decir, los subniveles de un nivel principal pueden ser de mayor energía que los subniveles de poca energía de niveles posteriores.

Las energías de los subniveles de un nivel dado siempre están en el orden $s < p < d < f$; en cambio, las energías relativas de los subniveles pertenecientes a diferentes niveles principales están sometidas a la influencia de los alrededores del átomo y dependen fuertemente del número atómico del átomo considerado. En consecuencia, en el átomo de potasio el subnivel *3d* es de mayor energía que el *4s*, en el escandio los subniveles *3d* y *4s* poseen energías comparables y en el cinc el subnivel *4s* es de mayor energía que el *3d*. Con el diagrama de la Figura 2-1 la configuración electrónica de los átomos sólo puede obtenerse en forma aproximada. Las configuraciones electrónicas observadas se encuentran en la tabla periódica que figura al comienzo de este texto.

Los pequeños círculos de la Figura 2-1 representan orbitales. El número de orbitales en cada uno de los subniveles es *s*,1; *p*,3; *d*,5 y *f*,7. Cada orbital puede contener como máximo dos electrones y así resulta que el número máximo de electrones en cada subnivel es *s*,2; *p*,6; *d*,10 y *f*,14. Los electrones llenan cada subnivel observando la *regla de Hund*; ésta establece que los

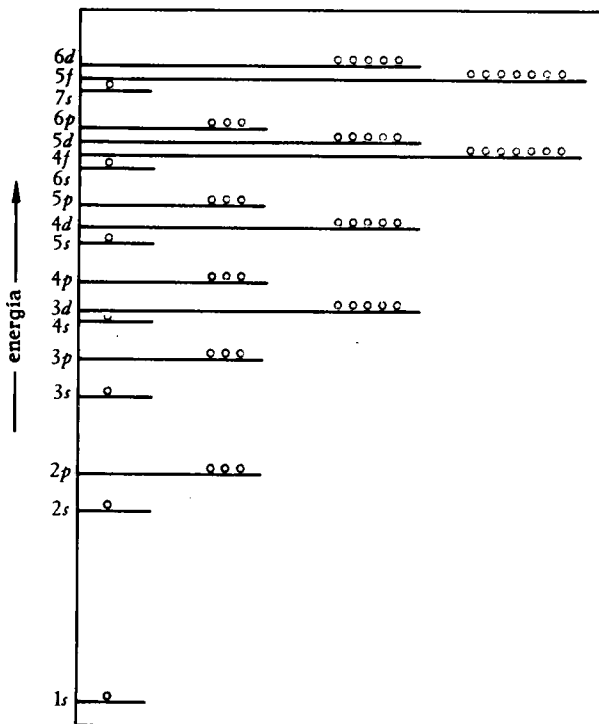


Figura 2-1 Diagrama de niveles de energía de los orbitales de un átomo ligero. Los valores relativos de las energías de los orbitales son correctas, pero los valores absolutos están distorsionados en este diagrama.

electrones de los orbitales correspondientes a un mismo subnivel tienden a poseer igual spin. En otras palabras, los electrones se sitúan con preferencia en orbitales vacíos. Esto parece razonable porque los electrones se ejercen fuerzas de repulsión y prefieren situarse en orbitales separados (lo más alejados posible). Las estructuras electrónicas del N, Ti y Mn pueden representarse como lo muestra la Figura 2-2. Los electrones del subnivel p del N y los del subnivel d del Ti no están apareados, generalmente no se representan todos los subniveles como se ha hecho en la figura, sino solamente los que siguen a la estructura que correspondería al gas raro anterior (los electrones de valencia). Otro punto a considerar es que para futuras aplicaciones conviene representar el subnivel $3d$ antes del $4s$, y los niveles $4d$ y $4f$ antes del subnivel $5s$, etcétera.

Habiendo discutido brevemente la estructura electrónica de los átomos

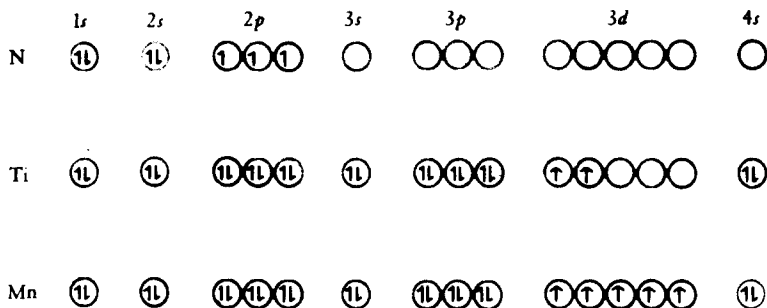


Figura 2-2 Estructuras electrónicas correspondientes a N, Ti y Mn.

es necesario considerar ahora la estructura electrónica de los iones. En general, la formación de iones positivos implica la pérdida de electrones provenientes de los orbitales de mayor energía del átomo. En el caso de los metales de transición los electrones de mayor energía son electrones *s* exteriores y por lo tanto son estos los primeros que se pierden. Así pueden deducirse las estructuras electrónicas del Ti^{3+} y del Mn^{2+} que pueden representarse de acuerdo a la Figura 2-3.

El siguiente punto a tener en cuenta es la necesidad de considerar y familiarizarse con la forma de estos orbitales. Por «forma de un orbital» se entiende la región del espacio donde es más probable encontrar un electrón perteneciente a un orbital. Nos limitaremos a los orbitales *s*, *p* y *d* que son los más comúnmente empleados en la formación de enlaces. Los orbitales *f* pueden ser usados por los elementos de transición interna (tierras raras y actinidos). El orbital *s* posee simetría esférica (Figura 2-4), los tres orbitales *p* tienen la forma que indica la Figura 2-5. Cada uno de ellos está orientado en la dirección de uno de los tres ejes cartesianos. El orbital p_x está orientado en la dirección del eje *x*, el orbital p_y en la dirección del eje *y* y el orbital p_z en la dirección *z* (Figura 2-5).

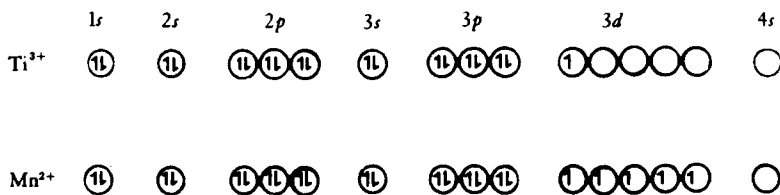


Figura 2-3 Estructuras electrónicas de Ti^{3+} y Mn^{2+} .

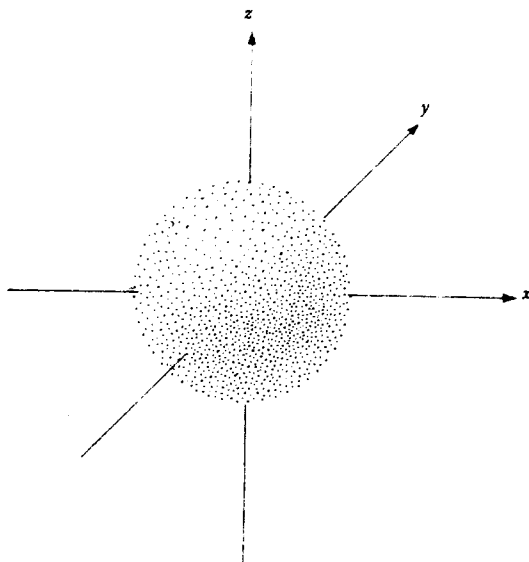


Figura 2-4 Configuración espacial de un orbital s.

La forma de los orbitales *d* se aprecia en la Figura 2-6. Cuatro de ellos tienen la misma forma, que recuerda a la de una hoja de trébol. El quinto tiene

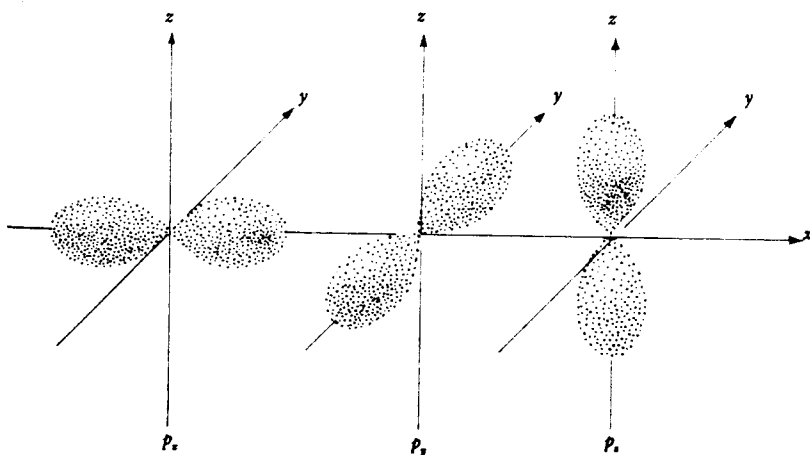


Figura 2-5 Configuraciones espaciales de los orbitales p.

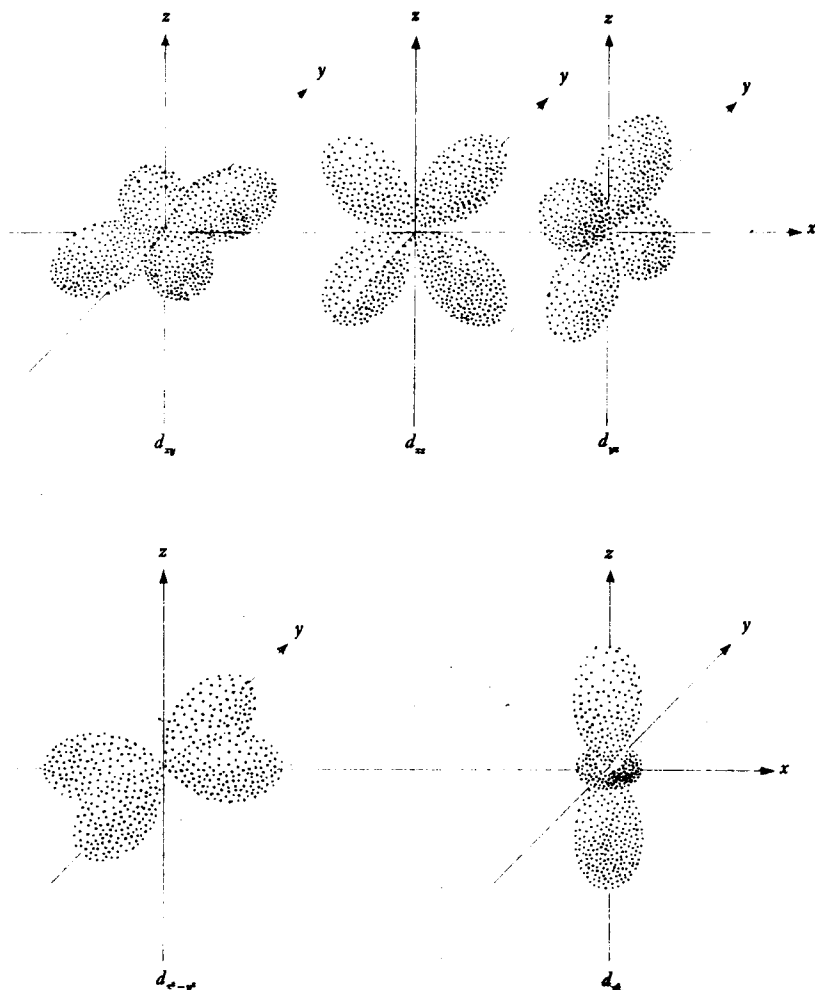


Figura 2-6 Configuraciones espaciales de los orbitales d .

forma parecida a la de los orbitales p con una especie de anillo alrededor del centro. Tres de los primeros, d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} están orientados por los planos xy , xz e yz , respectivamente, con sus lóbulos situados entre los dos ejes. El cuarto orbital en forma de hoja de trébol, $d_{x^2-y^2}$, está orientado en el plano xy y sus lóbulos son paralelos a los ejes x e y . El orbital d_{z^2} cuya forma es completamente diferente, está orientado según el eje z . Para comprender las teorías de enlaces en los complejos metálicos es absolutamente necesario tener una clara imagen mental de las formas tridimensionales de estos orbitales.

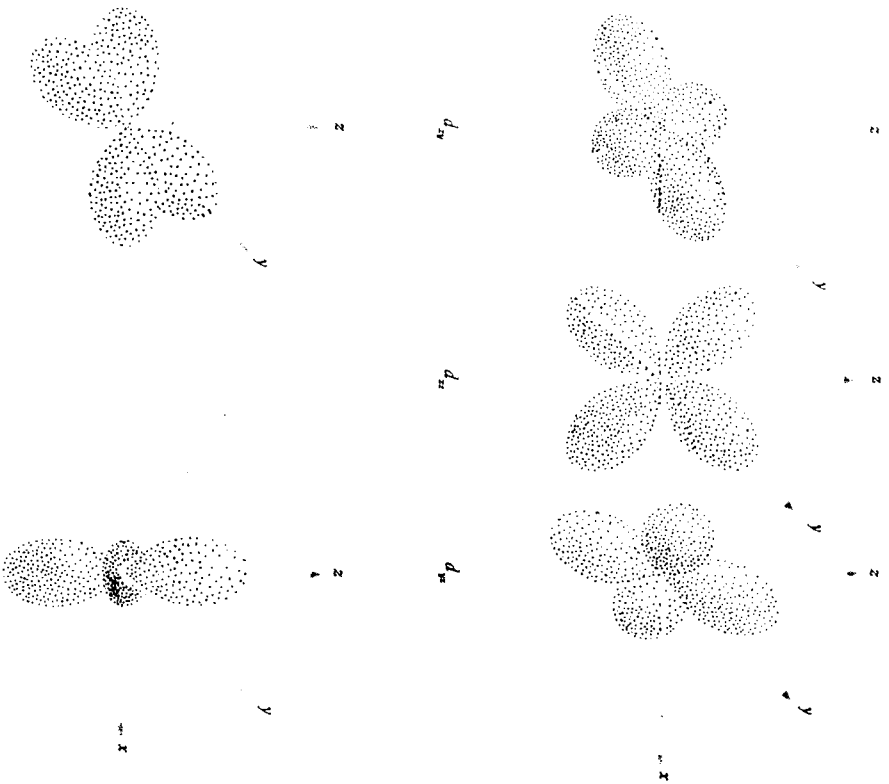


Figura 2-6 Configuraciones espaciales de los orbitales d .

2-4 TEORÍA DE LOS ENLACES DE VALENCIA

La teoría de los enlaces de valencia fue desarrollada por el profesor Linus Pauling, del Instituto Tecnológico de California, y difundida en su excelente obra «The Nature of the Chemical Bond», publicada en 1940, 1948 y 1960. El profesor Pauling y María Curie son las únicas personas que han ganado dos premios Nobel de Química correspondiente a 1954 y el premio Nobel de la Paz en 1962. Sus ideas han tenido considerable importancia en todos los campos de la química, en particular su teoría de los enlaces de valencia ha sido de gran utilidad para todos aquellos que trabajan en el campo de los compuestos de coordinación y ha sido aplicada muy ampliamente. La teoría explica razonablemente bien la estructura y las propiedades magnéticas de los complejos metálicos. Si se la ampliara, también explicaría otras propiedades de los compuestos de coordinación como por ejemplo sus espectros de absorción, pero existen otras teorías que pueden hacerlo en una forma más simple. En consecuencia, durante estos últimos años se ha dado preferencia a las teorías del campo cristalino, del campo de los ligandos y de los orbitales moleculares. Por razones de espacio podemos limitarnos a estudiar solamente estas últimas.

Sin embargo, puede resultar útil estudiar la estructura de los complejos $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ utilizando la teoría de los enlaces de valencia para compararlas con su estructura dada por la teoría del campo cristalino y por la de los orbitales moleculares que estudiaremos después. Ante todo, observemos que el $[\text{CoF}_6]^{3-}$ contiene cuatro electrones no apareados mientras que en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ todos los electrones están apareados. Cada uno de los grupos ligantes, funcionando como base de Lewis, contribuye con un par de electrones para formar un enlace coordinado. La Figura 2-7 representa las estructuras electrónicas de estos iones tales como resultan al aplicar la teoría de los enlaces de valencia. Los enlaces son covalentes. Se emplea una combinación apropiada

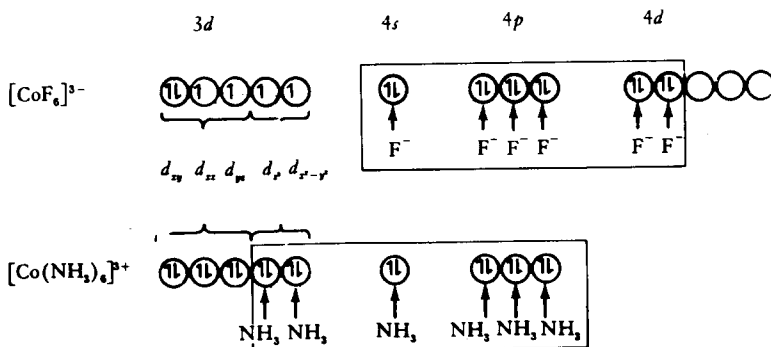


Figura 2-7 Representación de $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en la teoría de los enlaces de valencia

2-4 TEORÍA DE LOS ENLACES DE VALENCIA

La teoría de los enlaces de valencia fue desarrollada por el profesor Linus Pauling, del Instituto Tecnológico de California, y difundida en su excelente obra «The Nature of the Chemical Bond», publicada en 1940, 1948 y 1960. El profesor Pauling y María Curie son las únicas personas que han ganado dos premios Nobel de Química correspondiente a 1954 y el premio Nobel de la Paz en 1962. Sus ideas han tenido considerable importancia en todos los campos de la química, en particular su teoría de los enlaces de valencia ha sido de gran utilidad para todos aquellos que trabajan en el campo de los compuestos de coordinación y ha sido aplicada muy ampliamente. La teoría explica razonablemente bien la estructura y las propiedades magnéticas de los complejos-metálicos. Si se la ampliara, también explicaría otras propiedades de los compuestos de coordinación como por ejemplo sus espectros de absorción, pero existen otras teorías que pueden hacerlo en una forma más simple. En consecuencia, durante estos últimos años se ha dado preferencia a las teorías del campo cristalino, del campo de los ligandos y de los orbitales moleculares. Por razones de espacio nos limitaremos a estudiar solamente estas últimas.

Sin embargo, puede resultar útil estudiar la estructura de los complejos $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ utilizando la teoría de los enlaces de valencia para compararlas con su estructura dada por la teoría del campo cristalino y por la de los orbitales moleculares que estudiaremos después. Ante todo, observemos que el $[\text{CoF}_6]^{3-}$ contiene cuatro electrones no apareados mientras que en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ todos los electrones están apareados. Cada uno de los grupos ligantes, funcionando como base de Lewis, contribuye con un par de electrones para formar un enlace coordinado. La Figura 2-7 representa las estructuras electrónicas de estos iones tales como resultan al aplicar la teoría de los enlaces de valencia. Los enlaces son covalentes. Se emplea una combinación apropiada

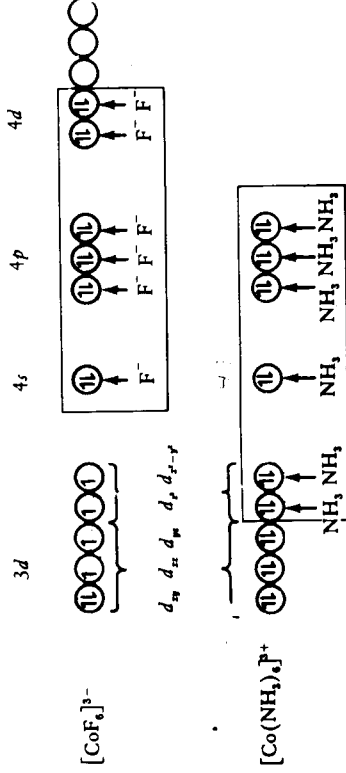


Figura 2-7 Representación de $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en la teoría de los enlaces de valencia

de orbitales atómicos para obtener un nuevo conjunto de orbitales llamados **híbridos**, que forman los enlaces covalentes más estables entre el metal y los ligantes.

En los sistemas hexacoordinados los orbitales híbridos comprenden los orbitales atómicos s , p_x , p_y , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} . Los seis orbitales híbridos sp^3d que resultan, están dirigidos hacia los vértices de un octaedro. Observemos 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 d 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». La nomenclatura empleada para estos sistemas sobre la base de la teoría del campo cristalino (16) está dada en la Sección 2-5.

2-5 TEORÍA ELECTROSTÁTICA DEL CAMPO CRISTALINO

La teoría de los enlaces de valencia y la teoría electrostática son completamente diferentes. La primera supone que el enlace coordinado es covalente. La teoría electrostática descarta completamente la unión covalente y supone que la unión entre el metal y el grupo ligante es totalmente iónica. Las energías de los enlaces coordinados se pueden calcular empleando las clásicas ecuaciones que expresan la energía potencial entre partículas cargadas (15). En (15), q_1 y q_2 son las cargas de los iones que interaccionan y r es la distancia que separa sus centros.

$$\text{Energía de enlace} = \frac{q_1q_2}{r}$$

Una ecuación similar se aplica para describir la interacción entre una molécula polar sin carga y un ion. Los resultados de estos cálculos concuerdan razonablemente bien con las energías de enlace obtenidas experimentalmente para complejos de metales que no son de transición. Para los metales de transición, los valores obtenidos son frecuentemente demasiado bajos. La mayor parte de la discrepancia se corrige si se tienen en cuenta los electrones de los orbitales d y se considera el efecto de los grupos ligantes sobre las energías relativas de los mismos.

Este refinamiento de la teoría electrostática fue introducido en 1930 por los físicos Bethe y Van Vleck para explicar los colores y las propiedades magnéticas de los sólidos cristalinos. Su teoría se conoce con el nombre de *teoría del campo cristalino* (TCC). A pesar de que esta teoría fue propuesta casi

simultáneamente e incluso con un poco de anterioridad a la teoría de los enlaces de valencia, TEV, pasaron casi 20 años hasta que la TCC fuera reconocida y aplicada por los químicos. Es posible que las cosas ocurrieran así porque TCC fue escrita para físicos y la TEV ofrece una imagen muy satisfactoria de la unión entre los átomos.

En 1951, varios químicos teóricos comenzaron a utilizar independientemente la TCC para interpretar los espectros de los complejos de los metales de transición. Como los resultados fueron muy buenos, se produjo inmediatamente una avalancha de investigaciones en este campo. Muy pronto se comprobó que la TCC es capaz de explicar en forma semicuantitativa muchas de las propiedades conocidas de los compuestos de coordinación.

Para comprender la TCC es preciso tener una imagen clara de la orientación espacial de los orbitales *d* (Figura 2-6), porque es la interacción de los orbitales *d* de un metal de transición con los grupos ligantes que lo rodean lo que produce los efectos del campo cristalino. Ilustraremos la TCC considerando el complejo octaédrico $[\text{TiF}_6]^{2-}$. En unión Ti^{4+} libre, alejado de toda otra especie química, la configuración electrónica es $1s^22s^22p^63s^23p^6$, y no hay electrones *d*. Los cinco orbitales $3d$ de este ion poseen energías idénticas. Esto significa que un electrón puede situarse en cualquiera de estos orbitales con la misma facilidad. Los orbitales que poseen la misma energía se denominan orbitales degenerados.

En el $[\text{TiF}_6]^{2-}$, el ion Ti^{4+} está rodeado por seis iones F^- . Como consecuencia de la presencia de estos iones F^- resulta mucho más difícil situar elec-

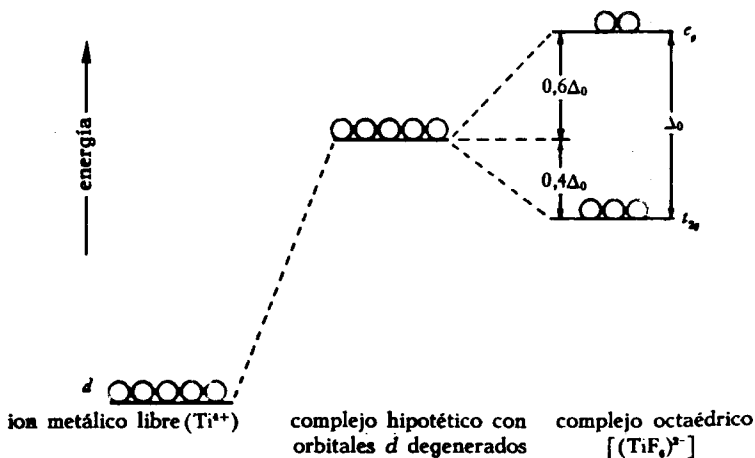
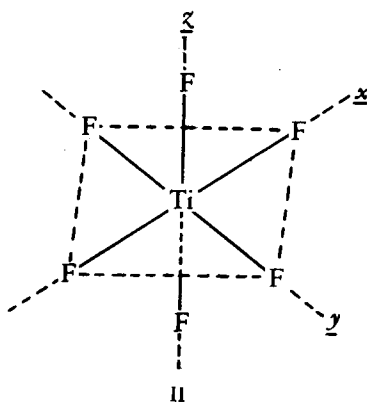


Figura 2-8 Energía de los orbitales *d* en un ion metálico libre, en un complejo hipotético en el cual no hay desdoblamiento de niveles por el campo cristalino y en un complejo octaédrico.

trones en los niveles d del Ti^{4+} porque los electrones sufren la repulsión de las cargas negativas de los iones F^- . En otros términos, al aproximar iones F^- (u otros grupos ligantes) a los orbitales d , la energía de éstos aumenta (Figura 2-8). Si los seis iones F^- que rodean al Ti^{4+} en el $[TiF_6]^{2-}$ estuviesen situados igualmente próximos a los cinco orbitales d del Ti^{4+} , éstos resultarían de igual energía y serían degenerados, pero esta energía sería considerablemente mayor a la que les correspondería en el ion Ti^{4+} libre. Sin embargo, un complejo octaédrico en el cual todos los orbitales d siguen siendo degenerados representa una situación muy hipotética.

El complejo $[TiF_6]^{2-}$ posee estructura octaédrica, vamos a representarlo suponiendo que los seis iones F^- están situados sobre los ejes x , y , z de un sistema de coordenadas cartesianas (II). Admitiendo esta orientación, los iones F^- quedan situados muy cerca de los orbitales $d_{x^2-z^2}$, que se denominan orbitales e_g (Figura 2-6). En efecto, los orbitales e_g están directamente dirigidos hacia los grupos ligantes F^- mientras que los orbitales d_{xy} , d_{xz} , y d_{yz} , llamados orbitales t_{2g} están dirigidos hacia una zona situada entre dos grupos ligantes.¹ En consecuencia, resulta más difícil introducir electrones en los orbitales e_g que en los orbitales t_{2g} . Esta transformación de los cinco orbitales degenerados del ion metálico libre en dos grupos de orbitales d que tienen diferente energía es una de las más importantes características de la TCC. Se la denomina *desdoblamiento* producido por el campo cristalino. Como hemos visto, esta separación se debe a que los orbitales d poseen cierta orientación en el espacio y porque átomos, iones o moléculas próximos pueden modificar la energía de los orbitales que están dirigidos hacia ellos en el espacio.



¹ Los símbolos e_g y t_{2g} provienen de la teoría matemática de grupos. El símbolo t se refiere a un conjunto de orbitales triplemente degenerado y la e se refiere a un conjunto doblemente degenerado.

Muchos estudiantes consideran que es difícil visualizar la TCC y su concepto de la separación o desdoblamiento de niveles. La discusión anterior trata de describir los conceptos esenciales en forma simple, sobre la base de la geometría espacial de los orbitales d . Esta es la forma correcta de encarar la TCC. Puede resultar útil, sin embargo, tratar de desarrollar una imagen física simple del proceso de desdoblamiento de los niveles. Consideremos la Figura 2-9 e imaginemos que el ion metálico con su nube de electrones pueda representarse por una esponja esférica. Consideremos ahora qué sucedería si se forzase la esponja esférica a entrar en una estructura rígida de diámetro menor pero de igual forma (correspondiente a los ligantes) que actuase desde el exterior. El volumen de la esponja se haría menor y su energía mayor, como resulta evidente del hecho de que expandiría espontáneamente al retirar la capa que la oprimía. Esta variación de energía corresponde al aumento de energía que resulta de la repulsión entre los electrones de un ion metálico y los electrones de los grupos ligantes en el complejo hipotético (Figura 2-8).

Si la capa externa rígida concentra la fuerza total que ejerce en seis puntos particulares de la esfera de goma (por ejemplo, en los vértices de un octaedro), la esponja estará sometida a presiones que la deforman en estos puntos, pero al mismo tiempo también se deforma hacia afuera en las regiones intermedias. En comparación con el sistema sometido a presiones de simetría esférica, en los seis puntos donde se ejerce la presión en este caso la energía es mayor y en los puntos intermedios es menor. Esta situación corresponde a la separación que se produce en el campo cristalino. Las partes sobresalientes de la esponja corresponden a los orbitales t_{2g} y los puntos de depresión a los orbitales e_g .

En la discusión que antecede se hizo notar que la energía de los orbitales d de un ion metálico aumenta al aproximarse los grupos ligantes al ion. Esto

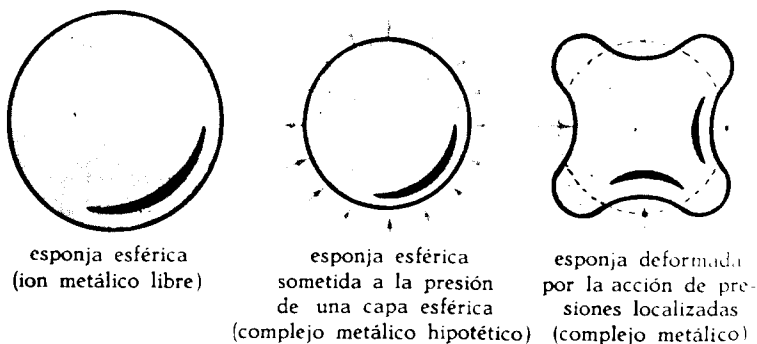


Figura 2-9 Los efectos del campo cristalino visualizados mediante una esponja esférica sometida a presiones de simetría esférica y a presiones localizadas. Compárese con la Figura 2-8.

parece llevar a la conclusión de que un complejo será menos estable que el ion metálico libre. Sin embargo, el solo hecho de que el complejo se forme, demuestra que posee una configuración más estable que la del ion metálico más los ligantes separadamente. El aumento de energía de los orbitales d es más que compensado por la unión entre el ion metálico y los grupos ligantes.

En una distribución octaédrica de grupos ligantes los conjuntos de orbitales t_{2g} y e_g poseen energías diferentes. La diferencia de energía que existe entre ellos se designa con el símbolo Δ_o . Se puede demostrar que en un sistema octaédrico la energía de los orbitales t_{2g} es $0,4\Delta_o$ unidades menor que la de los hipotéticos cinco orbitales d degenerados que resultan al no tener en cuenta la separación producida por el campo cristalino (Figura 2-8). Por lo tanto, los orbitales e_g están $0,6\Delta_o$ unidades de energía por encima de la energía de los hipotéticos orbitales degenerados.

En un complejo octaédrico que contiene un electrón d , como por ejemplo en el $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, el electrón ocupará el orbital d de menor energía. La teoría electrostática simple no tiene en cuenta que los orbitales d de un complejo poseen energías diferentes. En consecuencia, la teoría predice que el electrón d tendrá la misma energía que los hipotéticos electrones d degenerados. Pero de hecho, el electrón se sitúa en un orbital t_{2g} cuya energía es $0,4\Delta_o$ menor que

TABLA 2-1
Energías de estabilización del campo cristalino para iones metálicos en complejos octaédricos.

Electrones d en iones metálicos	Estabilización,			Estabilización,		
	t_{2g}	e_g	Δ_o	t_{2g}	e_g	Δ_o
1	① ○ ○ ○	○ ○ ○	0,4			
2	① ① ○ ○ ○	○ ○ ○	0,8			
3	① ① ① ○ ○ ○	○ ○ ○	1,2			
4	① ① ① ① ○ ○	○ ○ ○	0,6	① ① ① ○ ○ ○		1,6
5	① ① ① ① ① ○ ○	○ ○ ○	0,0	① ① ① ○ ○ ○		2,0
6	① ① ① ① ① ① ○ ○	○ ○ ○	0,4	① ① ① ○ ○ ○		2,4
7	① ① ① ① ① ① ① ○ ○	○ ○ ○	0,8	① ① ① ① ○ ○ ○		1,8
8	① ① ① ① ① ① ① ① ○ ○	○ ○ ○	1,2			
9	① ① ① ① ① ① ① ① ① ○ ○	○ ○ ○	0,6			
10	① ① ① ① ① ① ① ① ① ① ○ ○	○ ○ ○	0,0			

la de los hipotéticos orbitales degenerados. En consecuencia, el complejo resulta $0,4\Delta_o$ más estable de lo que predice el modelo electrostático simple. Podemos decir que el electrón d , y por lo tanto el complejo, posee una energía menor debido a la introducción del electrón en un orbital dt_{2g} que se encuentra lo más lejos posible de los grupos ligantes. El valor $0,4\Delta_o$ se denomina *energía de estabilización del campo cristalino* (EECC) del complejo.

La Tabla 2-1 reproduce las energías de estabilización del campo cristalino para iones metálicos en complejos octaédricos. Obsérvese que los valores de la estabilización del campo cristalino de la Tabla 2-1 se calculan fácilmente asignando el valor de $0,4\Delta_o$ a cada electrón situado en un nivel t_{2g} y un valor de $-0,6\Delta_o$ a cada electrón situado en un orbital e_g . Así la EECC para un sistema d^5 puede resultar igual a $3(0,4\Delta_o) + 2(-0,6\Delta_o) = 0,0\Delta_o$ o $5(0,4\Delta_o) + 0(-0,6\Delta_o) = 2,0\Delta_o$ según cual sea la distribución de los cinco electrones en los orbitales t_{2g} y e_g .

La teoría electrostática simple trata a los iones metálicos como si fueren nubes esféricas de electrones que rodean a un núcleo atómico. La teoría del campo cristalino ofrece un modelo mejor porque admite que los electrones d constituyen una nube electrónica de simetría no esférica, debido a que tratan de evitar las posiciones que ocupan los grupos ligantes. Constituyen una nube electrónica no esférica porque están preferentemente en orbitales de bajas energías cuyos lóbulos se proyectan entre los grupos ligantes. Así la TCC explica por qué los cálculos electrostáticos simples subestiman en una cuantía apreciable la estabilidad de los complejos y de los compuestos de los metales de transición; la teoría simple desprecia la distribución no esférica de los electrones y la EECC que de ella resulta.

Una de las primeras objeciones a la teoría electrostática simple fue su incapacidad para explicar la formación de complejos planos cuadrados. Se argumentó que si cuatro cargas negativas están ligadas a un ion positivo central por fuerzas puramente electrostáticas, las cargas negativas deben situarse en los vértices de un tetraedro. Sólo una estructura de este tipo ofrece la posibilidad de que los grupos negativos estén separados al máximo y experimenten en consecuencia un mínimo de repulsión electrostática. Esta conclusión es correcta siempre que el átomo central posea simetría esférica. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que este tipo de simetría no es la típica para los iones de los metales de transición, porque los electrones ocupan orbitales de baja energía que se proyectan entre los grupos ligantes y no poseen simetría esférica. Veremos en la Sección 3-1 que la TCC puede explicar la existencia de complejos planos cuadrados y que además predice que ciertos complejos octaédricos estarán distorsionados.

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

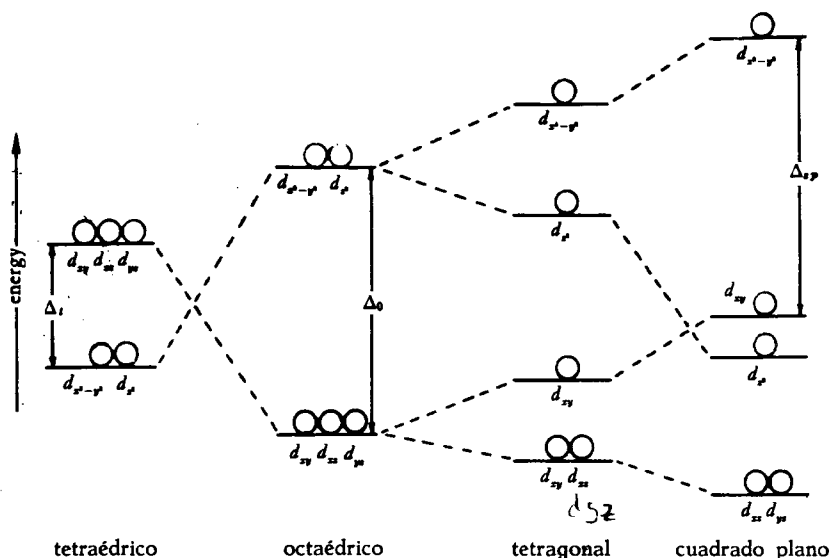


Figura 2-10 Separación de los orbitales d de un ion central, producida por el campo cristalino en complejos de diversa geometría. Los subíndices de Δ indican la geometría.

complejo octaédrico y considerar cómo varía la separación con un cambio en la geometría (Figura 2-10). Para pasar de un octaedro regular a una estructura plana cuadrangular, bastará con eliminar del octaedro dos grupos ligantes *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 ligantes *trans* del eje z se alejan de tal manera que la distancia metal-ligante resulte sólo ligeramente superior a la de los cuatro grupos ligantes del plano xy , resulta una estructura tetragonal (Figura 2-10). Esto permite que los grupos ligantes del plano xy se aproximen más al ion central. En consecuencia, los orbitales d del plano xy experimentarán una mayor repulsión por parte de los grupos ligantes 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} (Figura 2-10). 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 ligantes porque éstos 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

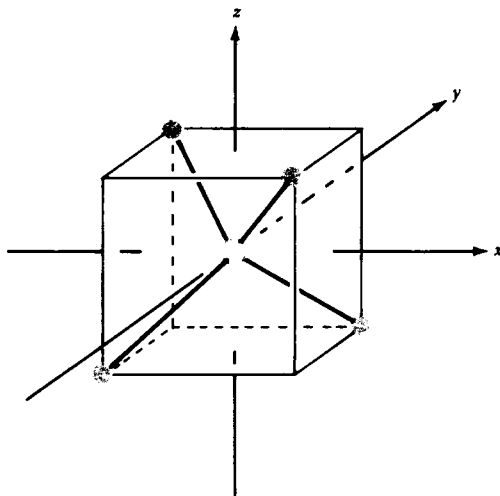


Figura 2-11 Un complejo tetraédrico con centro en el centro de un cubo.

un grupo ligante 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 ligantes 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 por una disminución de la energía de los orbitales d_{z^2} , d_{xz} y d_{yz} .

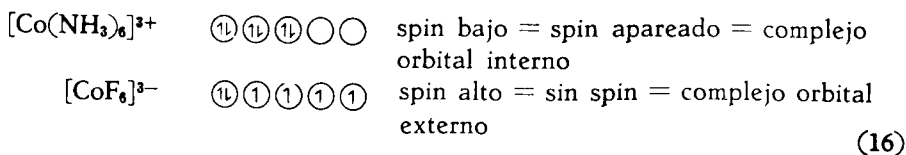
Resulta más difícil visualizar la separación causada por el campo cristalino en los orbitales d de una estructura tetraédrica. Comencemos por imaginar un tetraedro colocado en el interior de un cubo (Figura 2-11). Observemos que los cuatro vértices del tetraedro coinciden con cuatro de los vértices del cubo. Si ahora orientamos los ejes x , 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 ligantes con respecto a los orbitales d del átomo central. Los orbitales d que son paralelos a los ejes cartesianos ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) están más alejados de los 4 grupos ligantes que los orbitales situados entre los ejes (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}). Por lo tanto, los orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) son los orbitales d de baja energía en complejos tetraédricos; los orbitales t_2g (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) poseen energías relativamente mayores. Se ha observado que la separación energética entre los orbitales e_g y t_2g , Δ_t por el campo cristalino es de sólo un medio de Δ_o , en este caso. En consecuencia, los efectos del campo cristalino favorecen la formación de complejos octaédricos frente a complejos tetraédricos.

En función de la teoría del campo cristalino se pueden explicar fácilmente

las propiedades magnéticas de los complejos de los metales de transición. En efecto, los metales de transición poseen un nivel de electrones *d* que está incompleto. Si se ha de cumplir la regla de Hund, debe haber electrones no apareados. Un ion metálico que contiene, por ejemplo, tres electrones *d* (sistema d^3) debiera poseer tres electrones no apareados, ($\uparrow\uparrow\uparrow\circ\circ\circ$); un ion metálico d^8 debiera tener dos electrones no apareados y tres pares de electrones ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$). Las sustancias que poseen electrones no apareados son atraídas por un imán y se denominan *paramagnéticas*. (Esta atracción es mucho más débil que la que sufren los materiales ferromagnéticos como el hierro.) La magnitud de la atracción de un material por un imán es una medida del número de electrones no apareados que contiene.

El paramagnetismo puede medirse mediante un aparato relativamente simple llamado balanza de Guoy. La muestra se coloca en un tubo suspendido de uno de los brazos de la balanza y se determina la fuerza en presencia de un campo magnético y en ausencia del mismo. Si el material es paramagnético, la fuerza será mayor en presencia del campo magnético que lo atrae. La diferencia entre la fuerza medida en presencia del campo y el peso del cuerpo, es una medida del número de electrones no apareados en el compuesto.

Se ha observado que en ciertos complejos de los metales de transición no se cumple la regla de Hund. Algunos complejos d^6 del Co(III) como por ejemplo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ no son atraídos por un imán. Se dice que son *diamagnéticos*. Hay pues complejos en los cuales algunos de los electrones no apareados del ion metálico gaseoso han sido forzados a aparearse. Se los llama complejos de *spin bajo*. Por el contrario, el complejo de cobalto(III) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ es paramagnético y contiene cuatro electrones no apareados. Es un ejemplo de complejo de *spin alto*. En los complejos de esta clase, la distribución electrónica en el ion metálico del complejo es similar a la que se encuentra en el ion gaseoso. La distribución electrónica de estos dos complejos puede representarse por $\uparrow\uparrow\uparrow\circ\circ$ y $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ respectivamente. Se han empleado diversas denominaciones para caracterizar el comportamiento que aquí hemos llamado de «spin alto» y de «spin bajo», que se resumen en (16)



Trataremos de explicar ahora por qué en estos sistemas los electrones de los orbitales *d* se distribuyen en forma diferente. Debemos tener en cuenta que la distribución electrónica está determinada por dos efectos por lo menos. En primer lugar, existe la tendencia de los electrones a cumplir con la regla de Hund y permanecer sin aparear. Para que los electrones se apareen, se requiere

una cantidad de energía que alcance a vencer la interacción de repulsión que existe entre dos electrones que ocupan un mismo orbital. En segundo lugar, consideremos que en presencia de un campo cristalino los electrones pertenecientes a orbitales d van a tender a ocupar los orbitales d de menor energía tratando de evitar en todo lo posible la repulsión de los grupos ligantes. Si la estabilidad así ganada (Δ) es suficientemente grande como para superar la pérdida de estabilidad debida al apareamiento, los electrones se aparean y el complejo resultante es de *spin bajo*. Siempre que la separación producida por el campo cristalino (Δ), no resulte suficiente, los electrones continuarán sin aparearse y el complejo resultante será de *spin alto*. Observemos en la Figura 2-12 que el valor de Δ_0 para el $[\text{CoF}_6]^{3-}$ es menor que para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Los complejos de spin bajo son en general aquellos para los cuales el valor de Δ es grande. En la Figura 2-13 se han reunido algunos otros ejemplos de separación de niveles por el campo cristalino y las distribuciones electrónicas que resultan en diversos complejos metálicos.

La magnitud de la separación por acción del campo cristalino determina, como hemos visto, si los electrones de un ion metálico resultarán apareados o si por el contrario obedecerán la regla de Hund. Esta separación determina también varias otras propiedades de los metales de transición. La magnitud de la separación producida por acción del campo cristalino depende de varios factores. Uno de los que presentan mayor interés es el que depende de la naturaleza de los ligantes. Desde el punto de vista electrostático resulta evidente que los grupos ligantes que posean una gran carga negativa y aquellos que puedan aproximarse mucho al metal, por ser iones pequeños, serán los que producirán una separación mayor. Cualquier orbital d al que se aproximen iones pequeños con una carga grande, resultará un lugar energéticamente desfavorable para situar un electrón. Este razonamiento está de acuerdo con el

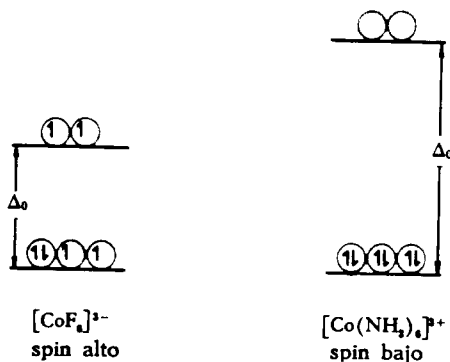


Figura 2-12 Separaciones relativas (Δ_0) de los orbitales d por el campo cristalino, en complejos de $\text{Co}(\text{III})$ de spin alto y de spin bajo.

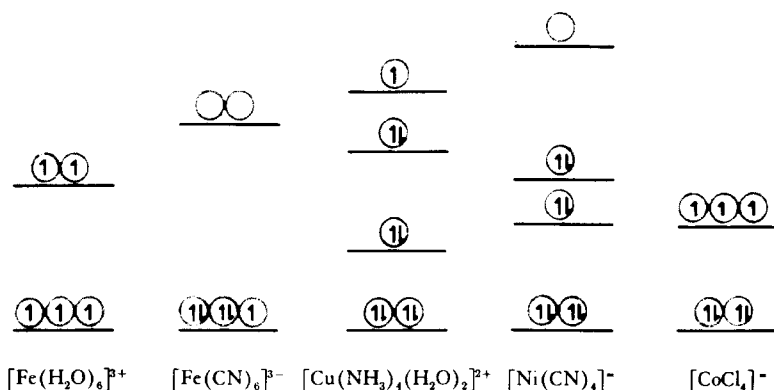
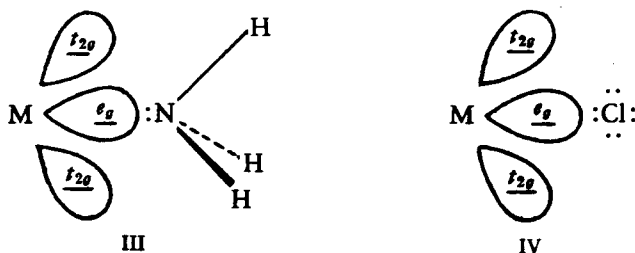


Figura 2-13 Separaciones por el campo cristalino y distribuciones electrónicas en algunos complejos metálicos. Las estructuras de los dos primeros complejos son octaédricas y las siguientes, de izquierda a derecha, tetragonal, cuadrangular plana y tetraédrica (véase Figura 2-10).

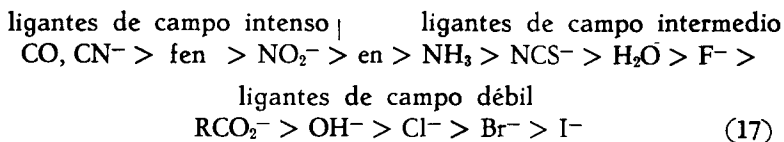
hecho de que el pequeño ion F^- ocasione una mayor separación por campo cristalino que los halogenuros más grandes Cl^- , Br^- y I^- .

La separación por el campo cristalino es causada por la fuerte interacción de los grupos ligantes con los orbitales que se proyectan directamente hacia ellos y una débil interacción con orbitales que se proyectan entre los grupos ligantes, de modo que para lograr una gran separación un grupo ligante debe «enfocar» su carga negativa sobre un orbital. Esto puede ocurrir mucho más fácilmente si el grupo ligante posee un solo par libre de electrones (por ejemplo NH_3) que si posee dos o más pares libres, III, IV. Este argumento puede emplearse para explicar por qué las moléculas de amoníaco, a pesar de ser neutras, provocan una separación mayor de los niveles por acción del campo cristalino que las moléculas de agua o los iones halogenuro negativos.

En general, sin embargo, la diferente capacidad de diversos grupos ligantes para causar la separación por campo cristalino es difícil de explicar me-



diante un modelo electrostático simple. La capacidad de los grupos ligantes para producir esta separación por campo cristalino decrece en el orden (17).



para explicar este orden, es necesario abandonar el modelo electrostático completamente iónico y tener en cuenta que también existen interacciones covalentes.

La teoría del campo cristalino modificada para incluir interacciones covalentes se denomina *teoría del campo ligante*. Esta teoría permite explicar, al menos cualitativamente, la separación por campo cristalino causada por diversos ligantes. Las moléculas como CO, CN⁻, fen* y NO₂⁻ que producen los campos más intensos, son todas capaces de formar *enlaces* π con el átomo central metálico (Sección 2-6). Estos *enlaces* π pueden aumentar marcadamente la magnitud de la separación por acción del campo cristalino.

Esta magnitud de la separación por campo cristalino depende también fuertemente del estado de oxidación del ion metálico y del tipo de los electrones *d* presentes. Cuanto mayor es el estado de oxidación del ion metálico tanto mayor será la separación por el campo cristalino. Así, el complejo [Co(NH₃)₆]³⁺ es un complejo diamagnético de spin bajo, mientras que el [Co(NH₃)₆]²⁺ es un complejo paramagnético de spin alto. La separación de los niveles por el campo cristalino en el complejo de Co(III) es aproximadamente el doble de la que se observa en el complejo de Co(II) y constituye la razón por la cual los electrones *d* del primero se aparean. Este resultado puede atribuirse a que los grupos ligantes pueden aproximarse más al ion cobalto(III) por ser más pequeño y por lo tanto interaccionan más intensamente con los orbitales *d*. La separación por campo cristalino en el [Rh(NH₃)₆]³⁺ y en el [Ir(NH₃)₆]³⁺ es mayor que en el [Co(NH₃)₆]³⁺. En general, la separación por el campo cristalino alcanza sus mayores valores en los complejos que contienen electrones 5*d* y los valores mínimos en los complejos que contienen electrones 3*d*. Se puede atribuir este efecto al hecho de que los orbitales 5*d* se extienden sobre una zona más amplia del espacio y por ello interaccionan más intensamente con los grupos ligantes.

El mayor éxito de la TCC fue la interpretación de los colores de los compuestos de los metales de transición. Como consecuencia de las diferencias

• Fenantrolina.

relativamente pequeñas de energía Δ que existen entre orbitales d no equivalentes en complejos de metales de transición, la excitación de un electrón de un nivel más bajo a un nivel más alto puede lograrse por absorción de luz visible. Por esta razón, el complejo aparece coloreado. Citemos un ejemplo. La solución acuosa de Ti(III) es violeta. Este color se debe al espectro de absorción del complejo $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Figura 2-14).

Este complejo absorbe luz en la región visible, lo cual se explica por la transición electrónica de un electrón t_{2g} a un orbital e_g (Figura 2-15). Los espectros de absorción de complejos que contienen más de un electrón d son más complicados porque el número de transiciones electrónicas posibles es mayor.

La ecuación de Planck (18) relaciona la energía E de una transición electrónica con la longitud de onda λ de la luz absorbida. h es la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-27}$ erg/seg) y c es la velocidad de la luz ($3,00 \times 10^{10}$ cm/seg). Las unidades de E son ergios por molécula y las de λ , centímetros. A partir de la ecuación (18) es posible calcular la diferencia de energía, Δ , que existe

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (18)$$

entre los orbitales d que intervienen en la transición electrónica. Reemplazando las constantes h y c y haciendo uso de factores de conversión apropiados (número de Avogadro, $6,02 \times 10^{23}$ moléculas por mol, constante de Joule $4,18 \times 10^7$ erg/cal) se obtiene (19). E está dada en kilocalorías por mol y λ en

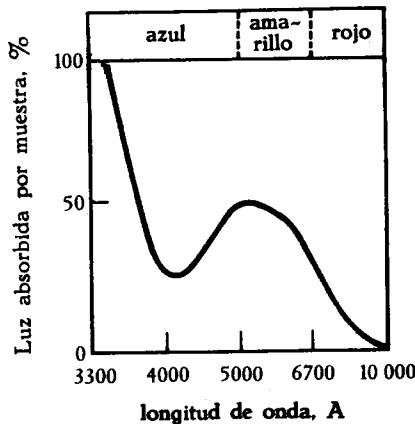


Figura 2-14 Espectro de absorción del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Sus soluciones son de color rojo-violeta porque absorben la luz amarilla y transmiten la luz roja y la azul.

relativamente pequeñas de energía Δ que existen entre orbitales d no equivalentes en complejos de metales de transición, la excitación de un electrón a un nivel más bajo a un nivel más alto puede lograrse por absorción de luz visible. Por esta razón, el complejo aparece coloreado. Citemos un ejemplo: solución acuosa de $Ti(III)$ es violeta. Este color se debe al espectro de absorción del complejo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (Figura 2-14).

Este complejo absorbe luz en la región visible, lo cual se explica por la transición electrónica de un electrón t_2 a un orbital e_g (Figura 2-15). Los espectros de absorción de complejos que contienen más de un electrón d son complicados porque el número de transiciones electrónicas posibles es grande. La ecuación de Planck (18) relaciona la energía E de una transición electrónica con la longitud de onda λ de la luz absorbida. h es la constante de Planck (6.62×10^{-27} erg/seg) y c es la velocidad de la luz (3.00×10^{10} cm/seg). Las unidades de E son ergios por molécula y las de λ , centímetros. A partir de la ecuación (18) es posible calcular la diferencia de energía, Δ , que

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

entre los orbitales d que intervienen en la transición electrónica. Reemplazando las constantes h y c y haciendo uso de factores de conversión apropiados, el número de Avogadro, 6.02×10^{23} moléculas por mol, constante de Joule ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$), y la constante de Boltzmann, 1.38×10^{-16} erg/cal, se obtiene (19). E está dada en kilocalorías por mol

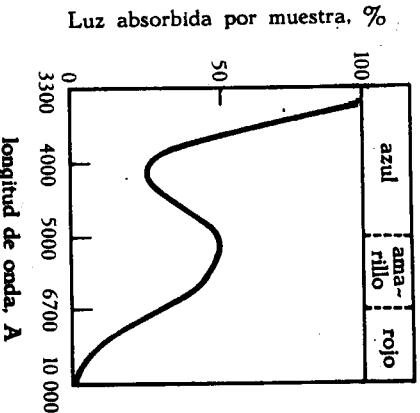


Figura 2-14 Espectro de absorción del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Sus soluciones son de color rojo-violeta porque absorben la luz amarilla y transmiten la luz roja y la azul.

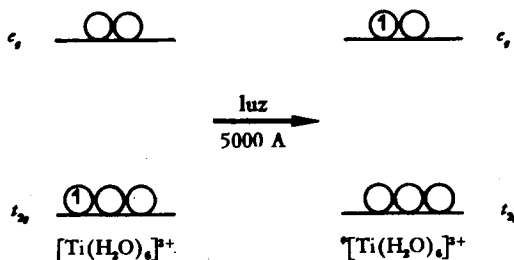
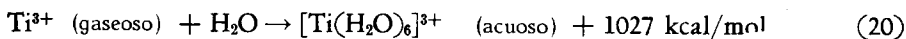


Figura 2-15 Las transiciones electrónicas $d-d$ responsables del color violeta del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Angstroms. El máximo en el espectro visible del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se encuentra en una longitud de onda de 5 000 Å, lo cual nos da un valor de 57 kcal/mol para

$$E = \frac{2.84 \times 10^5}{\lambda} \quad (19)$$

la diferencia de energías entre los orbitales t_{2g} y e_g . Esta separación Δ por el campo cristalino, de 57 kcal por mol resulta ser del mismo orden de magnitud que muchas energías de enlace. A pesar de que este valor resulte pequeño frente al calor de hidratación del Ti^{3+} (20) que es igual a 1 027 kcal/mol, la



separación por el campo cristalino es muy importante y resulta imprescindible para la comprensión cabal de la química de los metales de transición.

Debe señalarse que el modelo iónico simple, que constituye la base de la teoría del campo cristalino, no puede describir con exactitud los enlaces en los compuestos de los metales de transición. Existe amplia evidencia experimental que demuestra que tanto los enlaces iónicos como los covalentes desempeñan un papel importante. Sin embargo, la teoría iónica del campo cristalino ofrece un modelo sencillo que explica una buena parte del comportamiento de los metales de transición y ha llevado y aun llevará a la realización de numerosos experimentos muy instructivos. El papel que desempeña la teoría del campo cristalino en la explicación de la estructura, estabilidad y reactividad de los complejos se discute en capítulos posteriores.

2-6 TEORÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES

La teoría de los orbitales moleculares (TOM) está adquiriendo gran popularidad entre los químicos. Esta teoría incluye el carácter iónico y covalente

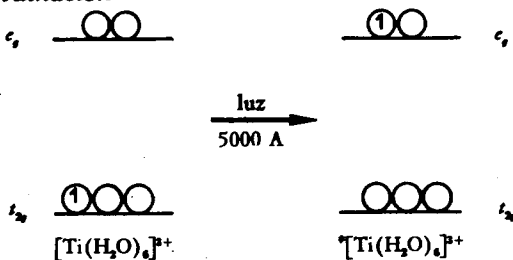
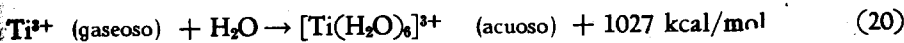


Figura 2-15 Las transiciones electrónicas *d-d* responsables del color violeta del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

stroms. El máximo en el espectro visible del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se encuentra en longitud de onda de 5 000 Å, lo cual nos da un valor de 57 kcal/mol para

$$E = \frac{2.84 \times 10^5}{\lambda} \quad (19)$$

Diferencia de energías entre los orbitales t_{2g} y e_g . Esta separación Δ por el campo cristalino, de 57 kcal por mol resulta ser del mismo orden de magnitud que muchas energías de enlace. A pesar de que este valor resulte pequeño comparado al calor de hidratación del Ti^{3+} (20) que es igual a 1 027 kcal/mol, la



La influencia del campo cristalino es muy importante y resulta imprescindible para la comprensión cabal de la química de los metales de transición.

Debe señalarse que el modelo iónico simple, que constituye la base de la teoría del campo cristalino, no puede describir con exactitud los enlaces en los complejos de los metales de transición. Existe amplia evidencia experimental que demuestra que tanto los enlaces iónicos como los covalentes desempeñan un papel importante. Sin embargo, la teoría iónica del campo cristalino ofrece un modelo sencillo que explica una buena parte del comportamiento de los metales de transición y ha llevado y aun llevará a la realización de numerosos experimentos muy instructivos. El papel que desempeña la teoría del campo cristalino en la explicación de la estructura, estabilidad y reactividad de los complejos se discute en capítulos posteriores.

2-6 TEORÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES

La teoría de los orbitales moleculares (TOM) está adquiriendo gran importancia entre los químicos. Esta teoría incluye el carácter iónico y covalente

de los enlaces químicos, a pesar de no mencionarlos específicamente. La 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. Sólo en el caso de las moléculas más simples se ha calculado la forma de estos orbitales moleculares.

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. En la Figura 2-16 se representan las combinaciones lineales (sumas y restas) de dos orbitales atómicos s para dar dos orbitales moleculares. Un OM resulta de la suma de las partes de los OA que se superponen, el otro de su diferencia.

El OM que resulta de la suma de los dos orbitales incluye la región del espacio situada entre ambos núcleos; se le llama *OM ligante* 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 originales y se les llama *OM antiligante*. Si se considera que los electrones que se encuentran entre dos núcleos reciben una influencia atractiva de ambos y que los electrones en OM antiligantes están sometidos a la influencia de un solo núcleo, se puede comprender la diferencia de energía que existe entre los electrones ligantes y antiligantes.

La combinación de orbitales atómicas s produce *OM σ (sigma)*. Una combinación de orbitales atómicos p como la que se ve en la Figura 2-16 puede originar *OM σ o π (pi)*. En un orbital molecular π 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 π pueden situarse exclusivamente por encima o por debajo del eje de enlace.

Para ilustrar el empleo de la TOM observemos el diagrama de OM de algunas moléculas simples. El diagrama correspondiente a la molécula de H_2 se ilustra en la Figura 2-17. Si los átomos de hidrógeno están separados, hay un electrón en un OA vinculado a cada átomo de H. En la molécula de H_2 , ambos electrones se encuentran en el OM ligante σ , de baja energía. *La molécula H_2 es más estable que los dos átomos separados; en la molécula los dos*

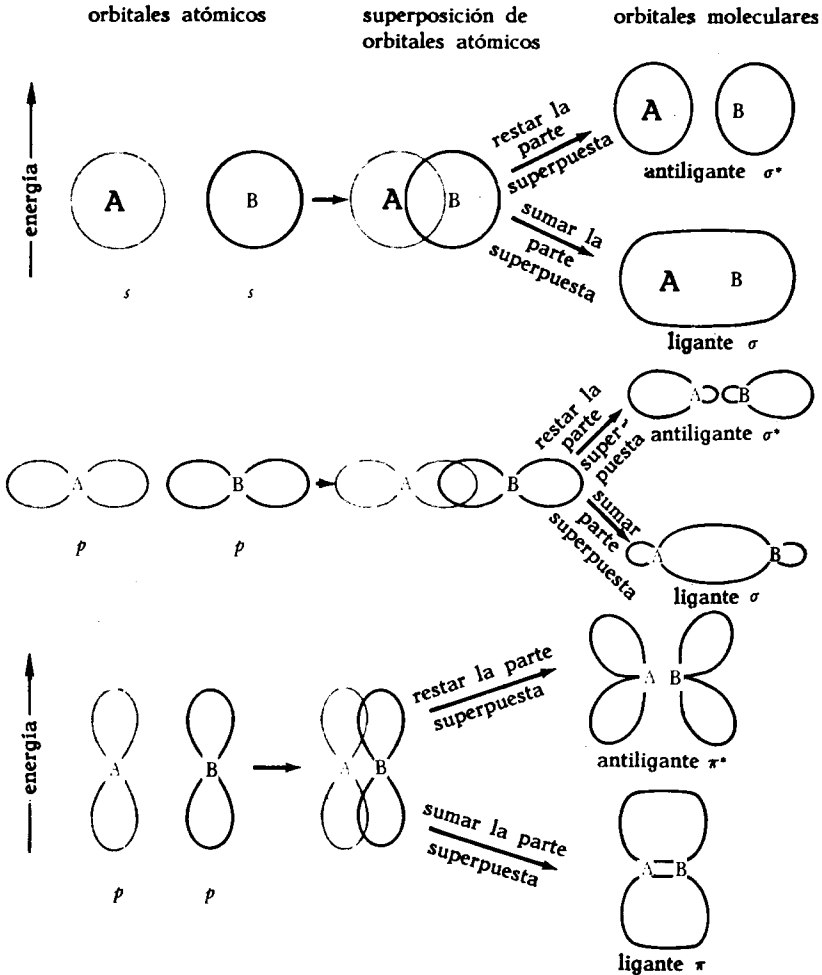


Figura 2-16 Formación de orbitales moleculares por el método de la CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos).

electrones están en un mismo orbital σ de energía menor. La diferencia de energía entre los OA y los OM ligantes 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 dos átomos separados.

El ion dihelio, He_2^+ , constituye un sistema de tres electrones; su diagrama

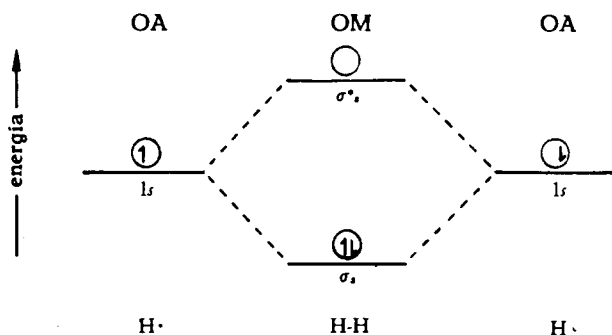


Figura 2-17 Diagrama de OM de la molécula de hidrógeno.

de niveles de energía en la teoría de los orbitales moleculares está dado en la Figura 2-18. Como cada orbital sólo puede albergar dos electrones, el tercer electrón debe ir a un orbital σ^* que resulte antiligante. Este orbital es de mayor energía que los OA de los átomos de helio separados; en consecuencia, la promoción de un electrón a este OM σ^* representa una pérdida de energía, que da por resultado un sistema menos estable. Esta conclusión concuerda con la experiencia, porque la energía de enlace del He_2^+ es de sólo 57 kcal/mol, en comparación con 103 kcal/mol que es la del H_2 . La molécula He_2 , de cuatro electrones, no sería más estable que los dos átomos de He separados.

La Figura 2-19 representa un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para la molécula general 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.

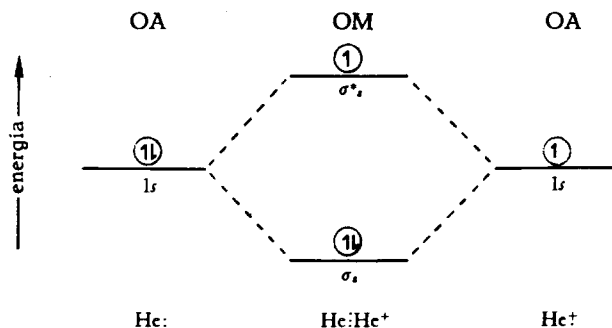


Figura 2-18 Diagrama de OM del ion dihelio.

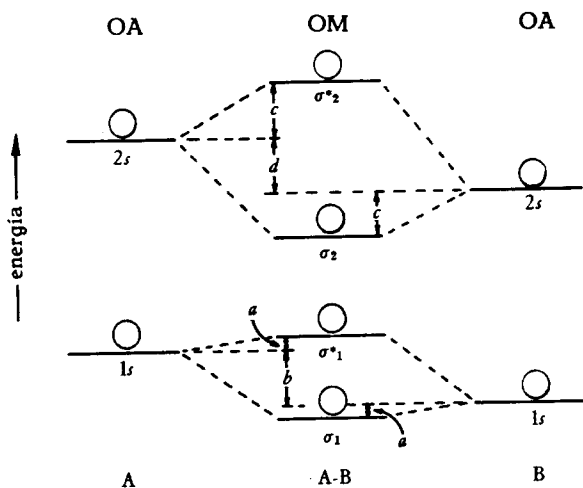


Figura 2-19 Diagrama de OM para una molécula AB.

Si se trata de dos átomos diferentes, es de esperar que las energías de sus OA sean también diferentes (los orbitales 1s de A y B poseen diferentes energías, por ejemplo). Los OA de menor energía serán los del elemento más electronegativo. La diferencia de energía entre los OA de los dos elementos (Figura 2-19 b y d) es una medida del carácter iónico del enlace. En el H_2 , los orbitales 1s de los dos 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 σ_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 σ_1 , se produce una transferencia de carga de A a B porque σ_1 se parece más a B que a A. Los valores de a y c constituyen otra característica de interés, porque dependen de la magnitud del recubrimiento entre los orbitales atómicos de A y de B y constituyen una medida del carácter covalente del enlace. En la Figura 2-19, $a < c$, lo cual significa que los orbitales 1s de A y de B no alcanzan a 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. La Tabla 2-2 ilustra este punto.

Los diagramas de los niveles de energía de los OM de los complejos metálicos son mucho más complicados que los que corresponden a moléculas dia-

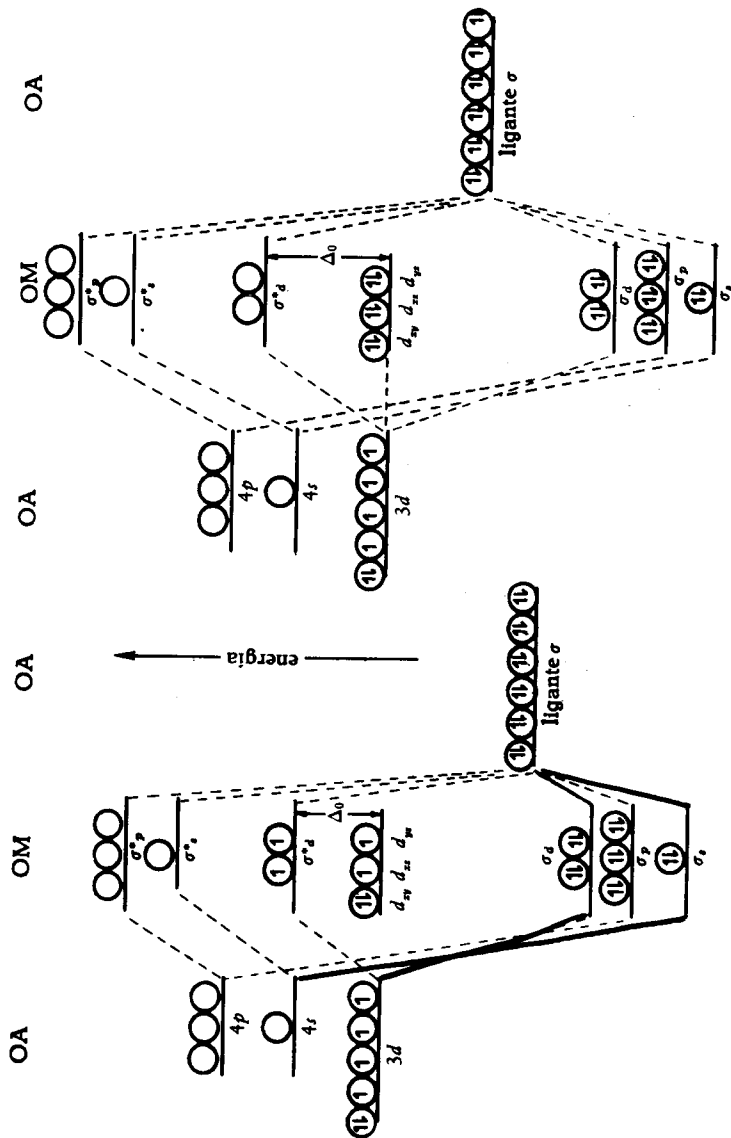
TABLA 2-2
Cantidad de energía liberada en la formación de la molécula AB^a

Electrones de A	Electrones de B	Energía liberada en la formación de AB
1s ¹	0	a + b
0	1s ¹	a
1s ¹	1s ¹	2a + b
1s ²	0	2a + 2b
1s ²	1s ²	0
1s ² 2s ¹	1s ²	c + d
1s ²	1s ² 2s ¹	c
1s ²	1s ² 2s ²	2c
1s ² 2s ¹	1s ² 2s ²	c
1s ² 2s ²	1s ² 2s ²	0

^a El lector deberá completar los datos para los casos no incluidos en la tabla; véase Figura 2-19.

tómicas simples. En los diagramas de OM correspondientes al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y al $[\text{CoF}_6]^{3-}$ de la Figura 2-20 se pueden reconocer, sin embargo, algunas características familiares. A la izquierda, se observan los orbitales atómicos 3d, 4s y 4p del Co^{3+} . Los OA de energía más altas o más bajas ofrecen menos interés. Como hay seis grupos ligantes, la parte derecha del diagrama tiene un aspecto que difiere del de los diagramas que ya hemos estudiado. Se ha dibujado un solo nivel de energía, que corresponde al de los orbitales de los grupos ligantes usados en enlaces σ . (A veces se emplean diagramas más complicados.) Como los seis grupos ligantes son iguales, este nivel de energía representa la energía de un orbital de cada uno de los seis grupos ligantes.

Los orbitales de los grupos ligantes son en general de energía menor que los orbitales metálicos y en consecuencia los enlaces poseen algún carácter iónico. Esto significa que los OM ligantes se parecen más a los orbitales de los grupos ligantes que a los orbitales metálicos y al situarse electrones en estos OM se transfieren carga electrónica del metal a los grupos ligantes. Dos orbitales d (los orbitales e_g , que son $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}), los 4s y los tres orbitales 4p están orientados en la dirección de los ejes x, y, z donde además se encuentran los grupos ligantes. Por lo tanto, los orbitales se superponen con los OA de los grupos ligantes y se forman seis orbitales moleculares ligantes y seis OM,



Co(III) $(CoF_6)^{3-}$ $6F^-$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $6NH_3$
 Co(III) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $6NH_3$
 Diagramas de OM para el CoF_6^{3-} de spin alto y para el $Co(NH_3)_6^{3+}$ de spin bajo.

a saber σ_s (1), σ_p (3), σ_d (2), σ_s^* (2), σ_p^* (1) y σ_d^* (3). Los orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) no apuntan hacia orbitales de grupos ligantes y por lo tanto no intervienen en el enlace. La energía de estos orbitales no varía y se los denomina orbitales no ligantes.

Cuando los electrones del Co(III) y los de los grupos ligantes se colocan en los OM del complejo, se llenan los seis OM ligantes. Los electrones sobrantes se distribuyen entre los OM no ligantes (que son los orbitales t_{2g}) y los OM σ_d^* (antiligantes). Los OM σ_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 ligantes, pero como la energía de los OM σ_d^* es semejante a la energía de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} del metal, no difieren marcadamente de ellos. Por eso, al colocar el exceso de electrones en los OM t_{2g} y σ_d^* resulta una ordenación análoga a la que prevé el modelo del campo cristalino, que distribuye el mismo número de electrones entre los orbitales t_{2g} y e_g .

Si la diferencia Δ de energía entre los orbitales t_{2g} no ligantes y los OM σ_d^* es pequeña, la regla de Hund se cumple. Este es el caso del $[\text{CoF}_6]^{3-}$ en el cual los electrones d se distribuyen en t_{2g}^4 y σ_d^{*2} . La presencia de dos electrones en los orbitales σ_d^* cancela la contribución de dos electrones en orbitales σ_d y debilita los enlaces Co—F. Si Δ es grande, como ocurre en el caso del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, todos los electrones se sitúan en los orbitales t_{2g} . La diferencia entre las energías de los orbitales t_{2g} y σ_d^* o e_g se explica en forma completamente diferente en ambas teorías. De acuerdo a la TCC la separación por el campo cristalino proviene de la repulsión electrostática entre los electrones d y los grupos ligantes. La teoría de los orbitales moleculares, 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 ligantes, tanto mayor resultará la energía del orbital σ_d^* .

La teoría de los orbitales moleculares es capaz de explicar la influencia de enlaces π sobre la estabilidad de los complejos metálicos y sobre la magnitud de la separación por el campo cristalino debida a los grupos ligantes. Como el tratamiento cuantitativo de este tema es muy complicado nos limitaremos a ofrecer una explicación cualitativa. En la discusión que antecede dijimos que la fuerza de una interacción covalente depende de la magnitud de la superposición de los OA de los dos átomos combinados. En los ejemplos anteriores sólo se consideró la superposición σ . En el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y en otros muchos complejos metálicos existen enlaces de tipo σ y π (Figura 2-21). En los enlaces σ el grupo ligante actúa como base de Lewis y comparte un par de electrones con un orbital e_g vacío (en la Figura 2-21 un orbital $d_{x^2-y^2}$). En el enlace π , el CN⁻ actúa como ácido de Lewis y acepta electrones del orbital t_{2g} del metal, totalmente ocupado (en la Figura 2-21, es un orbital d_{xy}). La presencia de enlaces π además de los enlaces σ refuerza la unión entre el metal y el grupo ligante y contribuye a la excepcional estabilidad del ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Los enlaces de

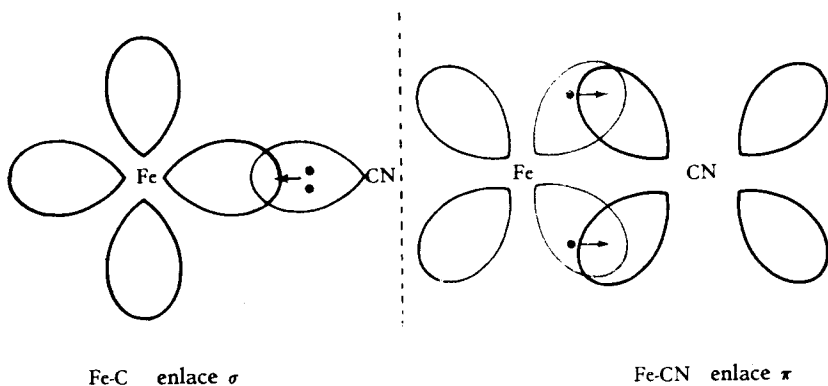


Figura 2-21 Enlaces σ y π en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. El enlace π usa un orbital d lleno del Fe^{2+} y un orbital antiligante vacío π^* del CN^- (véase π^* en la Figura 2-16).

tipo σ y π también son importantes en los oxianiones tales como el MnO_4^- . En este caso el grupo ligante (oxígeno) provee los electrones para el enlace π .

Es posible explicar el intenso campo cristalino causado por el CN^- , CO y otros grupos ligantes que pueden producir enlaces π de la siguiente manera. Los orbitales t_{2g} de un metal perteneciente a un complejo octaédrico se encuentran correctamente orientados para producir un enlace π (Figura 2-21).

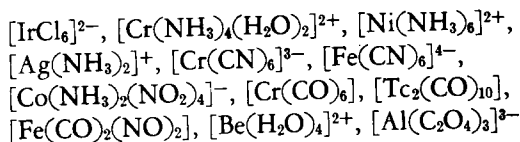
Como se indicó anteriormente, los orbitales t_{2g} se proyectan entre los grupos ligantes y por lo tanto no pueden formar enlaces σ . En un enlace π con un grupo ligante tal como el CN^- , los electrones t_{2g} son parcialmente transferidos al grupo ligante. Este proceso, que constituye una interacción ligante, causa una disminución de la energía de los orbitales t_{2g} . En la Figura 2-8 se observa que un proceso que disminuya la energía de los orbitales t_{2g} debe causar un aumento de Δ_o .

La discusión que antecede constituye una versión simplificada del método de los OM; pero ilustra alguna de sus ideas básicas y da una idea de las aplicaciones de la teoría. La teoría de los OM se presta muy bien para tener en cuenta tanto las contribuciones iónicas como las covalentes al enlace metal-grupo ligante.

Finalmente, debemos dejar claramente establecido que las tres teorías constituyen en el mejor de los casos una buena aproximación. Las tres pueden explicar cualitativamente muchas características de los complejos metálicos, las tres se emplean corrientemente y se suele elegir para una aplicación dada la que resulta 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.

PROBLEMAS

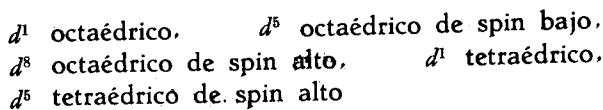
1. Determine el NAE del metal en cada uno de los siguientes compuestos. Observe que varios de estos metales no poseen un NAE igual al número atómico de un gas raro.



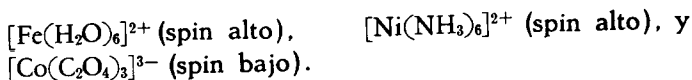
2. Se ha descrito la separación de los orbitales d que produce el campo cristalino para una distribución tetraédrica, tetragonal y hexagonal de los grupos ligantes. Determine la separación que se producirá en los complejos y estructuras que siguen.

MX_2	complejo lineal
MX_3	complejo plano $\angle \text{XMX} = 120^\circ$
MX_6	cuatro enlaces $\text{M}-\text{X}$ largos, dos enlaces $\text{M}-\text{X}$ cortos en una transconfiguración octaédrica
MX_8	estructura de prisma cuadrangular

3. Determinar la energía de separación debida al campo cristalino en los siguientes sistemas:



4. Represente las configuraciones electrónicas de los siguientes complejos en cada una de las siguientes teorías: teoría de los enlaces de valencia, del campo cristalino y de los orbitales moleculares.



BIBLIOGRAFÍA

- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3.^a ed., Cornell, Ithaca, N. Y. 1960. En este libro se encuentra una discusión completa de la Teoría de las ligaduras de valencia.
 L. E. Orgel, *An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand-Field Theory*, Wiley-Interscience, Nueva York, 1960. Traducción al español, Introducción a la química de

los metales de transición. Teoría de campo ligando. Editorial Reverté, S. A., 1964.

- M.** C. Day, Jr. y J. Shelbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Reinhold, Nueva York, 1962.
- C.** J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGrawHill, Nueva York, 1962.
- R.** G. Pearson, "Crystal Field explains inorganic behavior", *Chem. Eng. News*, 37, N.º 26, 72 (1959).
- L.** E. Sutton, "Some recent developments in the theory of bonding in complex compounds of the transition metals", *J. Chem. Ed.*, 37, 498 (1960).
- A.** D. Liehr, "Molecular orbital, valence bond, and ligand field", *J. Chem. Educ.*, 39, 135 (1962).
- L.** Pauling, "Valence bond theory in coordination chemistry", *J. Chem. Educ.*, 39, 461 (1962).
- H.** B. Gray, "Molecular orbital theory for transition metal complexes", *J. Chem. Educ.*, 41, 2 (1964).

3

Estereoquímica

La Estereoquímica es la rama de la química que se ocupa del estudio de la estructura de los compuestos. Se recomienda calurosamente el empleo de modelos simples, construidos con palitos (de cualquier tipo de fabricación casera) para contribuir a visualizar las estructuras tridimensionales y facilitar su estudio. A veces se considera que la estereoquímica forma parte exclusivamente de la química orgánica, pero se trata de un error grave. Debido a la capacidad del carbono de unirse consigo mismo formando cadenas carbono-carbono, los compuestos orgánicos poseen una gran variedad de formas y estructuras. Sin embargo, si se concentra la atención sobre un átomo de carbono individual se verá que los cuatro grupos que lo rodean están localizados en los vértices de un tetraedro. Además, por el hecho de pertenecer al segundo período, el carbono sólo dispone de los orbitales *s* y *p* para formar enlaces.

La estereoquímica inorgánica se ocupa de átomos centrales que poseen índices de coordinación entre dos y nueve. En los compuestos inorgánicos debe recurrirse frecuentemente no sólo a orbitales *s* y *p*, sino también a orbitales *d* y aun *f*. La isomería es un fenómeno común en los complejos metálicos. A veces se presenta con características semejantes a la de los compuestos orgánicos y a veces no.

3-1 GEOMETRÍA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Los complejos metálicos pueden presentar una variedad de estructuras. Frecuentemente, los complejos de plata son lineales, los complejos del berilio

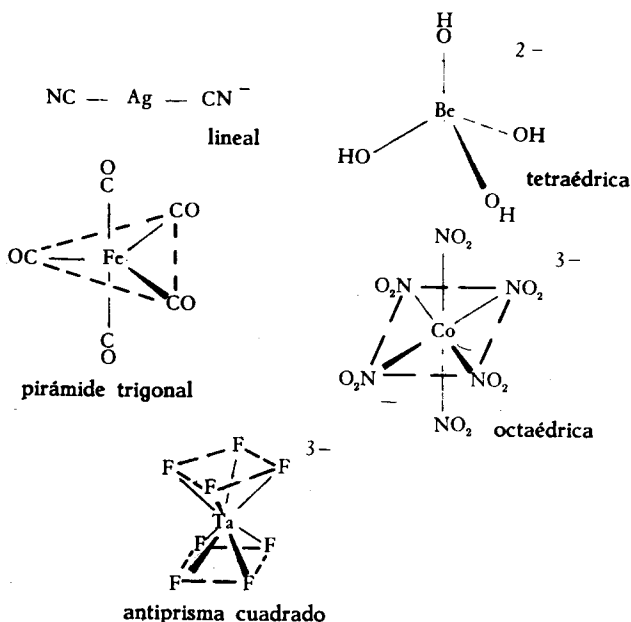


Figura 3-1 Compuestos que ilustran algunas de las estructuras de los complejos metálicos.

son generalmente tetraédricos, el hierro forma carbonilos que poseen estructura de bipirámide trigonal, los complejos del Co(III) son invariablemente octaédricos y el tántalo forma un fluoruro complejo octo-coordinado (Figura 3-1). A pesar de que en los complejos metálicos se ha observado una gran variedad de índices de coordinación y de estructuras, los únicos números de coordinación comunes son cuatro y seis; las estructuras comunes que corresponden a estos números de coordinación son la tetraédrica y la cuadrada plana, y la octaédrica respectivamente. Al estudiar los complejos metálicos pronto resulta evidente que la estructura octaédrica es con mucho la más común de las configuraciones.

Cuando se conoce el índice de coordinación del átomo central, se puede utilizar como aproximación para la predicción de la estructura de los compuestos la teoría de Gillespie y Nyholm,¹ llamada teoría de las repulsiones entre los pares de electrones de la capa de valencia.

Una de las conclusiones de esta teoría es que en general los complejos tetra y hexacoordinados serán tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Los

¹ R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.* 40, 295 (1963).

complejos de los metales de transición frecuentemente se apartan de esta regla y la desviación puede ser atribuida a la presencia de electrones d . La teoría del campo cristalino ofrece quizás la explicación más simple del efecto de los electrones d sobre la estructura de los complejos.

La TCC admite que los orbitales d poseen una geometría específica y una cierta orientación espacial y además que los electrones d residirán en las orbitales que estén lo más alejados posible de los átomos o moléculas vecinos. La presencia de electrones d en los complejos hexa o tetraordinados tiende a distorsionar la configuración octaédrica o tetraédrica. *La distorsión se produce porque los grupos ligantes tratan de evitar aquellas zonas de las proximidades del ion metálico donde existan electrones d .* En el $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ por ejemplo, hay seis moléculas de agua alrededor del ion Ti^{3+} y por lo tanto debe esperarse una distribución octaédrica de los grupos ligantes.

Consideremos ahora la influencia de los electrones d del metal sobre la estructura que resulta. Si el número de electrones d en el subnivel d exterior, fuese cero, cinco (no apareados) o diez electrones, éstos no ocasionarían distorsión alguna. Un subnivel d completo con 10 electrones posee simetría esférica; una partícula cargada (por ejemplo un grupo ligante) que se encuentra sobre una esfera en cuyo centro está el metal sufrirá la acción de la misma fuerza electrostática cualquiera que sea su posición sobre la esfera. Cuando hay un electrón en cada uno de los cinco orbitales d el ion metálico tiene igualmente simetría esférica. Por lo tanto, en estos casos la posición del grupo ligante no sufrirá la influencia de los electrones d .

El complejo $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ contiene un electrón d ; este electrón va a repeler a los grupos ligantes que se encuentren cerca. La TCC establece que este electrón único estará en un orbital t_{2g} de baja energía, que está dirigido en forma tal que apunta entre los grupos ligantes agua. Si al electrón se le asignara un orbital d_{xy} la estructura octaédrica debiera deformarse. En efecto, el orbital d_{xy} queda cerca de los cuatro grupos ligantes en el plano xy , por lo tanto cabe esperar que los grupos ligantes traten de apartarse del ion metálico y la estructura resultará tetragonal con dos grupos ligantes más cerca del ion metálico que los otros cuatro. A la misma conclusión se llega si se coloca el electrón en d_{xz} o en d_{yz} . (El lector debe comprobar esta conclusión.)

Como los orbitales t_{2g} se proyectan entre los grupos ligantes se puede esperar que el efecto de un electrón colocado en uno de estos orbitales será de pequeña magnitud. En efecto, no existe evidencia experimental que demuestre distorsión tetragonal en el $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ o en otros sistemas d^1 . En complejos octaédricos que contienen dos o tres electrones d , estos están situados en orbitales t_{2g} que apuntan entre los grupos ligantes. A pesar de que cabría esperar una pequeña distorsión para sistemas octaédricos d^2 , no hay evidencia experimental de que se produzca. En complejos octaédricos d^3 como el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, cada orbital t_{2g} contiene un electrón. Se puede deducir de la Figura 2-6 que

Cada uno de los seis grupos ligantes estará cerca de dos de estos electrones d de la estructura es octaédrica. En consecuencia, todos experimentarán la misma repulsión y no debe esperarse distorsión. Experimentalmente se comprueba este resultado.

El $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ contiene un sistema d^4 de spin alto. Los primeros tres electrones irán a orbitales t_{2g} y no causan distorsión de la estructura octaédrica. El cuarto electrón va a un orbital e_g que apunta directamente hacia los grupos ligantes. Si se trata de un orbital d_{x^2} repele a los grupos ligantes del eje z ; si el electrón reside en el orbital $d_{x^2-y^2}$ repelerá a los cuatro grupos ligantes del plano xy . En todos los casos que se han estudiado, se comprobó que los complejos metálicos hexacoordinados d^4 poseen estructuras distorsionadas. En el MnF_3 , por ejemplo, cada $\text{Mn}(\text{III})$ está rodeado por seis iones F^- dispuestos en forma tal que cuatro están más cerca del Mn^{3+} que los otros dos (Figura 3-2).

Hemos considerado la distorsión de estructuras octaédricas, ocasionada por la presencia de 0, 1, 2, 3, 4, 5 electrones (no apareados) y por 10 electrones d . Observemos que los sistemas de spin alto d^6 , d^7 , d^8 , d^9 son similares a los sistemas d^1 , d^2 , d^3 y d^4 , respectivamente. (Los primeros cinco electrones producen una nube electrónica de simetría esférica, los restantes producen la distorsión.) Los complejos hexacoordinados de iones metálicos d^9 poseen distorsiones tetragonales muy marcadas, similares a las que se observan en complejos d^4 . Los ejemplos más comunes se encuentran en los complejos del $\text{Cu}(\text{II})$. La distorsión tetragonal en el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es tan marcada que resulta un complejo cuadrado plano cobre tetrammina. Observemos, sin embargo, en soluciones de complejos de este tipo las posiciones por encima y por debajo del plano están ocupadas por moléculas del disolvente que se hallan más alejadas del metal que los grupos ligantes del plano. La distorsión de estructuras simétricas que resulta como consecuencia de la existencia de niveles electrónicos parcialmente ocupados (en este caso el subnivel d) se denominan *distorsiones Jahn-Teller*.

También deben considerarse las distorsiones observadas en estructuras octaédricas correspondientes a importantes configuraciones de spin bajo. Los

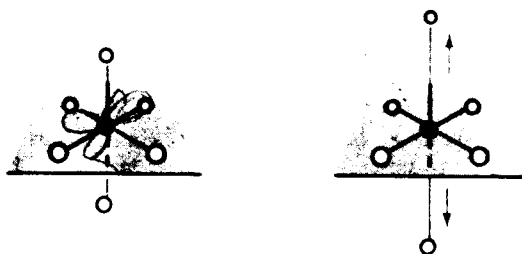


Figura 3-2 Un ejemplo de distorsión de Jahn-Teller.

sistemas d^6 de spin bajo son similares a los complejos d^3 . Los seis electrones llenan completamente los orbitales t_{2g} . Como cada uno de los seis grupos ligantes está cerca de dos de estos orbitales, no hay tendencia a producir distorsión, y la estructura resulta octaédrica. Los complejos d^8 de spin bajo son similares a los sistemas d^4 . Los últimos dos electrones van a un orbital e_g e interaccionan enérgicamente con los grupos ligantes que los enfrentan. Como resultado, se producen distorsiones muy marcadas. Dos grupos ligantes se encuentran mucho más alejados del metal central que los otros cuatro. En consecuencia, los complejos d^8 de spin bajo son casi invariablemente cuadrangulares planos. Las distorsiones que resultan de la presencia de electrones d en complejos «octaédricos» se resumen en la Tabla 3-1.

Hemos considerado las distorsiones causadas por la presencia de electrones d en estructuras octaédricas. También se observan estructuras tetraédricas en complejos metálicos, pero son menos frecuentes que las configuraciones octaédricas deformadas. Si un átomo metálico está rodeado por cuatro grupos ligantes, es de esperar que la estructura resulte tetraédrica. La presencia de electrones d puede causar distorsiones del tetraedro.

Señalemos dos excepciones. Como se ha visto, los complejos d^8 tetracoordinados de spin bajo son cuadrangulares planos, como lo son los complejos d^8 tetracoordinados y los complejos d^4 de spin alto. Los complejos metálicos que contienen 0 o 5 electrones d no apareados o 10 electrones d no se distorsionan como se observó anteriormente. Como ocurre en el caso de los complejos octaédricos, los electrones colocados en orbitales que apuntan entre los grupo

TABLA 3-1

Distorsión de estructuras octaédricas causada por la presencia de electrones d .

Sistema	Estructura prevista	Observaciones
Spin alto:		
d^1, d^6	distorsión tetragonal	no se ha observado
d^2, d^7	distorsión tetragonal	no se ha observado
d^3, d^8	sin distorsión	verificada experimentalmente
d^4, d^9	gran distorsión tetragonal	verificada experimentalmente
d^5, d^{10}	sin distorsión	verificada experimentalmente
Spin bajo:		
d^6	sin distorsión	verificada experimentalmente
d^8	gran distorsión tetragonal	compuestos planos cuadrangulares

ligantes no producen distorsión observable y en consecuencia los complejos tetraédricos d^1 , d^2 , d^6 y d^7 aparentemente no se distorsionan. Los restantes sistemas tetraédricos, d^3 , d^4 , d^8 y d^9 debieran exhibir apreciables distorsiones de Jahn Teller. Sin embargo, existen muy pocos ejemplos de compuestos de este tipo. No es necesario discutir los complejos tetraédricos de spin bajo, porque no existen ejemplos de complejos de esta clase. Aparentemente, la separación por campo cristalino en sistemas tetraédricos (Δ_t) es demasiado pequeña y no llega a causar el apareamiento de los spines.

A pesar de que es posible predecir con bastante seguridad la estereoquímica de los iones complejos cuando se conoce el índice de coordinación del átomo central, es mucho más difícil predecir el índice de coordinación del átomo central. La atracción electrostática de grupos ligantes negativos (o moléculas polares) a un ion metálico positivo, favorece los índices de coordinación grandes. Las teorías del enlace covalente predicen en general que cuanto mayor sea el número de enlaces formados por un elemento tanto mayor es la estabilidad del compuesto que resulta.

A la tendencia hacia los grandes índices de coordinación se oponen los efectos estéricos y la repulsión electrostática (o de Pauli) entre los grupos ligantes. No se ha propuesto ningún esquema simple que permita formular predicciones basadas en estos criterios. Observemos sin embargo que los elementos de transición del período cuarto frecuentemente son hexacoordinados. El número de coordinación cuatro se observa sobre todo en complejos que contienen varios aniones de gran tamaño, como Cl^- , Br^- , I^- y O^{2-} , o moléculas neutras voluminosas. Los elementos de transición de los períodos cinco y seis pueden llegar a tener un número de coordinación tan elevado como ocho.

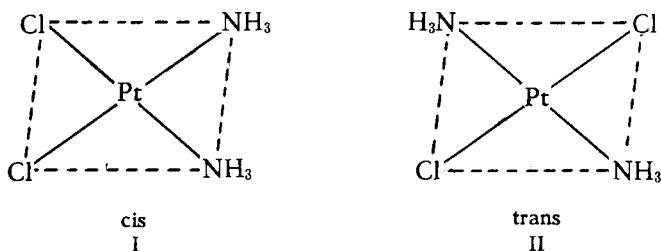
3-2 ISOMERÍA EN LOS COMPLEJOS METÁLICOS

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 disolución. Los isómeros no son meramente diferentes formas cristalinas de la misma sustancia; las formas rómbica y monoclinica del azufre, por ejemplo, no deben considerarse isómeras. Los complejos metálicos presentan diversos tipos de isomería, siendo las dos más importantes la geometría y la óptica. También se describirán los demás tipos y se estudiarán ejemplos específicos de cada clase. Observemos un hecho general y 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 el isómero más estable (Capítulo VI).

3-3 ISOMERÍA GEOMÉTRICA

En los complejos metálicos, los grupos ligantes pueden ocupar posiciones de diverso tipo alrededor del átomo central. Como los grupos ligantes 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 de CN 2 ó 3 ni en los complejos tetraédricos porque en estos sistemas todas las posiciones son adyacentes entre si. Sin embargo, la isomería *cis-trans* es muy común en los complejos cuadrados planos y en los complejos octaédricos, que son los únicos tipos que discutiremos aquí. Los métodos de preparación y las reacciones de estos compuestos se describen en el capítulo IV.

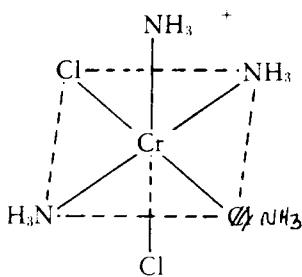
Los complejos de platino (II) son muy estables y reaccionan lentamente; entre ellos se encuentran numerosos ejemplos de isomería geométrica cuadrangular plana. El más conocido es sin duda el del *cis* y *trans* $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ I y II. La química de los complejos del platino(II) ha sido muy estudiada, particular-



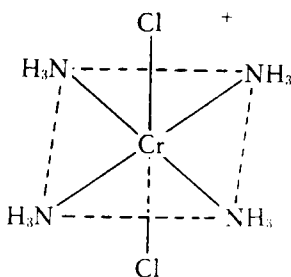
mente por químicos rusos. Se conocen numerosos compuestos del tipo *cis* y *trans* $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$, $[\text{PtABX}_2]$ y $[\text{PtA}_2\text{XY}]$. (A y B son grupos ligantes neutros como NH_3 , pi, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{s}(\text{CH}_3)_2$; X e Y son grupos ligantes aniónicos como Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- y SCN^-). Los isómeros se distinguen fácilmente mediante el empleo de las técnicas de difracción de rayos X. Otros métodos para la determinación de las estructuras de los isómeros geométricos se discuten en la Sección 4-9.

Se conocen algunos compuestos de platino(II) que contienen cuatro grupos ligantes 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 de este tipo que pudo ser obtenido en tres formas diferentes fue el catión $[\text{PtNH}_3(\text{NH}_2\text{OH})\text{pi}\text{NO}_2]^+$ que posee las estructuras III, IV y V.

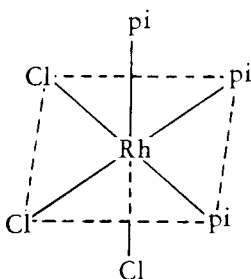
Para caracterizar la estructura de un cierto isómero es conveniente encerrar los dos conjuntos de grupos ligantes *trans* entre paréntesis especiales ($\langle \rangle$); por ejemplo $[\text{M}\langle \text{AB} \rangle \langle \text{CD} \rangle]$ significa que A y B están en posiciones *trans* y por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

ion *cis*-diclorotetrammincromo(III)

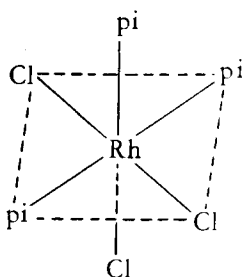
VIII

ion *trans*-diclorotetrammincromo(III)

IX

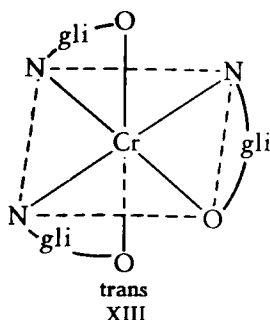
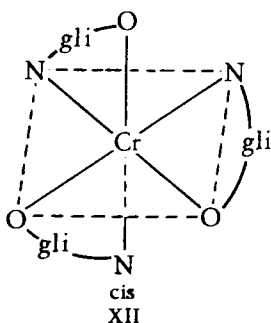
*cis*-triclorotripiridinrodio(III)

X

*trans*-triclorotripiridinrodio(III)

XI

tipo $[MA_3X_3]$; estos compuestos sólo pueden formar dos isómeros geométricos. Los isómeros del $[Rh(\pi)_3Cl_3]$ tienen por ejemplo las estructuras X y XI. Si los grupos iguales ocupan los vértices de una de las caras octaédricas, resulta el isómero *cis*, de lo contrario resulta el *trans*. El número más grande de



isómeros geométricos podría esperarse de un complejo del tipo [MABCDEF] en el cual todos los grupos ligantes fuesen diferentes. Esta especie química puede existir en 15 formas geométricas diferentes (cada forma tendría además un isómero óptico, véase Sección 3-4). Es conveniente que el lector dibuje todas las estructuras posibles. El único compuesto de este tipo que ha sido preparado es el $[Pt(\pi)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$. Se obtuvo en tres formas diferentes pero no se ha realizado intento alguno de aislar los quince isómeros.

Los grupos ligantes bidentados asimétricos originan isómeros geométricos en forma similar a la descrita para complejos cuadrangulares planos. Los isómeros cis-trans de triglicinato de cromo(III), por ejemplo, poseen las estructuras XII y XIII.¹ Ambos complejos son ópticamente activos, como se discute en la sección siguiente.

3-4 ISOMERÍA ÓPTICA

Ya se ha hecho referencia al fenómeno de la isomería óptica, por necesidades de la exposición, pero en este capítulo daremos una breve discusión y unos pocos ejemplos de complejos metálicos ópticamente activos. La isomería óptica se conoce desde hace mucho tiempo. Desde los clásicos experimentos realizados en 1848 por Luis Pasteur, uno de los hombres de ciencia más ilustres y humanos de todos los tiempos, sabemos que el tartrato de sodio y amonio existe en dos formas diferentes. Los cristales de las dos formas difieren y Pasteur fue capaz de separarlas por el laborioso método de seleccionar los cristales 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 las 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 posea actividad óptica es

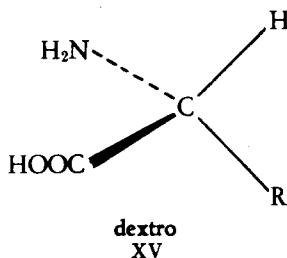
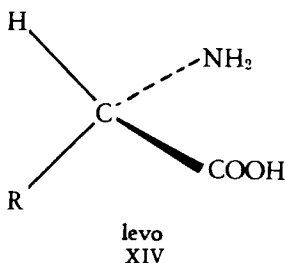
¹ En los diagramas, es conveniente el empleo de abreviaturas para indicar los grupos ligantes quelados. La presencia de un grupo ligante quelado se indica en este texto mediante una curva sobre la cual se ha escrito la abreviatura que corresponde al mismo. También se indica a qué átomo está directamente unido el metal.

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 guantes o zapatos. La diferencia entre las estructuras es bastante sutil, la posición relativa del pulgar respecto de 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 decidir 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.

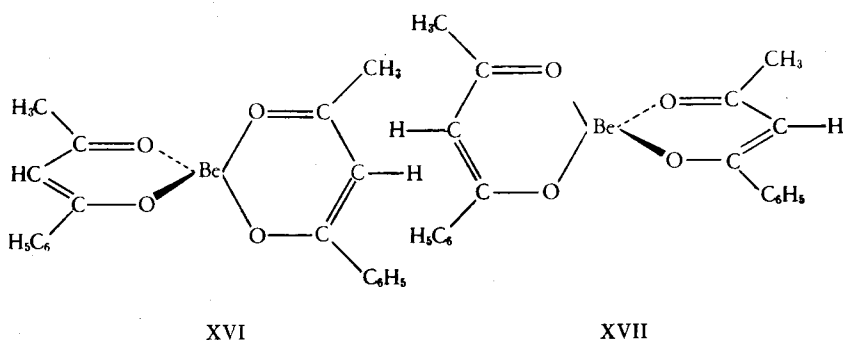
Los isómeros *d* y *l* de un compuesto dado se llaman *enantiomorfos* o *enantiómeros*, que significa «formas opuestas». En general, poseen propiedades físicas y químicas idénticas. Difieren solamente en el sentido en el que hacen girar el plano de la luz polarizada. Esta es la propiedad que permite detectarlos fácilmente y mediante la 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 profundamente 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 producidos siempre en iguales cantidades, se requieren técnicas especiales para la separación de las dos formas. El proceso de separación se denomina *resolución*. Algunos métodos de resolución se describen en la Sección 4-10. 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. Entre los compuestos orgánicos se encuentran muchos ejemplos de



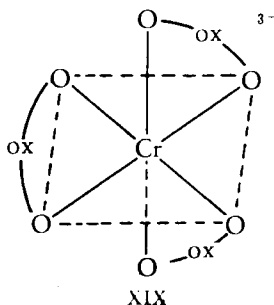
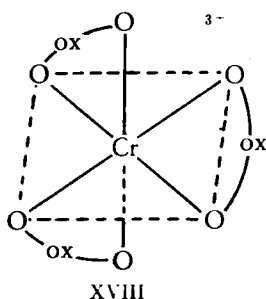
moléculas de esta clase. La estructura de los isómeros ópticos se puede ilustrar mediante los aminoácidos XIV y XV. Los complejos metálicos tetraédricos son generalmente muy reactivos, de modo que resulta extremadamente difícil aislarlos en formas isómeras. En 1963 se anunció la preparación del primer ejemplo de un complejo metálico tetraédrico con cuatro grupos ligantes diferentes. No se ha logrado su resolución. Sin embargo, es posible resolver en dos formas ópticamente activas los complejos que contienen dos grupos ligantes bidentados. Se conocen complejos ópticamente activos de este tipo, derivados del Be(II), B(III) y Zn(II). Los enantiómeros del bis (benzoilacetato) berilio(II) poseen las estructuras XVI y XVII. Observemos que para que exista



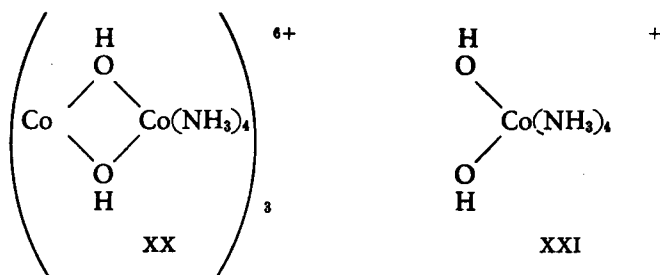
actividad óptica no es preciso que existan cuatro grupos diferentes alrededor del átomo central; el único requisito es que la molécula y su imagen en un espejo sean diferentes.

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

Contrariamente a lo que ocurre con los sistemas tetracoordinados, los sistemas hexacoordinados ofrecen numerosos ejemplos de isomería óptica

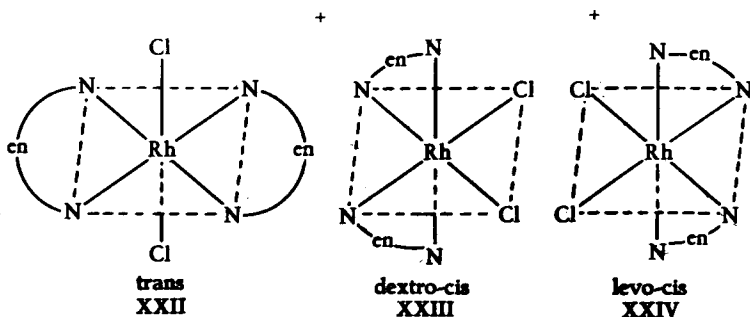


que es muy frecuente entre compuestos o iones del tipo $[M(AA)_3]$. Los isómeros ópticos del trioxalatocromato(III) son XVIII y XIX. Los grupos ligantes bidentados contienen generalmente carbono, pero se conocen por lo menos tres complejos puramente inorgánicos que son ópticamente activos. Uno de ellos fue preparado por Werner para demostrar que la actividad óptica de estos sistemas no se debe a la presencia del carbono. Werner preparó el compuesto con puentes XX, en el cual se encuentra el dihidroxocomplejo XXI que



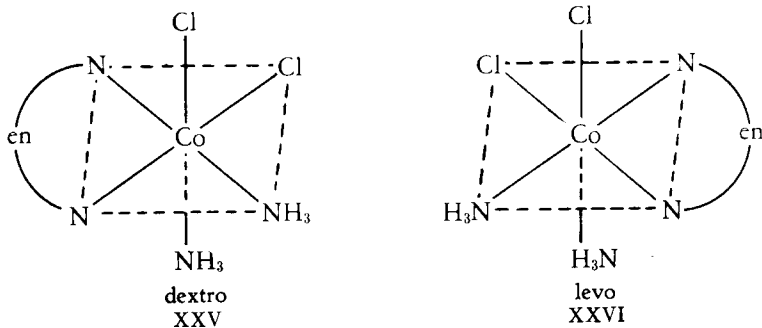
es un grupo ligante bidentado. El hecho de que los complejos del tipo $M(AA)_3$ puedan ser resueltos en isómeros ópticos constituyen buena evidencia para demostrar que tienen configuración octaédrica porque ni un prisma trigonal ni una estructura plana darían lugar a actividad óptica (Tabla 1-5).

Otro tipo muy común de complejos ópticamente activos es el que posee la fórmula general $[M(AA)_2X_2]$. Es importante observar que el isómero trans de este sistema posee un plano de simetría y no puede ser resuelto en dos isómeros ópticamente activos. Por lo tanto, la estructura cis de este compuesto queda fehacientemente demostrada si se demuestra que es ópticamente activo. Esta técnica para comprobar una estructura ha sido utilizada con frecuencia, por ejemplo en el caso de los isómeros cis y trans de los nuevos complejos



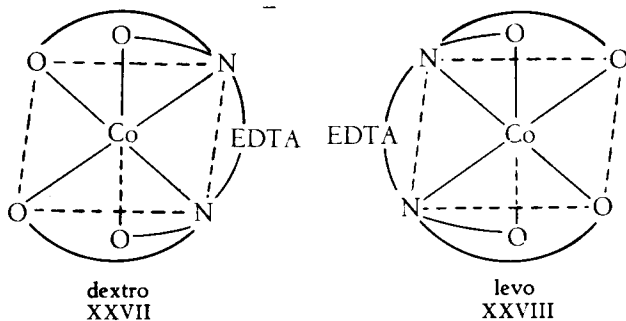
dichlorobis(etilendiamina) rodio(III), XXII, XXIII y XXIV. Uno de los isómeros del $[Co(en)_2(NH_3)_2Cl_2]^+$ puede existir en dos formas cuyas imágenes

especulares no son iguales. Los compuestos, cuya estructura es la dada por XXV y XXVI, fueron obtenidos y empleados para demostrar la estructura cis-cis de este complejo.



Se conocen muchos ejemplos de complejos de este tipo derivados del platino(IV).

La presencia de grupos ligantes multidentados en los complejos metálicos también pueden dar lugar a la isomería óptica. Uno de los muchos casos de esta clase es el *d* y *l* [Co(EDTA)]⁻, XXVII y XXVIII.

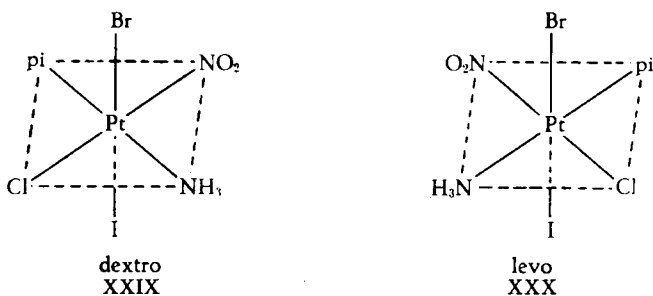


En ninguno de los ejemplos anteriores se debe la actividad óptica a la presencia de seis grupos ligantes diferentes alrededor del átomo central. Si un complejo contiene seis grupos ligantes diferentes, el átomo central está coordinado en forma asimétrica; cada uno de sus quince isómeros geométricos debiera poderse resolver en isómeros ópticos. Así, para una de las formas del [Pt(pi)(NH₃)(NO₂)(Cl)(Br)(I)], se tienen los isómeros ópticos XXIX y XXX.

Sin embargo no ha sido lograda la resolución de un complejo de esta clase.

Finalmente, 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. El hecho de que un isómero pueda desviar el plano de la luz polarizada a la derecha (dextro) para cierto valor de su longitud de onda, pero hacia la izquierda para otro valor se observa claramente en la Figura 3-3. El isómero cuya estructura es la imagen especular da una curva que es también la imagen especular. Estas curvas, que representan la rotación óptica en función de la longitud de onda de la luz, se denominan *curvas de dispersión rotatoria*. La configuración absoluta del (+)_{Na} — [Co(en)₃]³⁺ fue determinada mediante estudios de difracción de rayos X. Usando los valores obtenidos como valores patrón ha sido posible asignar estructuras absolutas a otros complejos, por comparación de sus curvas de dispersión rotatoria.

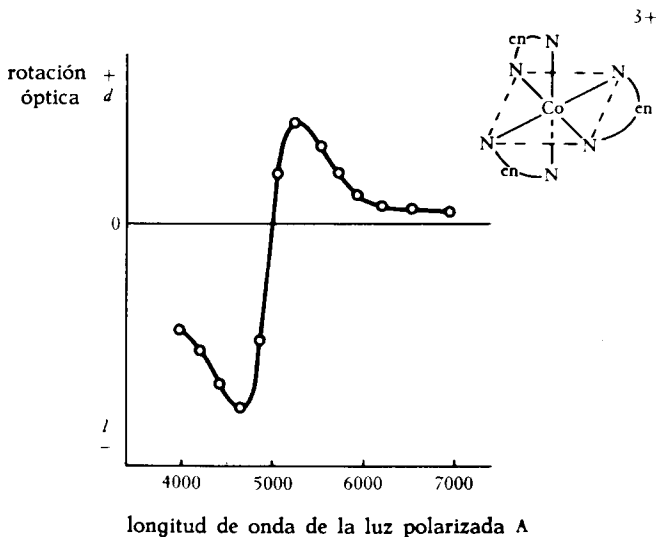


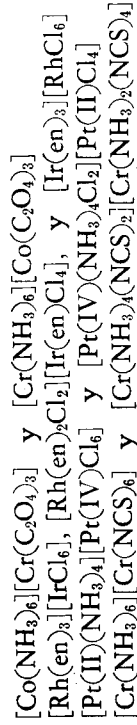
Figura 3-3 Curvas de dispersión rotatoria y estructuras de los isómeros ópticos del [Co(en)₃]³⁺.

3-5 OTROS TIPOS DE ISOMERÍA

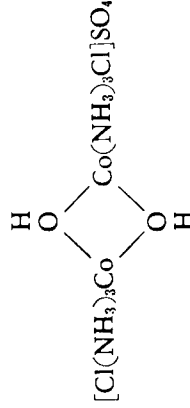
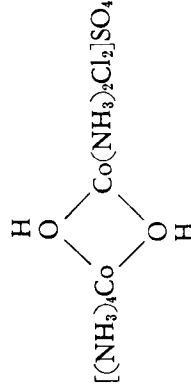
Además de la isomería óptica y geométrica, se conocen otros varios tipos de isomería en los compuestos de coordinación. A menudo, representan un caso único relacionado con este tipo de compuesto. Indicaremos ejemplos específicos para cada caso. En general, no se requiere discutir cada caso porque la naturaleza de la isomería es suficientemente obvia a partir del ejemplo.

Isomería de coordinación

Los compuestos que contienen a la vez complejos catiónicos y aniónicos son capaces de formar isómeros de coordinación, siempre que sean posibles dos combinaciones diferentes entre $[MA_n][M'X_m]$ y $[M'A_m][MX_n]$, incluyendo los extremos. A continuación se reproducen algunos ejemplos



Un tipo especial de isomería de coordinación es el que se debe a la diversa situación de los grupos ligantes en un complejo con puentes. A veces se denomina *isomería de posición de coordinación*. Un ejemplo específico está constituido por los isómeros

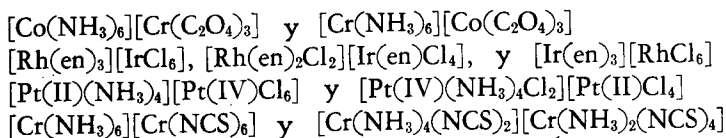


3-5 OTROS TIPOS DE ISOMERÍA

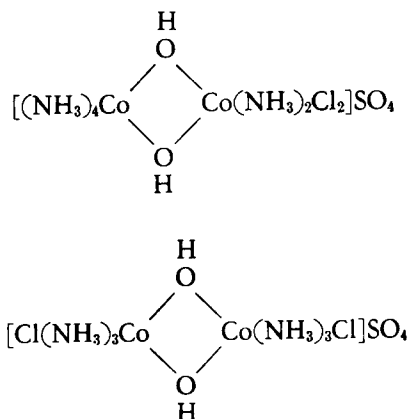
Además de la isomería óptica y geométrica, se conocen otros varios tipos de isomería en los compuestos de coordinación. A menudo, representan un caso único relacionado con este tipo de compuesto. Indicaremos ejemplos específicos para cada caso. En general, no se requiere discutir cada caso porque la naturaleza de la isomería es suficientemente obvia a partir del ejemplo.

Isomería de coordinación

Los compuestos que contienen a la vez complejos catiónicos y aniónicos son capaces de formar isómeros de coordinación, siempre que sean posibles dos combinaciones diferentes entre $[MA_n][M'X_m]$ y $[M'A_m][MX_n]$, incluyendo los extremos. A continuación se reproducen algunos ejemplos

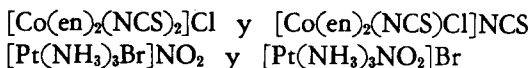


Un tipo especial de isomería de coordinación es el que se debe a la diversa situación de los grupos ligantes en un complejo con puentes. A veces se denomina *isomería de posición de coordinación*. Un ejemplo específico está constituido por los isómeros

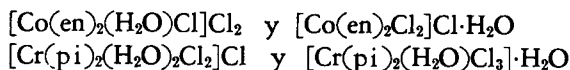


Isomería de ionización

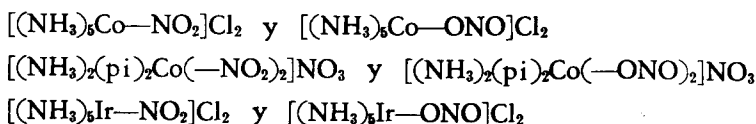
Esta denominación se emplea para describir isómeros que producen iones diferentes cuando se hallan en solución. El $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^+]\text{SO}_4^-$ de color púrpura y el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ rojo, constituyen un ejemplo clásico. El primero da iones sulfato y el segundo iones bromuro. Dos conjuntos de los muchos ejemplos de isómeros de este tipo son



Los isómeros que resultan de reemplazar un grupo coordinado por agua de hidratación son muy similares a estos. Este tipo de isomería se denomina a veces *isomería de hidratación*. El ejemplo mejor conocido está constituido por el trío de compuestos $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que contienen seis, cinco y cuatro grupos de agua coordinados, respectivamente. Estos isómeros difieren muy marcadamente en propiedades físicas y químicas. Otros isómeros del mismo tipo son

*Isomería de enlace*

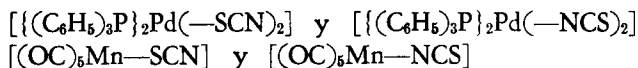
Siempre que un grupo ligante monodentado pueda coordinarse a través de dos átomos diferentes resultan isómeros de este tipo. La unión entre el metal y el grupo ligante se hace a través de cierto átomo en un isómero y a través de otro átomo en el otro isómero. Se sabe desde hace muchos años, que el ion nitrito en los complejos del cobalto(III) puede estar unido por el nitrógeno, $\text{Co}-\text{NO}_2$ (nitro) o a través del oxígeno, $\text{Co}-\text{ONO}$ (nitrito). Los nitritos complejos del cobalto(III) son inestables y se reordenan para dar los nitrocomplejos, más estables. Estudios recientes han demostrado que es posible obtener isómeros de enlace, similares a estos, en los complejos de $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Ir}(\text{III})$ y $\text{Pt}(\text{IV})$. Algunos ejemplos de este tipo de isomería son



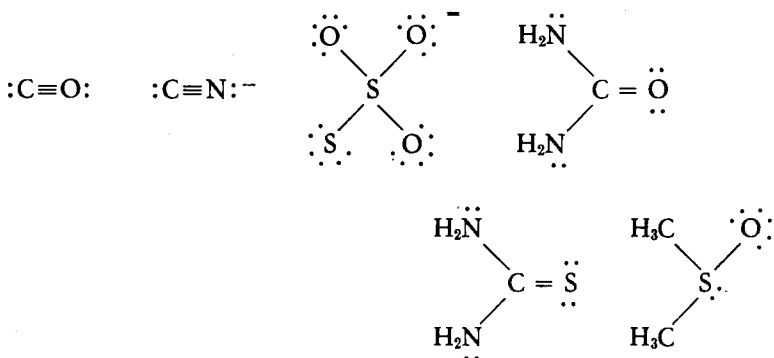
Todos los grupos ligantes, a excepción del NO_2^- , se escriben a la izquierda del

metal para que destaque cómo está ligado el ion nitrito al metal.

Potencialmente, hay muchos otros grupos ligantes capaces de producir este tipo de isomería de enlace. Desde el punto de vista teórico, todo lo que se requiere es que el grupo ligante posea dos átomos diferentes que tengan cada uno un par de electrones no apareados. Así, el ion tiocianato $:N::C:\ddot{S}:^-$ puede unirse al metal a través del nitrógeno, $M-NCS$ o a través del azufre, $M-SCN$. Se conocen ambos tipos de enlace pero en cada sistema particular sólo suele encontrarse uno u otro. Los elementos de transición del periodo cuarto se unen generalmente a través del nitrógeno, mientras los elementos de transición de los periodos seis y siete (en particular los metales del grupo del platino) se unen a través del azufre. Muy recientemente ha sido posible preparar los siguientes isómeros de enlace de este tipo:



Otros grupos ligantes que debieran ser capaces de formar isómeros de enlace son:



En los carbonilos metálicos y en los complejos cianurados el enlace es siempre del metal con el carbono.

PROBLEMAS

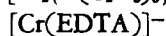
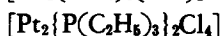
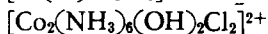
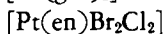
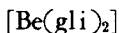
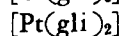
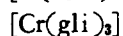
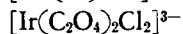
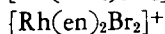
1. Determine la geometría de los iones siguientes:

$[Co(CN)_6]^{2-}$ (diamagnético); $[NiF_6]^{4-}$ (con dos electrones no);

$[CrF_6]^{4-}$ (cuatro electrones no apareados); $[AuCl_4]^-$ (diamagnético);

$[FeCl_4]^-$ (cinco electrones no apareados); $[NiF_6]^{2-}$ (diamagnético);

2. Represente todos los isómeros posibles de cada uno de los siguientes compuestos:



3. (a) Se sabe que el complejo $[\text{M}(\text{AB})_2]$ es ópticamente activo. ¿Qué indica esta circunstancia con respecto a su estructura? (b) Se sabe que un complejo del tipo $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$ es ópticamente activo. ¿Qué conclusión puede extraerse respecto a la estructura de este complejo?

BIBLIOGRAFÍA

Consúltense también la bibliografía indicada al final del Capítulo I.

A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3.^a ed., Oxford, Fair Lawn, N. J. 1962.

J. C. Bailar, Jr. "The numbers and structures of isomers of hexavalent complexes" *J. Chem. Ed.*, 34, 334 (1957).

4

Preparación y reacciones de los compuestos de coordinación

La preparación de compuestos ha sido siempre uno de los aspectos más importantes de la química. La investigación en la industria química está orientada en gran parte hacia la síntesis de materiales nuevos y útiles. Los químicos están muy interesados en preparar compuestos nuevos porque constituye una forma excelente de aumentar los conocimientos de química. En el Capítulo I se explicó cómo la síntesis de los primeros compuestos de coordinación llevó al desarrollo de conceptos y teorías que actualmente tienen un valor considerable. La reciente preparación del XeF_4 constituye otro ejemplo que demuestra cómo una síntesis puede llevar a un tremendo esfuerzo en la investigación química, tanto sintética como teórica.

En este capítulo es conveniente dividir a los compuestos de coordinación de los metales en dos grupos (1) *Complejos de Werner* y (2) *carbonilos metálicos y compuestos organometálicos*. Esta clasificación sitúa a todos los complejos que no contienen una unión metal-carbono y a todos los complejos cianurados en el grupo 1. Estos complejos de Werner son los que se encuentran frecuentemente durante el análisis cualitativo de iones metálicos. El grupo 2 incluye a los compuestos que contienen por lo menos un enlace metal-carbono. Los compuestos del grupo 1 poseen normalmente propiedades salinas, por el contrario los miembros del grupo 2 son generalmente materiales moleculares covalentes. Generalmente son solubles en disolventes no polares y poseen puntos de fusión y de ebullición relativamente bajos. En esta clase se incluyen los carbonilos metálicos y otros sistemas que contienen enlaces metal-carbono.

por ejemplo $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ y $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Para la preparación de los complejos metálicos se puede emplear varios métodos experimentales diferentes, pero relacionados entre sí. Algunos de estos métodos se describen más adelante y se ilustran mediante ejemplos específicos. El método a elegir en un caso particular, depende del sistema en cuestión; por otra parte no todos los métodos son aplicables para la síntesis de un compuesto determinado. Encontrar una reacción que produzca el compuesto deseado con buen rendimiento representa sólo el comienzo. El paso siguiente consiste en encontrar la manera de aislar el compuesto de la mezcla en que se forma. Para los compuestos del grupo 1 generalmente se trata de algún tipo de cristalización. Existen diversas técnicas pero, entre las más comúnmente usadas se encuentran las siguientes:

1. Se evapora el solvente y se enfría la mezcla de reacción más concentrada en un baño de hielo y sal. Frecuentemente se puede ayudar a inducir la cristalización añadiendo un cristal del compuesto deseado, operación que se denomina sembrado, y raspando el interior del vaso debajo de la superficie del líquido.

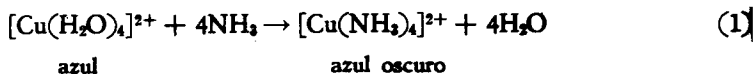
2. Se agrega lentamente un segundo disolvente, miscible con el que se empleó para la mezcla de reacción, pero incapaz de disolver el compuesto que se prepara. Para lograr la precipitación del producto de esta mezcla de disolventes en la cual es insoluble, es posible que sea preciso utilizar las técnicas de enfriar, sembrar y raspar mencionadas anteriormente.

3. Si el complejo deseado es un catión, puede ser aislado añadiendo un anión apropiado para formar una sal insoluble. Para precipitar un complejo aniónico se puede agregar en cambio un catión apropiado.

Los compuestos del grupo 2 pueden aislarse a veces empleando estas mismas técnicas, pero además se los puede separar y purificarse por destilación, sublimación y mediante procesos cromatográficos.

4-1 REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN DISOLUCIÓN ACUOSA

El método más frecuentemente empleado para la síntesis de complejos metálicos es el de las reacciones de sustitución en disolución acuosa. Este método consiste en la reacción entre una sal de un metal en disolución acuosa y un agente coordinador. El complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, por ejemplo, se prepara fácilmente por la reacción entre una disolución acuosa de CuSO_4 y exceso de NH_3 (1). El cambio de color de azul claro a azul oscuro indica que a tempera-



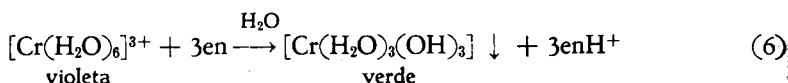
azul

azul oscuro

4-2 REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN DISOLVENTES NO ACUOSOS

Hasta muy recientemente no habían sido empleadas extensamente las reacciones en disolventes no acuosos para la preparación de complejos metálicos. Dos de las razones más importantes que justifican la necesidad de emplear a veces disolventes no acuosos son (1) que el ion metálico posee una gran afinidad por el agua o (2) que el grupo ligante es insoluble en agua. Los iones Al(III), Fe(III) y Cr(III) constituyen ejemplos de iones comunes que poseen una gran afinidad por el agua y forman por lo tanto enlaces metal-oxígeno sumamente fuertes. Si a las disoluciones acuosas de estos iones metálicos se añaden grupos ligantes alcalinos suele formarse un hidróxido gelatinoso en lugar del complejo con los grupos ligantes que se añaden. Los enlaces metal-oxígeno han permanecido inalterados, pero se han roto los enlaces oxígeno-hidrógeno; los iones metálicos hidratados se comportan como ácidos protonicos.

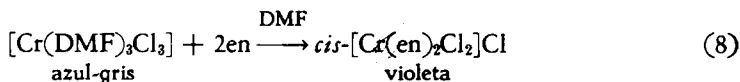
La reacción entre una sal de cromo(III) y etilendiamina en disolución acuosa se representa por la ecuación (6). Si se empleara una sal de cromo an-



hidra y un disolvente no acuoso, la reacción procedería sin dificultad para dar el complejo $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ (7). A pesar de que se conocen numerosos complejos

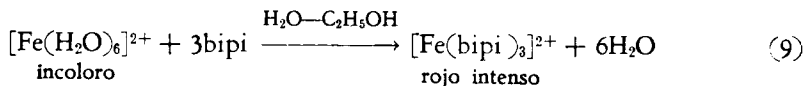


ammincromo(III), prácticamente ninguno de ellos se prepara por reacción directa en disolución acuosa. Un disolvente que en estos últimos tiempos ha sido empleado muy frecuentemente es la dimetilformamida (DMF), $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$. Usando este disolvente fue posible preparar con buen rendimiento el *cis*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ por reacción directa (8).



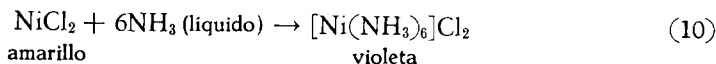
En ciertos casos es preciso emplear un disolvente no acuoso porque el grupo ligante es insoluble en agua. Frecuentemente es suficiente con disolver el grupo ligante en un disolvente que sea miscible con agua y agregar esta disolución a una disolución concentrada del ion metálico. Los complejos metálicos con *bipi* y *fen* se preparan en esta forma. Así, el complejo $[\text{Fe}(\text{bipi})_3]\text{Cl}_2$ (9)

se forma fácilmente agregando una disolución alcohólica de bipi a una solución acuosa de FeCl_2 .



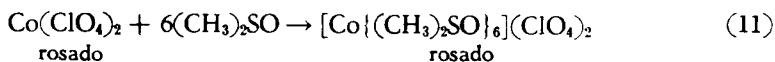
4-3 REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN AUSENCIA DE DISOLVENTES

Se pueden preparar complejos metálicos por reacción directa entre una sal anhidra y un grupo ligante líquido. En muchos casos la presencia de un gran exceso del grupo ligante líquido sirve de disolvente para la mezcla de reacción. Un método aplicable para la síntesis de aminas metálicas consiste en añadir la sal del metal a amoníaco líquido y evaporar luego a sequedad. La evaporación se realiza fácilmente a la temperatura ambiente, porque el amoníaco hierve a -33°C . El residuo seco obtenido, está formado esencialmente por ammina metálica al estado puro. El complejo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ puede prepararse por ejemplo, mediante la reacción (10). Muy frecuentemente este no es el método



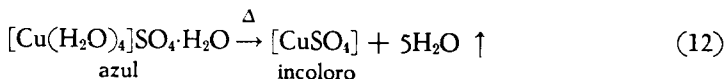
de elección porque una disolución acuosa de amoníaco, es de uso más conveniente y en general conduce al mismo resultado. Sin embargo, en algunos casos, como por ejemplo en la preparación del $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ resulta necesario emplear amoníaco líquido para evitar la formación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [véase (6)].

Uno de los métodos empleados para la preparación de $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ o $[\text{Pt}(\text{en})_3]\text{Cl}_4$ consiste en la reacción directa entre etilendiamina y PtCl_2 o PtCl_4 respectivamente. La técnica consiste en agregar lentamente las sales sólidas de platino a la etilendiamina líquida. Durante esta reacción se produce un vigoroso desprendimiento de calor, como se observa siempre que un ácido fuerte se mezcla con una base fuerte. Recordemos (Sección 2-1) que, de acuerdo a la definición de ácidos y bases de Lewis, la formación de compuestos de coordinación representa una reacción ácido-base. En este caso particular los iones platino representan el ácido y la etilendiamina es la base. Recientemente se han preparado y caracterizado numerosos complejos dimetilsulfóxido metálicos. Uno de los métodos de preparación empleados fue la reacción directa, sin añadir disolvente alguno, (11)



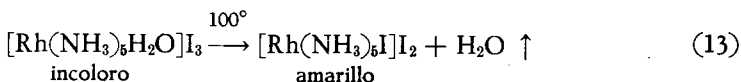
4-4 DISOCIACIÓN TÉRMICA DE COMPLEJOS SÓLIDOS

La disociación térmica equivale a una reacción de sustitución en estado sólido. A cierta temperatura elevada, se pierden grupos ligantes volátiles, que son reemplazados en la esfera de coordinación por los aniones del complejo. Un ejemplo familiar, que quizás raramente se considera desde este punto de vista, es la pérdida de agua que sufre el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al ser calentado. Se produce la reacción (12) que produce el sulfato anhidro casi blanco a partir

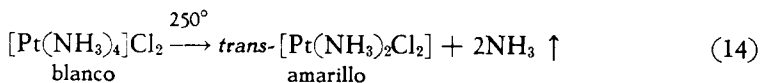


del hidrato azul. El cambio de color se produce al ser reemplazados los grupos ligantes agua por los iones sulfato. El ion cobre(II) hidratado absorbe luz correspondiente a las proximidades del extremo infrarrojo del espectro visible y a esto se debe su color azul. Como la separación por campo cristalino debido a los iones sulfato es menor que la producida por el agua, los iones cobre(II) rodeados de iones sulfato absorben luz de longitud de onda mayor. La absorción del sulfato de cobre anhidro se produce por ello en el infrarrojo y la sal resulta incolora. La reacción descrita en la página 25 para explicar el mecanismo de las tintas invisibles, constituye otro ejemplo de reacción al estado sólido.

Los complejos acuoamminmetálicos pueden perder frecuentemente el agua coordinada a temperaturas elevadas. Este método resulta a veces conveniente para preparar compuestos halógenoamminmetálicos (13).

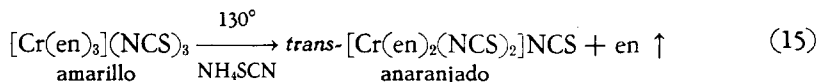


Del mismo modo que los acuo complejos sólidos pueden perder agua, las amminas metálicas pueden perder a veces amoniaco y aminas. Este procedimiento se emplea para preparar complejos acidoamminmetálicos.¹ Es este un método general para la síntesis de compuestos del tipo *trans*- $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$. Como se describe en la Sección 4-8, esta reacción produce el isómero *trans*. El ejemplo más común está constituido por la preparación del *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ por descomposición térmica con desprendimiento de amoniaco (14). La reacción



¹ Al nombrar grupos ligantes aniónicos se emplea el término general ácido. En forma similar, el empleo del término ammina con referencia a una clase general de compuestos no indica específicamente amoniaco, sino que incluye igualmente otras aminas. Así, $[\text{Co}(\text{NH}_4)_4\text{Br}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ y $[\text{Pt}(\text{pi})_2(\text{NO}_2)_2]$ constituyen ejemplos de acidoammin-complejos.

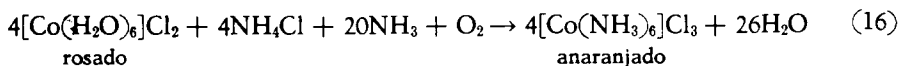
correspondiente al sistema análogo que contiene piridina, se produce a una temperatura aproximadamente cien grados menor. El mejor método para la síntesis del *trans*-[Cr(en)₂(NCS)₂]NCS es la liberación de etilendiamina del [Cr(en)₃](NCS)₃ sólido (15). Esta reacción da mejores resultados si los pro-



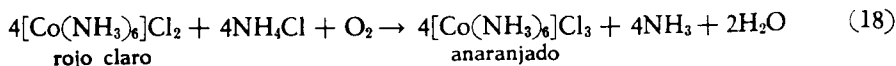
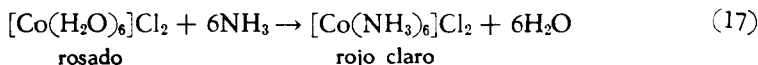
ductos de partida contienen una pequeña cantidad de tiocianato de amonio. Estas reacciones térmicas no conducen necesariamente a un isómero *trans*. Así por ejemplo, si se calienta [Cr(en)₃]Cl₃ a 210°C, el producto que se obtiene es *cis*-[Cr(en)₂Cl₂]Cl. Hasta ahora no ha podido ser aclarado por qué ciertas sales en el sistema derivado del cromo producen por disociación térmica uno de los isómeros geométricos preferentemente.

4-5 REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

La preparación de muchos complejos metálicos implica frecuentemente una reacción de oxidación-reducción. Así por ej. el producto de partida empleado en la preparación de centenares de complejos de cobalto(III) ha sido casi siempre alguna sal de cobalto(II). Esto ocurre porque el estado de oxidación común del cobalto en sus sales simples es 2. El estado de oxidación 3 resulta la forma estable solamente cuando el cobalto está coordinado a ciertos grupos ligantes (Sección 5-2). Además resulta conveniente partir de sales de cobalto(II) porque en los complejos del cobalto(II) las reacciones de sustitución se producen con gran rapidez, mientras que las reacciones de los complejos del cobalto(III) son muy lentas (Sección 6-4). La preparación de complejos del Co(III), supone una reacción rápida entre cobalto(II) y el grupo ligante para formar un complejo de cobalto(II) que es oxidado al correspondiente complejo de cobalto(III). Se supone por ejemplo que la reacción (16) se produce



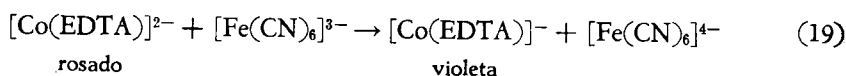
formándose primeramente [Co(NH₃)₆]²⁺ (17) que posteriormente se oxida (18)



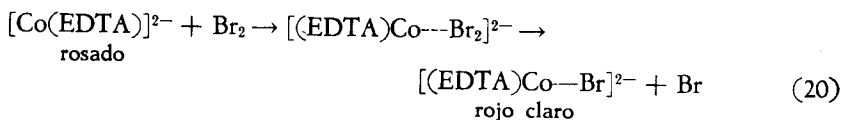
En la síntesis de complejos de cobalto(III) se emplea generalmente el aire

como oxidante, pero pueden usarse otros agentes oxidantes. A pesar de que existen muchos oxidantes capaces de oxidar el Co(II) a Co(III) en presencia de grupos ligantes adecuados, existen sólo unos pocos cuyo empleo resulta conveniente. Si se emplean oxidantes tales como permanganato de potasio o dicromato de potasio se introducen iones en la mezcla de reacción que luego no pueden separarse fácilmente del producto deseado. Los agentes oxidantes tales como el oxígeno y el agua oxigenada no introducen iones metálicos extraños en la mezcla de reacción. Otro tipo de agente oxidante que resulta apropiado es el PbO₂ porque su producto de reducción es insoluble y puede eliminarse por filtración. El PbO₂ se reduce a Pb²⁺ y puede eliminarse como PbCl₂ insoluble. En forma similar, el SeO₂ produce Se insoluble.

Es interesante observar que a veces el producto de la reacción depende de la naturaleza del agente oxidante empleado. El [Co(EDTA)]⁻ se prepara por ejemplo por oxidación de [Co(EDTA)]²⁻ con [Fe(CN)₆]³⁻. Si se emplea el Br₂ como agente oxidante, el producto de la reacción resulta [Co(EDTA)Br]²⁻. La diferencia se debe a que la primera reacción procede por la transferencia de un electrón del agente reductor al agente oxidante (19). Se supone



que la segunda reacción se produce por ataque directo del bromo al cobalto y una transferencia de átomos de bromo (20). Una discusión más completa de

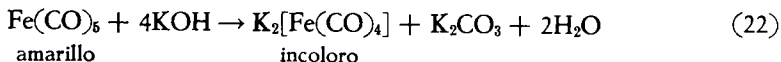


las reacciones de oxidación-reducción de complejos metálicos se encuentra en la Sección 6-8.

La preparación de complejos de iones metálicos por reducción a un estado de oxidación menor, es menos frecuente que la preparación de complejos por oxidación del ion metálico central. Una razón es que frecuentemente, los compuestos resultantes son tan sensibles a la oxidación que se deben manejar en una atmósfera inerte, libre de oxígeno y de humedad. Por esta razón el método no ha sido extensamente aplicado. Sin embargo, mediante precauciones especiales es posible preparar muchos complejos interesantes en los cuales el ion metálico central se encuentra en un estado de oxidación excepcionalmente bajo. Para estos fines han sido muy útiles las reducciones efectuadas en amoníaco líquido, como ilustra la reacción (21). En este compuesto, el estado de oxidación



del níquel es cero. El compuesto se oxida fácilmente al aire y reduce agua con la liberación de hidrógeno. En unos pocos casos ha sido realmente posible reducir al ion metálico central a un estado de oxidación negativo. En el $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ que se prepara mediante la reacción (22), el estado de oxidación



del hierro es 2—. La sal es estable en solución acuosa alcalina, pero es muy sensible a la oxidación por el aire. Otro ejemplo de un complejo que contiene un ion metálico en un estado de oxidación negativo está constituido por el $[\text{V}(\text{bipi})_3]^-$, que se prepara por reducción del $[\text{V}(\text{bipi})_3]^{3+}$. Es interesante hacer notar que en todos estos casos de estados de oxidación excepcionalmente bajos, el número atómico efectivo (Sección 2-2) del ion metálico es el mismo que el del gas raro siguiente.

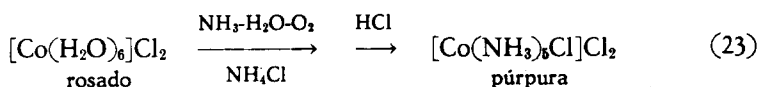
4-6 CATÁLISIS

En los sistemas que reaccionan lentamente, se requiere con frecuencia el uso de temperaturas elevadas y mucho tiempo de reacción para preparar los compuestos de coordinación buscados. Como alternativa, se puede emplear un catalizador para aumentar la velocidad de reacción. Los métodos catalíticos han sido empleados con éxito en la preparación de complejos metálicos en algunos casos. Recordemos que existen dos tipos de catálisis: la *catálisis heterogénea* se produce si el catalizador está en una fase diferente que los reactivos; la *catálisis homogénea* se produce cuando catalizador y reactivos están en la misma fase. A continuación se ofrecen ejemplos del empleo de catálisis heterogénea y homogénea en la síntesis de complejos metálicos.

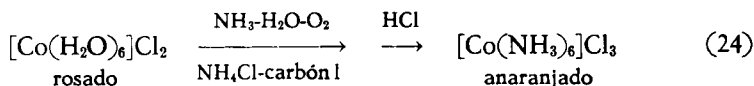
La preparación del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ constituye el ejemplo más conocido de catálisis heterogénea en sistemas de esta clase. Actualmente se sabe que las reacciones de los complejos del cobalto(III) son catalizadas por ciertas superficies sólidas, como carbón decolorante. Por ejemplo, una disolución acuosa de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ puede ser hervida durante horas sin ningún cambio apreciable en su color amarillo-anaranjado; esto significa que la reacción no se produce en forma apreciable. El mismo tratamiento en presencia de carbón decolorante produce prontamente una solución roja debido a la presencia de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$. El calentamiento prolongado da por resultado la destrucción

total del complejo y la precipitación de hidróxido de cobalto(II).

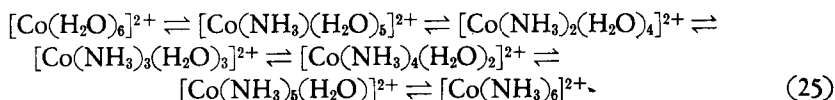
La rápida descomposición del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en agua que contenga carbón decolorante hace pensar que el compuesto se formará rápidamente en un sistema que contenga carbón y un exceso de amoníaco. En realidad, la oxidación por aire de una disolución de cloruro de cobalto(II), exceso de amoníaco y cloruro de amonio, seguida por acidificación con ácido clorhídrico, produce fundamentalmente $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (23). En las mismas condiciones, pero en



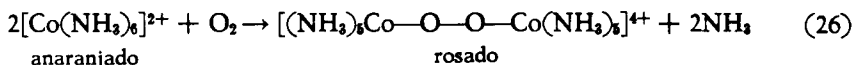
presencia de carbón el producto es casi exclusivamente $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (24)



Las sales de cobalto(II) en equilibrio con exceso de amoníaco (25) dan primero el complejo de hexammincobalto(II).

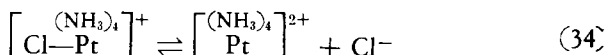
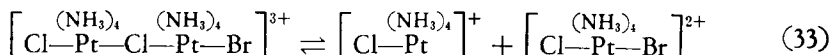
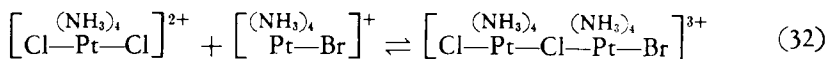
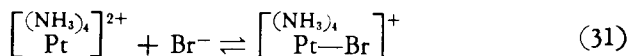


Como el catalizador no puede modificar la posición del equilibrio Co(II) -amoníaco, se trata de saber por qué el producto de la oxidación (23), en ausencia de carbón, no es la hexammina. Se puede intentar una explicación basada en los puntos de vista actuales sobre el mecanismo de estas reacciones. Apparentemente, uno de los procesos que han de producirse durante la oxidación de un complejo metálico requiere la formación de un producto intermedio activado que contiene puentes a través de los cuales son conducidos los electrones (Sección 6-8). La oxidación del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ parece proceder por un intermedio de esa naturaleza. Se supone que una molécula de oxígeno se adiciona a dos de los grupos catiónicos reactivos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, formando una especie química derivada del Co(III) con un puente peroxo (26) en la cual el oxígeno proporciona el puente.



Se conocen complejos con puentes de este tipo. Una vez formado el peroxo-complejo, es necesario que reaccione con amoníaco para formar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. También puede admitirse como alternativa que el producto pueda

Se supone que en estos sistemas la catálisis por platino(II) procede por un mecanismo que consiste en la formación de un complejo activado con puentes y una reacción redox con dos electrones. Un proceso de esta naturaleza se representa por el esquema de reacción (31) a (34). En la reacción (31) el



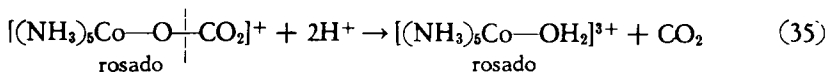
catalizador $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ se asocia débilmente con el Br^- , que se encuentra presente en gran exceso. Recordemos que en la Sección 3-1 se mencionó la existencia de pruebas en favor de la posibilidad de la coordinación de un quinto y otro sexto grupo por encima y por debajo del plano del cuadrángulo, en un complejo plano tetracoordinado.

La ecuación (32) representa la formación de un complejo con puente entre platino(II) y platino(IV). La transferencia de dos electrones del platino(II) al platino(IV) a través del puente formado por átomos de cloro da por resultado la transformación del platino(II) original en platino(IV). Como la nueva especie química derivada del platino(IV) contiene el ion bromuro, la reacción da *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]^{2+}$. El lector puede repetir este proceso y convencerse que un procedimiento similar puede llevar a la formación del *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]^{2+}$. También debe observarse que el catalizador $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es regenerado en las reacciones (33) y (34). Este mecanismo exige el canje del platino entre las especies con Pt(II) y Pt(IV), cuya posibilidad ha sido demostrada mediante el empleo de platino radiactivo como elemento trazador.

4-7 REACCIONES DE SUSTITUCIÓN SIN RUPTURA DEL ENLACE METAL-GRUPO LIGANTE

Se ha encontrado que algunos complejos metálicos se forman sin la ruptura del enlace del metal con el grupo ligante. En la preparación de las sales de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ a partir del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$, se desprende CO_2 que es producido por ruptura de un enlace carbono-oxígeno, quedando intacto el enlace metal-oxígeno (35). Esto se logró demostrar produciendo la reacción en

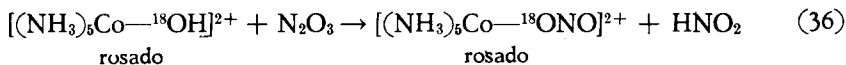
agua con oxígeno marcado con ^{18}O . Ambos productos contenían oxígeno con



una distribución isotópica normal. Este resultado indica claramente que el agua, que constituye el disolvente, no entrega oxígeno a los productos, cuyo oxígeno, por lo tanto, debe provenir de los reactivos. Una evidencia simple, pero no concluyente, de la conservación de los enlaces Co—O está dada por el hecho de que la reacción se completa rápidamente después de acidificar el compuesto con grupos carbonato. Como se sabe que las reacciones que incluyen la ruptura de un enlace Co—O son lentas en muchos compuestos, la reacción rápida que se produce en este caso indica que interviene un mecanismo diferente.

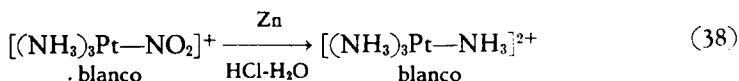
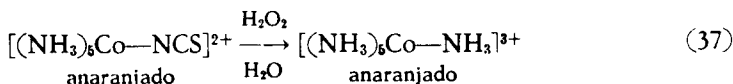
Se cree que las reacciones semejantes a (35) son bastante generales y han sido empleadas para preparar acuocomplejos a partir de los carbonatocomplejos correspondientes. Otros sistemas tales como $[(\text{NH}_3)_5\text{Co—OSO}_2]^+$ y $[(\text{NH}_3)_5\text{Co—ONO}]^{2+}$ pueden reaccionar en forma similar para producir $[(\text{NH}_3)_5\text{Co—OH}_2]^{3+}$ con liberación de SO_2 y NO , respectivamente.

También debe esperarse que ocurra la reacción (36), que es la inversa de este proceso. Esta reacción (36) ha sido estudiada con detalle y se sabe que

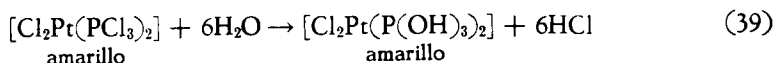


ocurre sin la ruptura del enlace Co—O . La mejor prueba para demostrarlo es la observación de que si se prepara $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{2+}$ marcado con ^{18}O , el producto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{18}\text{ONO}]^{2+}$ contiene un 99,4 por ciento del ^{18}O originalmente presente en el material de partida. Es razonable esperar un comportamiento similar en reacciones de los hidroxocomplejos con otros anhídridos ácidos, por ejemplo CO_2 y SO_2 . Ciertamente, el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$ se puede preparar por la reacción del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{2+}$ con CO_2 .

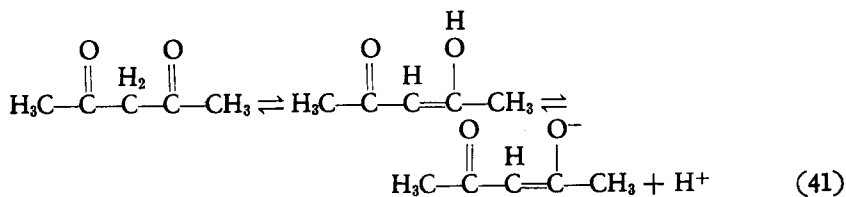
Existe toda una variedad de reacciones que tienen lugar sin la ruptura del enlace del metal con el grupo ligante. Se han utilizado reacciones de este tipo para convertir grupos ligantes que contienen nitrógeno en amoníaco. Los ejemplos que siguen, incluyen la oxidación del tiocianato (37) ligado a través del N y la reducción del nitrito ligado a través del N (38). Los grupos ligantes



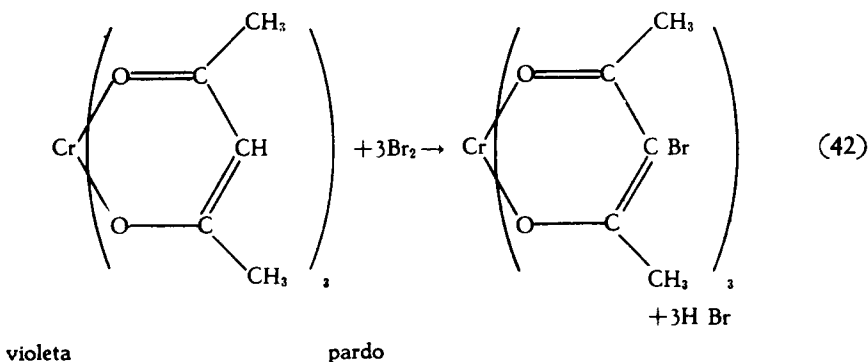
coordinados muestran frecuentemente sus propias reacciones características. La hidrólisis (39) y fluoruración (40) del PCl_3 , por ejemplo, puede realizarse aunque el PCl_3 mismo funciona como grupo ligante.



Un tipo de reacción que actualmente reviste un interés considerable es el que consiste en la adición o sustitución sobre moléculas orgánicas coordinadas a iones metálicos. La acetilacetona (acac) (41), forma compuestos quelados a iones metálicos. Los complejos $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$



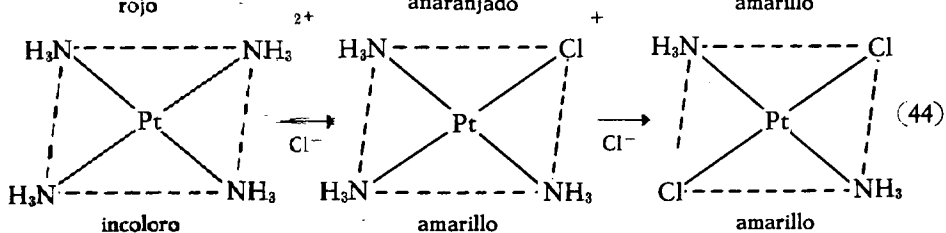
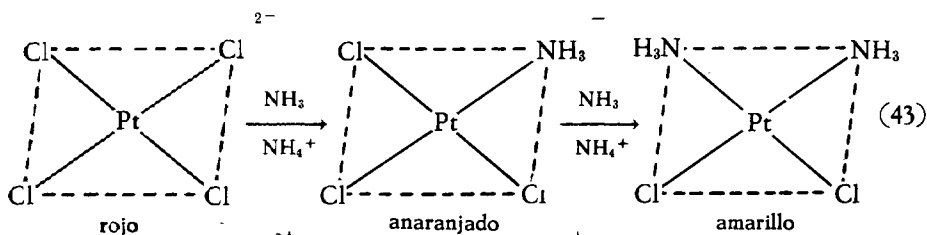
y $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ son ambos estables (el equilibrio $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{acac} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{acac})_3]$ está muy desplazado hacia la derecha). Además son cinéticamente inertes (el canje de acac: $[\text{M}(\text{acac})_3] + \text{acac}^* \rightleftharpoons [\text{M}(\text{acac})_2(\text{acac})^*]$ es lento). El complejo $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ reacciona rápidamente con bromo en ácido acético glacial para dar un derivado quelado del cromo en el cual ha sido reemplazado un hidrógeno en cada anillo de acetilacetona por un átomo de bromo (42).



Se han preparado iodo y nitro compuestos similares y también derivados semejantes de otros metales.

4-8 EFECTO TRANS

La preparación de compuestos cuadrangulares planos de platino(II) ha sido sistematizada por investigadores rusos, quienes observaron que ciertos grupos ligantes poseen la propiedad de facilitar la sustitución de los grupos situados enfrente a ellos (en posición *trans*) en el plano que contiene el cuadrángulo. Se dice de los grupos ligantes que labilizan al grupo en posición *trans* con respecto a ellos que ejercen una fuerte influencia orientadora *trans* (efecto *trans*). La preparación de los complejos isómeros diclorodiamminplatino(II) (43), (44) constituye un ejemplo clásico. En las secuencias (43) y (44) se observa que siempre que sea posible se reemplaza un grupo opuesto a Cl^-



antes que un grupo situado en posición *trans* con respecto a NH_3 . Sobre esta base se dice que el Cl^- tiene mayor efecto *trans* que el NH_3 .

Una vez que los grupos ligantes han sido clasificados con respecto a su capacidad para orientar a *trans* es posible emplear esta información para la síntesis de algunos compuestos específicos. Los tres isómeros del $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{NH}_3(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ pueden ser preparados mediante las reacciones indicadas en la Figura 4-1. El éxito del procedimiento depende del siguiente orden del efecto *trans*: $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 \sim \text{CH}_3\text{NH}_2$. Sin embargo, esta información sobre el efecto *trans* no es suficiente para permitir la formulación de una secuencia de reacciones, porque es preciso considerar además la estabilidad de los diversos enlaces del platino con los grupos ligantes. El efecto *trans* podrá explicar los pasos (a), (c) y (f) de la síntesis, pero la relativa facilidad con que puede reemplazarse un cloruro coordinado a platino(II) explica los pasos (b) (d) y (e).

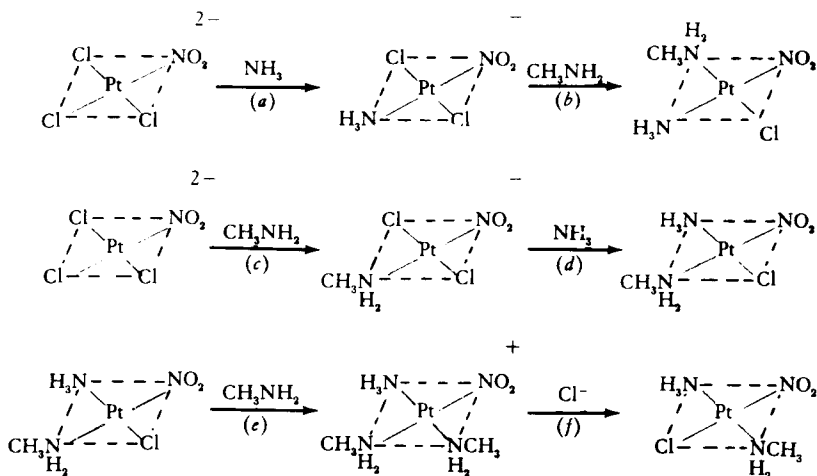
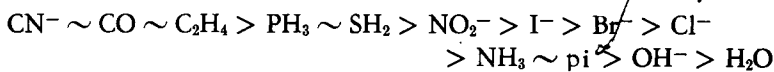


Figura 4-1 Preparación de los tres isómeros del $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}]$.

Numerosas investigaciones han demostrado que el efecto *trans* de los grupos ligantes decrece en el orden:



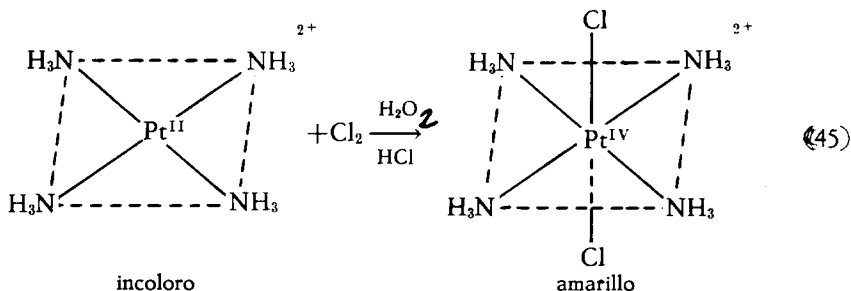
Esta información se emplea actualmente para proyectar la preparación de compuestos de platino(II) y para predecir su comportamiento cinético. También se ha demostrado que el fenómeno del efecto *trans* tiene una importancia mucho menor en los complejos de otros metales.

4-9 SÍNTESIS DE ISÓMEROS CIS-TRANS

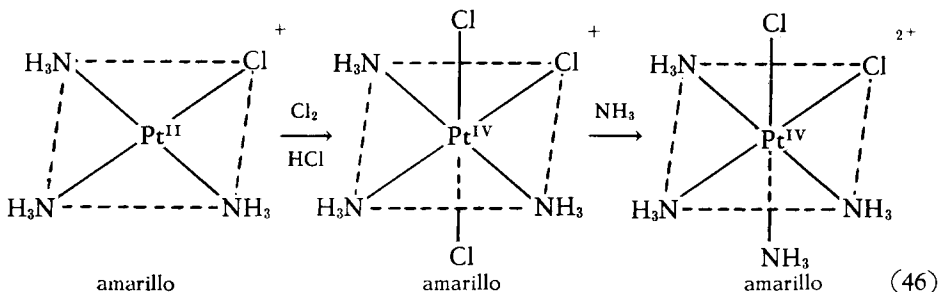
Existen dos métodos de preparación de isómeros *cis-trans*: uno de ellos consiste en la preparación de una mezcla de isómeros (que luego deben ser separados) y el otro consiste en una síntesis estereoespecífica que produce un solo compuesto final. Este segundo proceso ha sido empleado con mucho éxito para la síntesis de los isómeros de los complejos de platino(II) aprovechando el efecto *trans* (Sección 4-8). Las reacciones de los complejos del cobalto(III) producen frecuentemente una mezcla de isómeros *cis-trans* que luego deben ser separados.

Los isómeros *trans* de los complejos del platino(IV) pueden prepararse fácilmente, mientras que las formas *cis* son mucho más difíciles de obtener.

La oxidación de los complejos cuadrangulares planos del platino(II) conduce generalmente al correspondiente complejo octaédrico de platino (IV). La preparación del *trans*-[Pt(NH₃)₄Cl₂]²⁺ se logra de esta manera (45). Los agentes oxidantes como el Br₂ y el H₂O₂ conducen respectivamente al *trans* dibromo



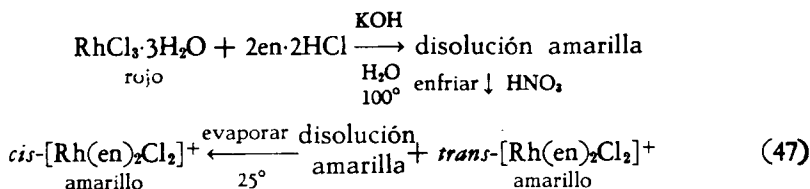
y al *trans* dihidroxocomplejo. La síntesis del *cis*-[Pt(NH₃)₄Cl₂]₂ requiere el procedimiento más tedioso representado por (46). A veces se reemplazan uno



o más grupos ligantes de un isómero particular por otros grupos para preparar compuestos nuevos con la estereoquímica deseada. Sin embargo, este método no es de confianza porque se sabe que en muchos casos la estereoquímica de los productos de partida no se mantiene durante la reacción.

Hemos discutido anteriormente la preparación de ciertos isómeros *cis* y *trans*: *cis*-[Cr(en)₂Cl₂]Cl en la página 87; *cis* y *trans*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] página 95; y *trans*-[Cr(en)₂(NCS)₂]NCS página 87. En todos estos casos el producto resultante es fundamentalmente el isómero indicado, pero las reacciones producen frecuentemente mezclas de isómeros. Estos pueden ser separados por cristalización fraccionada, cromatografía de intercambio iónico u otras técnicas físicas. Si se destila a reflujo una disolución de color rojo vino de RhCl·3H₂O y H₂NCH₂CH₂NH₂·2HCl(en·2HCl) y se agrega lentamente KOH, se obtiene una solución de color amarillo claro. Si se deja enfriar y a la mezcla de la reacción se le agrega HNO₃ se obtiene un producto cristalino de color amarillo

oro, que es $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$. Evaporando la solución resultante precipita el $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ más soluble, de color amarillo brillante, ecuación (47). Este ejemplo ilustra una reacción que produce una mezcla de isómeros que



pueden ser fácilmente separados debido a la diferencia existente entre sus solubilidades.

Se requieren métodos para la determinación de la estructura de los isómeros porque en muchos, si no en la mayor parte de los intentos para producir productos isómeros se obtiene una mezcla de isómeros o un solo isómero de esteoquímica desconocida. Se dispone de varios métodos químicos para la determinación de estructuras geométricas. Un método químico absoluto y elegante consiste en la resolución de los compuestos del tipo $cis\text{-}[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]^{n+}$ en isómeros ópticos (Sección 3-4). Otro método químico está basado en el hecho de que los grupos ligantes bidentados típicos pueden unir posiciones *cis* pero no *trans* en un complejo determinado. La reacción del ion oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) con los isómeros *cis* y *trans* del $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ilustra este método. En la Figura 4-2 se puede ver que el isómero *trans* forma un complejo que contiene dos iones oxalato, cada uno de los cuales actúa como si fuese monodentado.

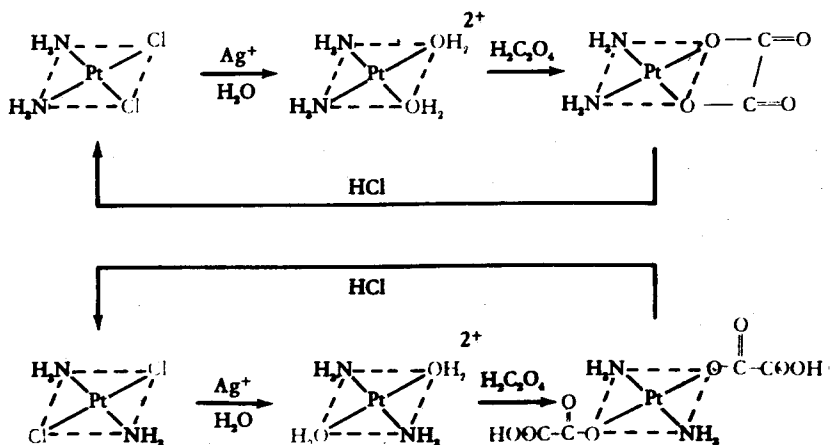
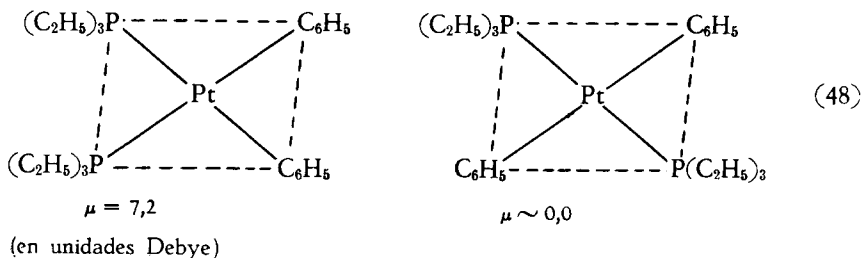


Figura 4-2 Reacción del ácido oxalico con *cis* y *trans* $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

El isómero *cis*, en cambio, forma un complejo que contiene un oxalato bidentado. Este método ha sido aplicado con mucho éxito a los complejos del platino(II).

Actualmente se obtienen conclusiones acerca de la estructura sobre la base de técnicas fisicoquímicas tales como la difracción de rayos X y espectroscopia. Se ha empleado también una técnica relativamente simple basada en la medición de momentos dipolares. Los momentos dipolares de isómeros *cis* y *trans* difieren frecuentemente en forma notable. Este parece ser especialmente el caso de algunos complejos cuadrangulares planos (48).



4-10 PREPARACIÓN DE COMPUESTOS ÓPTICAMENTE ACTIVOS

En los vegetales y animales se encuentran muchas moléculas orgánicas ópticamente activas que frecuentemente pueden ser aisladas de los mismos y obtenidas en estado puro. Cuando se preparan en el laboratorio compuestos que puedan tener actividad óptica, se obtienen prácticamente siempre mezclas en cantidades iguales (racémicas) de los dos isómeros ópticos y estas mezclas son ópticamente inactivas (Sección 3-4). En consecuencia, la etapa fundamental en la preparación de un compuesto ópticamente activo consiste en su separación de su isómero óptico. El racemato de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ se prepara fácilmente oxidando con aire una sal de cobalto(II) en un medio que contenga exceso de etilendiamina y cantidades catalíticas de carbón activado. Como los isómeros ópticos se parecen mucho, se requieren técnicas de separación especiales.

Las técnicas más comunes se basan en el principio de que cada uno de los isómeros ópticos reacciona en forma diferente con un tercer isómero óptico. La sutil diferencia estructural existente entre los isómeros ópticos tiene como consecuencia que uno de los isómeros resulte más fuertemente atraído por una tercer molécula asimétrica. La sal $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3][d\text{-tartrato}]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, por ejemplo, es menos soluble que la $l\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3](d\text{-tartrato})\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Esto indica que el $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ forma una red cristalina más estable con el $d\text{-tartrato}$ que la que resulta con $l\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Por lo tanto, si a una disolución concentrada que contenga $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ racémico se le añade una disolución que contenga aniones

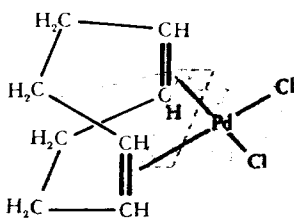
d-tartrato, precipitará $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^+$ (*d*-tartrato) $\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El $l\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ que dará en disolución y puede separarse añadiendo I^- que forma $l\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3\text{I}_3]$. Este producto estará contaminado con el $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ que no haya sido separado durante la precipitación con tartrato.

La precipitación preferente de uno de los miembros de un par de isómeros ópticos por otro compuesto ópticamente activo, constituye el método más importante para la resolución de isómeros ópticos. El inconveniente consiste en que sólo puede ser aplicado a los isómeros que puedan obtenerse como iones cargados, pues se les debe precipitar como sales.

La resolución de compuestos no iónicos es difícil, pero se conocen algunos métodos que permiten enriquecer la mezcla en uno de los isómeros ópticos con respecto a su enantiómero. En todos estos métodos se coloca un material como un azúcar ópticamente activo o cuarzo ópticamente activo en una columna (por ejemplo en una bureta) por la cual se pasa la disolución del compuesto que ha de ser separado (o un compuesto gaseoso directamente). Se ha encontrado que uno de los isómeros se adhiere más fuertemente al relleno ópticamente activo de la columna que el otro. El isómero menos fuertemente ligado pasa más rápidamente y aparece primero. El complejo $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ ha sido resuelto parcialmente pasando su disolución en benceno-heptano ($\text{C}_6\text{H}_6\text{—C}_7\text{H}_{16}$) por una columna rellena de *d*-lactosa, que es un azúcar que se encuentra en la Naturaleza.

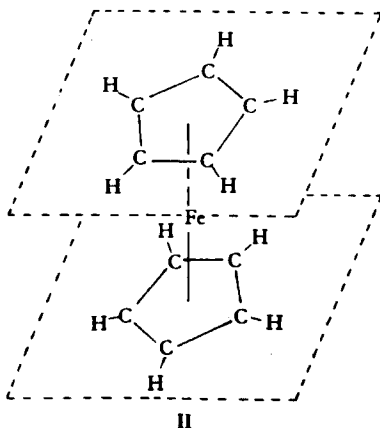
4-11 PREPARACIÓN DE CARBONILOS METÁLICOS Y DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

Desde hace muchos años se conocen compuestos que contienen enlaces entre un metal de transición y carbono. El colorante azul de Prusia, $(\text{Fe}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3)$ que contiene enlaces Fe—CN , fue quizás el primer ejemplo de compuesto de coordinación de esta clase. Alrededor de 1890, el químico francés Mond preparó los carbonilos metálicos $\text{Ni}(\text{CO})_4$ y $\text{Fe}(\text{CO})_5$. A pesar de que los estudios comenzaron en una época tan remota, la mayor parte del progreso realizado en este campo fue logrado después de 1950. Desde entonces se han sintetizado una gran variedad de compuestos que contienen enlaces entre un metal de transición y carbono. Entre estos se encuentran alquilderivados (por ejemplo $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$) y arilderivados (por ejemplo $[\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$) en los cuales existen enlaces metal-carbono (enlaces σ), también se han preparado derivados de las olefinas (I) en los cuales los enlaces pueden describirse suponiendo que se comparten electrones π de la olefina (que es una molécula orgánica que contiene dobles enlaces) con el metal, y los compuestos (II) cuya forma recuerda la estructura de un emparedado (compuestos sandwich) en los cuales un átomo metálico está situado entre dos compuestos orgánicos cíclicos



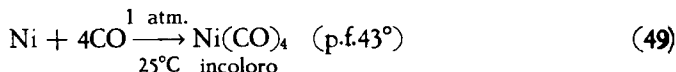
planos (o aproximadamente planos). En estos compuestos puede considerarse que el enlace se realiza al compartir electrones π de la molécula orgánica con orbitales d o híbridos pertenecientes al metal.

En los compuestos que contienen enlaces carbono-metal los átomos metálicos poseen frecuentemente estados de oxidación formales que resultan anormalmente bajos; en los carbonilos, por ejemplo, los metales son formalmente nulivalentes. Este hecho, unido a su naturaleza molecular, sugiere que los carbonilos podrán prepararse normalmente en un medio reductor y frecuentemente en disolventes no acuosos. Muchas de estas síntesis se realizan en diglina, $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2\text{O}]$, tetrahidrofurano, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})$ o éter dietílico, disolventes en los cuales son solubles tanto los reactivos como los productos de reacción y que son mucho más resistentes a la reducción que el agua.



Preparación de carbonilos metálicos

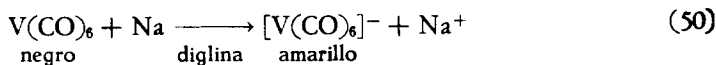
Mond preparó los carbonilos metálicos por reacción directa de monóxido de carbono gaseoso con metales finamente divididos. Los carbonilos de hierro, cobalto y níquel se pueden preparar en esta forma (49). La formación de



$\text{Ni}(\text{CO})_4$ procede rápidamente a temperatura ambiente y 1 atmósfera de CO. Para la preparación de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se requieren presiones y temperaturas más elevadas. El proceso Mond para la metalurgia del níquel y del cobalto separa estos metales mediante la formación de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a temperaturas y presiones moderadas y subsiguiente descomposición por calentamiento más enérgico para dar el metal y CO. Como en las mismas condiciones el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se forma sólo muy lentamente y es relativamente menos volátil, el cobalto queda separado al eliminarse el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gaseoso.

Se conoce una gran variedad de carbonilos metálicos. La regla de Sigwick sobre el número atómico efectivo (Sección 2-2) se puede aplicar con éxito para explicar su estequiometría. Los metales de transición con números atómicos pares deben formar carbonilos monómeros simples: $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Los miembros más pesados de las familias del hierro y del cromo forman también carbonilos monómeros cuya estequiometría coincide con la prevista.

Los metales de transición de números atómico impar no pueden alcanzar el número atómico efectivo de un gas raro en compuestos monómeros. Los carbonilos de estos elementos que han sido preparados contienen más de un átomo metálico y enlaces metal-metal que contribuyen en forma efectiva un electrón extra a cada metal: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. También se conocen otros carbonilos metálicos polinucleares. En la Figura 4-3 se representan las estructuras de algunos carbonilos metálicos. El $\text{V}(\text{CO})_6$, preparado en 1959, es un compuesto negro, paramagnético, que se descompone a 70° . Es el único carbonilo metálico monómero que no cumple la regla del número atómico efectivo. El compuesto se reduce fácilmente a $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ que posee 36 electrones alrededor del metal (50).



Corrientemente, los carbonilos metálicos se preparan por reducción de las sales metálicas en presencia de CO bajo presiones elevadas. Se han usado con éxito una gran variedad de agentes reductores. En la reacción (51), la reducción con sodio produce una sal sódica solvatada de $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ que luego es

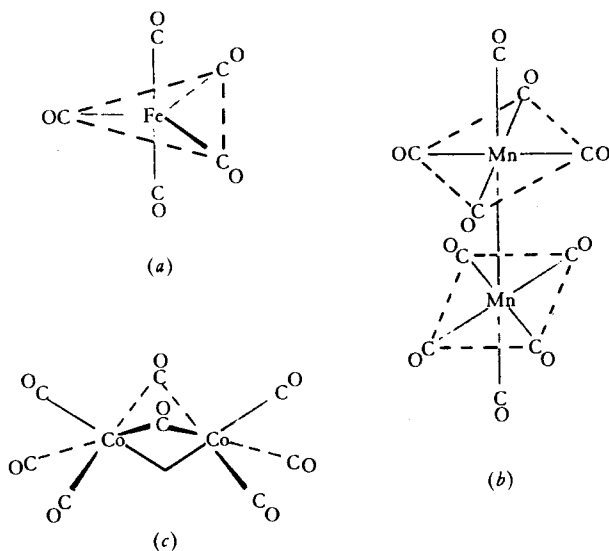
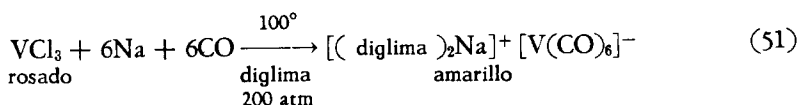
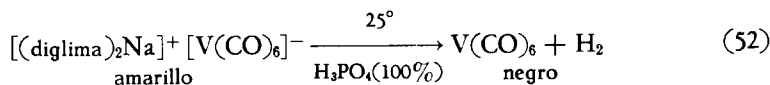


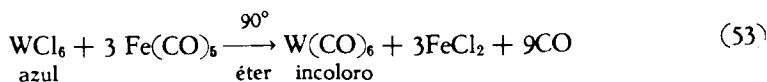
Figura 4-3 Estructuras de (a) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, (b) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, y (c) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



oxidada por H^+ a $\text{V}(\text{CO})_6$ (52).



Frecuentemente se emplean otros metales activos como el aluminio y también sales orgánicas de metales activos (por ejemplo $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$). En unos pocos casos se pueden preparar carbonilos metálicos por reducción con el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ que se sintetiza fácilmente (53). El monóxido de carbono mismo



es un excelente reductor y cumple en algunos casos esta función al mismo

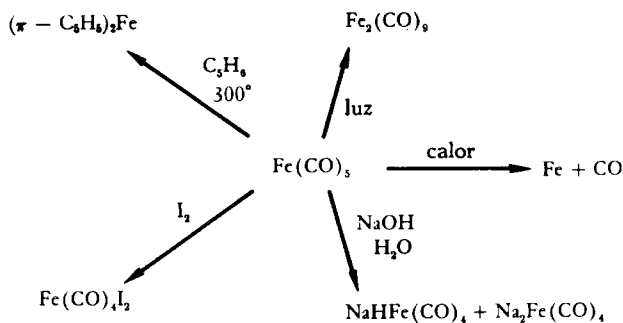
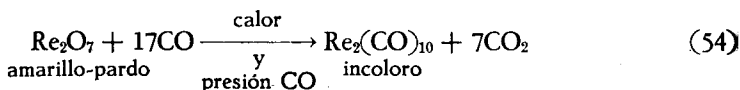


Figura 4-4 Reacciones del $Fe(CO)_5$, que ilustran las reacciones de los carbonilos metálicos.

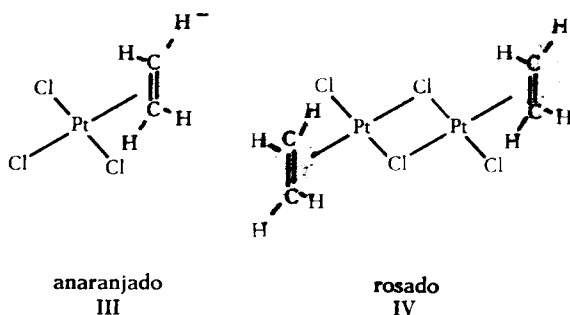
tiempo que la de grupo ligante (54).



Las reacciones de los carbonilos metálicos permiten obtener una gran variedad de compuestos. La Figura 4-4 ilustra algunas reacciones características de estos compuestos mediante las del $Fe(CO)_5$.

Preparación de compuestos olefinicos de metales de transición

Un farmacéutico danés, W. C. Zeise, encontró en 1827 que el etileno, C_2H_4 , reacciona con el $[PtCl_4]^{2-}$ en disolución diluida de HCl , para dar compuestos que contienen platino y etileno. Sólo recientemente ha sido posible



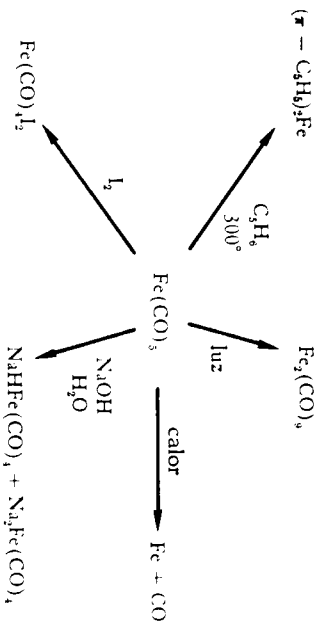


Figura 4-4 Reacciones del $Fe(CO)_5$ que ilustran las reacciones de los carbonilos metálicos.

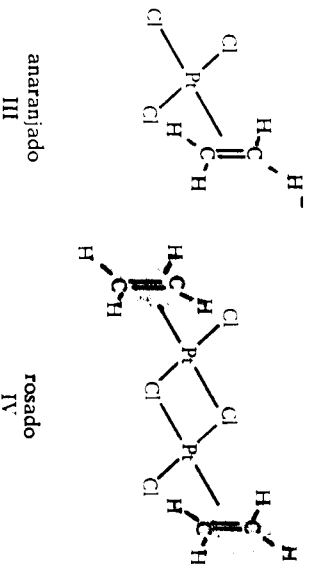
tiempo que la de grupo ligante (54).



Las reacciones de los carbonilos metálicos permiten obtener una gran variedad de compuestos. La Figura 4-4 ilustra algunas reacciones características de estos compuestos mediante las del $Fe(CO)_5$.

Preparación de compuestos olefinicos de metales de transición

Un farmacéutico danés, W. C. Zeise, encontró en 1827 que el etileno, C_2H_4 , reacciona con el $[PtCl_4]^{2-}$ en disolución diluida de HCl , para dar compuestos que contienen platino y etileno. Sólo recientemente ha sido posible



determinar con precisión la estructura de estos productos, III y IV. Los compuestos pueden describirse como cuadrangulares planos, los enlaces platino-etileno están dirigidos hacia el doble enlace, entre los dos carbonos.

El tratamiento de los complejos etileno-(y de otras olefinas) metálicos en la teoría de los orbitales moleculares describe el enlace como la superposición de un orbital metálico vacío con un orbital molecular π ocupado que está deslocalizado sobre toda la molécula de etileno. La posibilidad de formación de enlaces π entre los orbitales moleculares ocupados del metal, apropiadamente orientados, y orbitales antiligantes olefínicos vacíos, proporciona estabilidad adicional (Figura 4-5).

En los últimos años se ha preparado una gran variedad de compuestos olefínicos y otros relacionados con ellos. El más estable parece estar formado por moléculas que contienen dos dobles enlaces situados de forma tal que puedan formar enlaces con el mismo metal. El ciclooctodieno (55) constituye una molécula de este tipo. Los compuestos olefínicos se preparan normalmente por reacción directa de una olefina con una sal metálica o con un complejo.

Preparación de compuestos con estructura de emparedado (tipo sandwich)

Desde 1950 se ha preparado un gran número de compuestos de metales de transición que han sido comparados a un emparedado. El átomo metálico está entre dos moléculas orgánicas planas. Se ha empleado con éxito una serie de metales y moléculas orgánicas; los compuestos más estables contienen el

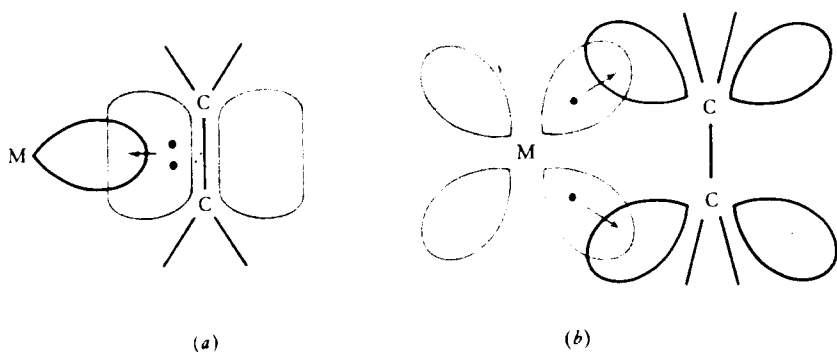
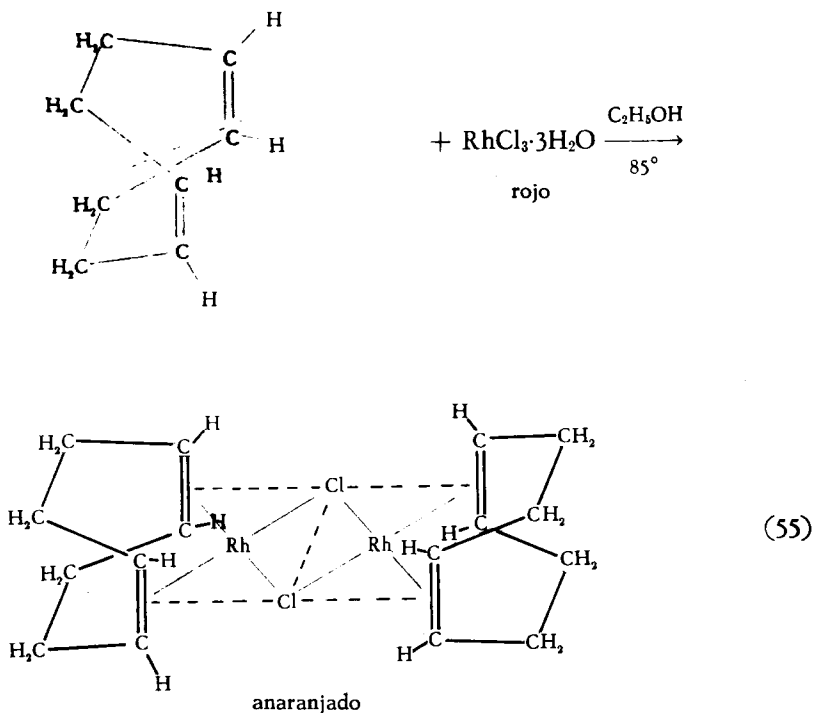
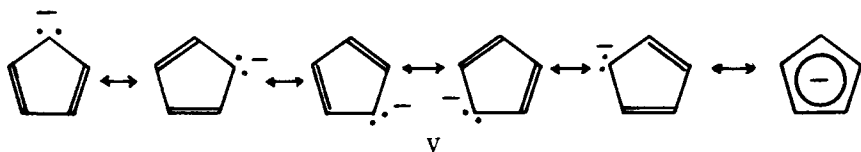


Figura 4-5 Representación de la unión en complejos metal-olefina. (a) unión en la cual el $OM\pi$ sobre la olefina se superpone con un orbital metálico; (b) la unión π en la cual el orbital π^* antiligante de la olefina se superpone con un orbital metálico d .



anión ciclopentadieno, C_5H_5^- , V.

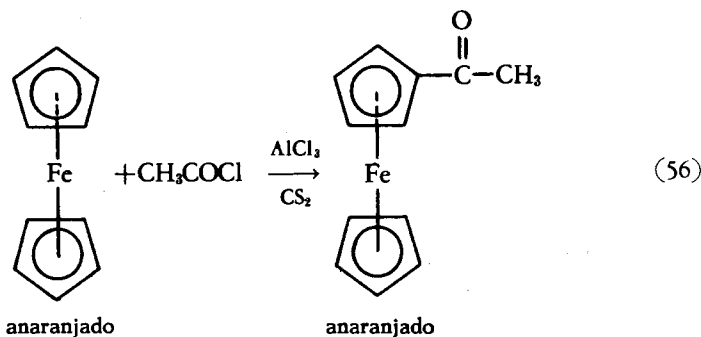


El primer compuesto que fue reconocido como perteneciente a este tipo fue el ferroceno [bis(π -ciclopentadienil)hierro(II)], II. Este es un compuesto cristalino de color anaranjado que hierve a 249°C sin descomposición y no es afectado por las disoluciones acuosas de NaOH ni por HCl concentrado. El compuesto es diamagnético y apolar. Sobre la base de estas propiedades físicas y químicas se propuso la estructura tipo emparedado II, que fue confirmada por difracción de rayos X.

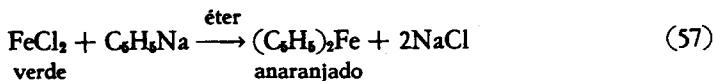
La regla de Sidgwick sobre los NAE ha sido de gran utilidad para la preparación de compuestos de este tipo, y también de los derivados olefinicos.

Se considera que el ion $C_5H_5^-$ puede ceder seis electrones, como lo es la molécula de benceno; el etileno puede dar dos electrones. Se producen frecuentemente compuestos estables, como por ejemplo $Fe(C_5H_5)_2$, $Mn(C_5H_5)(C_6H_6)$, $Cr(C_6H_6)_2$, cuando se combinan con el metal el número de ligantes necesarios para donar el número de electrones requerido para llegar al NAE de un gas raro.

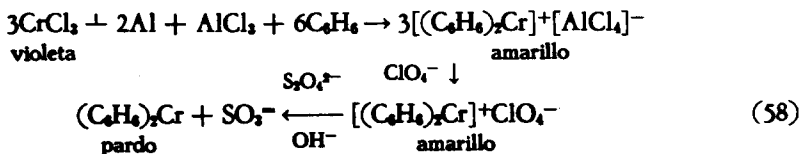
En la molécula de ferroceno el anión ciclopentadieno reacciona como una molécula orgánica aromática. Como el ferroceno es muy estable, ha sido posible realizar sobre el anillo las reacciones que caracterizan a un sistema aromático sin destruir los enlaces con el metal (56). Así se ha desarrollado ampliamente la química orgánica del ferroceno, con la correspondiente producción de derivados nuevos.



Los derivados del ciclopentadieno con estructura de emparedado se preparan frecuentemente por la reacción entre halogenuros metálicos y ciclopentadienuro sódico (57). El mejor método para preparar el dibencenocromo



$Cr(C_6H_6)_2$ es el representado por el esquema de reacciones (58). Se comienza por producir un compuesto intermedio de Cr(I) que luego es sometido a la

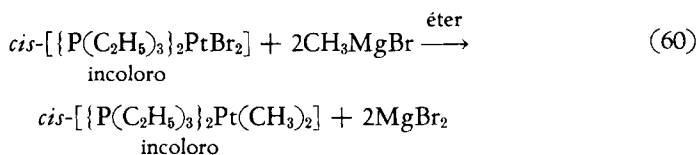
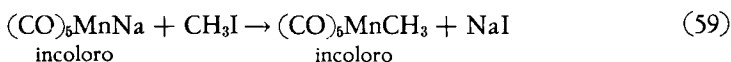


acción de un agente reductor enérgico como el ion ditionito ($S_2O_4^{2-}$). El dibencenocromo y otros derivados bencénicos de la misma estructura son considera-

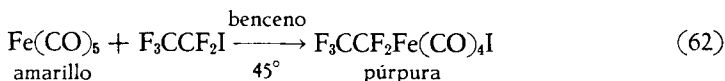
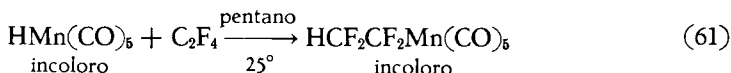
blemente menos estables que la mayor parte de los derivados del ciclopentadieno. Se oxidan y se descomponen en general mucho más fácilmente.

Preparación de compuestos con enlaces σ entre el metal de transición y el carbono

Hasta muy recientemente eran muy escasos los compuestos de metales de transición que tuviesen grupos alquilo o arilo unidos por enlaces σ . La presencia de grupos ligantes como CO, $C_5H_5^-$ o fosfinas en los compuestos de los metales de transición aumenta mucho la capacidad de estos metales para formar compuestos organometálicos con enlaces σ . Los enlaces σ entre metales de transición y el carbono se forman frecuentemente mediante una reacción de metatesis en la cual uno de los productos es el compuesto organometálico y el otro una sal simple (59), (60).



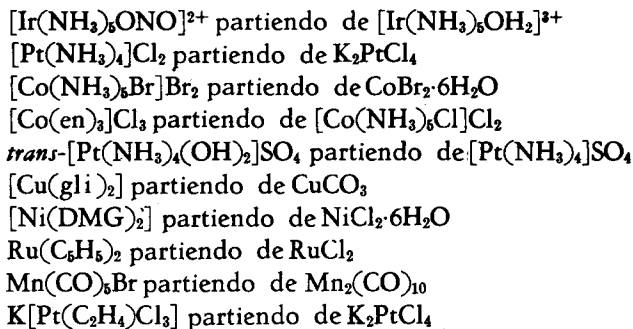
También se han preparado recientemente compuestos de metales de transición con derivados fluorados del carbono. Estos compuestos son en general más estables que los compuestos formados con los correspondientes hidrocarburos (61), (62).



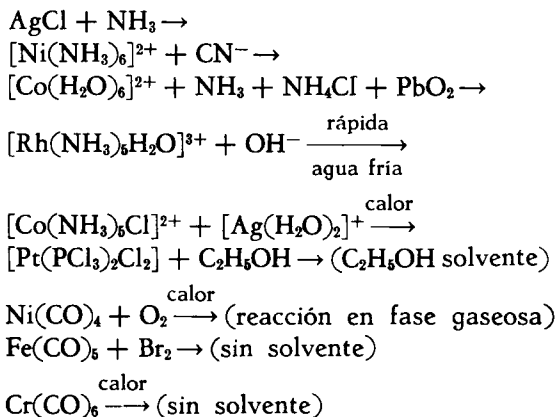
Aun cuando en este texto sólo es posible mencionar muy brevemente la química de los compuestos organometálicos con metales de transición, debemos mencionar que la investigación de estos sistemas reviste un enorme interés. Su importancia práctica se debe a que se supone que las reacciones de estos compuestos desempeñan un papel decisivo en la actividad catalítica de los metales de transición en un gran número de sistemas orgánicos.

PROBLEMAS

1. Escriba las ecuaciones completas e indique las condiciones experimentales aproximadas para preparar cada uno de los siguientes compuestos:



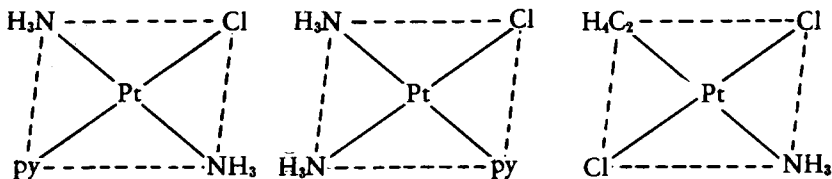
2. Complete y ajuste las siguientes ecuaciones que corresponden a reacciones que ocurren a temperatura ambiente y en disolución acuosa mientras no se indique otra cosa.



3. Identifique la especie química coloreada indicada con letras mayúsculas en el siguiente párrafo:

A una disolución acuosa rosada de (A) se le añadió exceso de amoníaco en ausencia de aire, obteniéndose una disolución azul pálido de (B). En presencia de aire, el color de esta disolución cambia lentamente llegando a ser rosado (C). Mediante adición de carbón a la solución (C) hirviendo se obtiene una disolución amarilla (D). Añadiendo un exceso de HCl a esta solución amarilla precipita un compuesto cristalino amarillo naranja (E).

4. (a) Haciendo uso del fenómeno del efecto trans en los complejos de platino (II), demuestre cómo pueden prepararse los siguientes complejos, partiendo del $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$. (b) Indique un método de preparación para cada uno de



todos los isómeros posibles del $[\text{Pt}(\text{pi})(\text{NH}_3)(\text{I})(\text{Cl})]$

BIBLIOGRAFÍA

Desde 1939, la preparación de compuestos inorgánicos se describe en *Inorganic Syntheses*.

En los siete volúmenes publicados hasta ahora se encuentran numerosos ejemplos de preparación de complejos metálicos, que se indican con todo detalle.

Inorganic Synthesis, McGraw-Hill, New York, 7 vols., 1939 a 1963.

H. F. Walton, *Inorganic Preparations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1948.

W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge, Nueva York, 1954.

W. L. Jolly, *Synthetic Inorganic Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1960.

G. G. Schlesinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing, Nueva York, 1962.

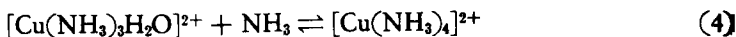
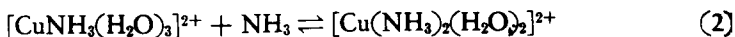
5

Estabilidad de los iones complejos

Para comprender la química de las disoluciones que contienen compuestos metálicos, debemos estudiar la naturaleza y estabilidad de los complejos que los iones metálicos pueden formar con el disolvente y con los grupos potencialmente ligantes que pueda haber en la disolución. Intensas investigaciones permitieron obtener una imagen más clara de los factores que contribuyen a la estabilidad de los complejos metálicos y proporcionaron información de gran utilidad. El lector recordará que en química analítica cualitativa es frecuente disolver un precipitado mediante un agente formador de complejos bien elegido. También se emplean en la industria fotográfica. El tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, se emplea como fijador porque disuelve al halogenuro de plata de la emulsión que cubre la película formando un complejo estable y soluble de tiosulfato de plata, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Otra aplicación interesante es la siguiente: para impedir que se corte el jabón con las agua duras se debe evitar la formación de sales metálicas insolubles de los jabones comunes. Para ello, se suele agregar al agua dura un agente complejante que forme con los iones metálicos nocivos como el Ca un complejo estable y soluble lo que impide la precipitación de las sales metálicas insolubles de los jabones.

Al agregar amoníaco a la disolución de una sal de cobre(II) se produce una reacción muy rápida en la que el agua coordinada al metal es reemplazada por amoníaco. El producto de esta reacción se representa generalmente por la fórmula $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, pero en realidad se forman varios compuestos cuyas cantidades relativas dependen de la concentración de los iones cobre(II) y del amoníaco (1) a (4). La Figura 5-1 representa el tanto por ciento de cada una de las especies químicas cobre (II) amoniacaes en función de la concentración

del amoníaco libre.



Del gráfico se desprende que el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es una especie química muy importante porque predomina en las disoluciones que contienen desde 0,01 a 5 M de amoníaco libre. Fuera de estos límites son más abundantes los otros aminocomplejos.

Desde un punto de vista estrictamente estadístico se debiera esperar que el número relativo de moléculas de agua y de amoníaco que rodean al Cu^{2+} fuese el mismo que el número relativo en la disolución. Si la disolución contuviese por ejemplo igual número de moléculas de NH_3 y de agua, la especie predominante debiera ser $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Sin embargo, no se observa esta distribución estadística de los grupos ligantes. Los iones metálicos tienen marcada preferencia por ciertos grupos ligantes. El ion cúprico, por ejemplo, prefiere coordinar NH_3 antes que H_2O . Sin embargo, las consideraciones estadísticas

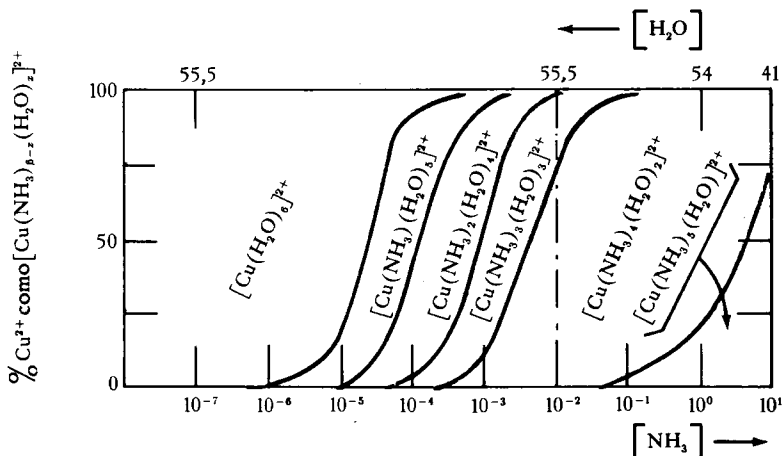


Figura 5-1 Representación del porcentaje de Cu^{2+} que se halla distribuido en diversos aminocomplejos en función de la concentración de amoníaco libre. (Por ej., si la concentración del NH_3 libre es de $1,0 \cdot 10^{-3}$ M, el Cu^{2+} está distribuido así: 65% como $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 30% como $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, 5% como $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$).

tienen importancia en el sentido de que un aumento de concentración del NH_3 favorece la formación de compuestos que contienen un mayor número de moléculas de NH_3 coordinadas.

En algunos casos, la preferencia de los metales por ciertos grupos ligantes se comprende fácilmente. Parece razonable que los iones metálicos positivos prefieran grupos ligantes aniónicos a grupos neutros o cargados positivamente. Sin embargo, los factores que determinan cuál es el grupo ligante que mejor coordina con un ion metálico dado son numerosos y complicados y no están todavía del todo aclarados. Algunos de estos factores se discutirán más adelante, en este mismo capítulo.

Las propiedades de los iones metálicos en disolución dependen de la naturaleza de los grupos ligantes que los rodean. Es imposible predecir, en base a cálculos estadísticos, el número y la naturaleza de estos grupos. El problema de establecer la composición de la esfera de coordinación de los iones metálicos en presencia de gran variedad de posibles grupos ligantes ha sido intensamente estudiado. Los resultados de estos estudios suelen expresarse mediante las constantes de estabilidad, que están estrechamente vinculadas a las conocidas expresiones (5), (6) que describen la ionización de ácidos y bases.¹ En general,,



$$K_{\text{ionización}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad (6)$$

un complejo puede definirse como una especie química formada por la asociación de otras dos, más simples, cada una de las cuales es capaz de existir independientemente. Es en tal sentido que un ácido resulta un complejo del «metal» H^+ y otra especie química, frecuentemente un anión. La *constante de ionización* es una especie de *constante de estabilidad* (en realidad de *inestabilidad*). La formulación y las aplicaciones de las constantes de estabilidad se estudian en la Sección 5-1.

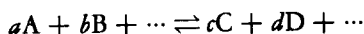
En el estudio del comportamiento de los compuestos de coordinación en disolución se supone generalmente que el disolvente es agua, pero debe tenerse presente que ciertos compuestos de coordinación se disuelven en disolventes no acuosos, que por ello son cada vez más utilizados. En disolventes no acuosos, las especies químicas disueltas se encuentran rodeadas por moléculas del disolvente, la reacción de formación del complejo consiste en este caso en la sustitución de moléculas de disolvente por otros grupos ligantes. En principio, el equilibrio en disolventes no acuosos puede estudiarse en forma análoga

¹ En (6), los corchetes indican concentraciones. El símbolo $[\text{A}^-]$ indica la concentración de A^- en moles por litro.

al de las disoluciones acuosas. La escasa solubilidad de las especies químicas iónicas en la mayor parte de los disolventes no acuosos, así como los problemas que surgen de la no disociación de sales (formación de pares de iones) en estos disolventes, han determinado que la mayor parte de los estudios de equilibrio fuera realizada en disoluciones acuosas. En este texto se considerarán específicamente las disoluciones acuosas, pero con ciertas modificaciones, el mismo tratamiento es aplicable a otros disolventes.

5-1 CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Si un sistema se encuentra en equilibrio a cierta temperatura, se sabe que el producto de las actividades de los productos de la reacción dividido por el



producto de las actividades de los reactivos es igual a una constante, dada por la ecuación (7), denominada γ , la *constante de equilibrio* para la reacción dada

$$K = \frac{a_C^c a_D^{d\dots}}{a_A^a a_B^{b\dots}} = \text{constante} \quad (7)$$

La *actividad* de la especie química A es igual al producto de su concentración multiplicada por un *coeficiente de actividad* γ_A .

$$a_A = [A]\gamma_A$$

En las disoluciones muy diluidas el coeficiente de actividad posee el valor uno de modo que en estas condiciones las concentraciones y las actividades son numéricamente iguales. Para las disoluciones más frecuentemente empleadas cuya concentración varía entre 0,01 y 5 M, los coeficientes de actividad son menores que la unidad y por lo tanto las actividades resultan menores que las concentraciones.

Este hecho suele interpretarse admitiendo que en presencia de otras partículas de la especie disuelta, una sustancia no puede actuar independientemente y su concentración efectiva o eficaz resulta menor que la real. En la discusiones que siguen se reemplazará frecuentemente la actividad por la concentración, pero es preciso tener presente que ello significa admitir que los coeficientes de actividad son iguales a la unidad y esto sólo se cumple cuantitativamente si la disolución es muy diluida.

La utilidad de las constantes de equilibrio se debe a que resumen una gran cantidad de información. La constante de equilibrio correspondiente a la reac-

ión (8), por ejemplo, fue medida en una disolución 0,128 *M* de HClO₄ y resultó

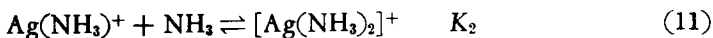


igual a 234. A partir de este valor es posible calcular la concentración de Fe³⁺, NCS⁻ o Fe(NCS)²⁺ en la disolución, si se conoce la concentración de las otras dos especies químicas.¹ Un problema de mayor utilidad consiste en calcular la concentración de las tres especies químicas en una disolución preparada a partir de una disolución 0,0100 *M* Fe²⁺ en HClO₄ 0,128 *M* agregando KCNS en cantidad suficiente para llevar la concentración del ion tiocianato libre y complejo a un valor total de 0,0100 *M*.²

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeNCS}^{2+}] &= 0,0100 \text{ M} \\ [\text{NCS}^-] + [\text{FeNCS}^{2+}] &= 0,0100 \text{ M} \\ [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeNCS}^{2+}] &= [\text{NCS}^-] + [\text{FeNCS}^{2+}] = 0,0100 \text{ M} \\ \therefore [\text{Fe}^{3+}] &= [\text{NCS}^-] \\ 234 &= \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]} = \frac{[0,0100 - [\text{Fe}^{3+}]]}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \\ 234[\text{Fe}^{3+}]^2 + [\text{Fe}^{3+}] - 0,0100 &= 0 \\ [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{-1,00 + \sqrt{(1,00)^2 - 4(234)(-0,0100)}}{2(234)} \\ &= 0,0047 \text{ M} \\ [\text{NCS}^-] &= 0,0047 \text{ M} \\ [\text{FeNCS}^{2+}] &= 0,0100 - 0,0047 = 0,0053 \text{ M}. \end{aligned}$$

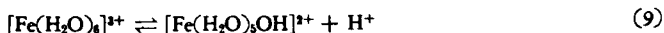
El resultado de estos cálculos sólo es aproximado, porque se ha despreciado la posibilidad de la formación de especies químicas como por ejemplo Fe(NCS)₂⁺. Si se conocen las constantes de equilibrio para las reacciones entre disoluciones de iones metálicos y posibles grupos ligantes es posible calcular la concentración de todas las especies químicas de la disolución.

Las reacciones que forman los complejos metálicos en disolución proceden en etapas sucesivas, de tal manera que se puede escribir una constante de equilibrio para cada paso (10), (11).



¹ Se emplean Fe³⁺ y FeNCS²⁺ en lugar de [Fe(H₂O)₆]³⁺ y [Fe(NCS)(H₂O)₅]²⁺. Debe tenerse en cuenta que en solución acuosa todos los iones están hidratados.

² Se agrega el ácido perclórico (HClO₄) para impedir la disociación ácida del ion Fe³⁺ hidratado (9).



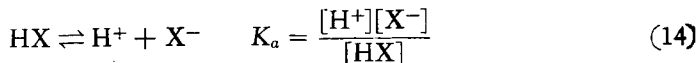
Muy frecuentemente se desconoce el número de moléculas de agua que integran la esfera de coordinación del metal en disolución acuosa, por lo cual generalmente se las omite. Además, nunca se incluyen en la constante de equilibrio las moléculas de agua que intervienen en la reacción. Como por convención la actividad del agua pura se define como igual a la unidad (a pesar de que su concentración es 55.6 M) resulta que en las disoluciones diluidas la actividad del agua es aproximadamente igual a uno.

Las constantes de equilibrio sucesivas K_1 (12) y K_2 (13) son

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad (12)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} \quad (13)$$

Estas constantes se denominan *constantes de estabilidad*, porque cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo a que se refiere al alcanzar el estado de equilibrio. La constante de disociación de un ácido es una *constante de inestabilidad* (14) porque describe la disociación del ácido



(complejo). En el caso de las constantes de estabilidad ocurre exactamente lo contrario, ya que miden la magnitud de la asociación. Para la descripción del comportamiento de los complejos metálicos en estado de equilibrio se emplean corrientemente las constantes de estabilidad.

También se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada β , la *constante de estabilidad total* (15). Como las K y las β describen el mismo

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (15)$$

sistema, debe existir una relación entre ellas, que está dada por la (16).

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} \\ &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = K_2 K_1 \end{aligned} \quad (16)$$

Se deduce de la (15) que $\beta_1 = K_1$ y de la (16) que $\beta_2 = K_1 K_2$. En general se tendrá que $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$.

El valor numérico de una constante de estabilidad permite conocer la concentración relativa de las especies químicas en estado de equilibrio. Si la constante de equilibrio es grande, la concentración del complejo es mucho mayor que las concentraciones de sus componentes. Si la constante de equilibrio de la reacción que describe su formación es grande, decimos que un complejo es estable. En el capítulo VI veremos que esto no implica que el complejo reaccione lentamente o que los grupos ligantes sean difícilmente reemplazados por otros grupos ligantes distintos del agua.

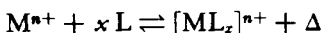
5-2 FACTORES QUE DETERMINAN LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS

El término «complejo estable» se define a partir de la constante de estabilidad de la reacción que describe su formación. En el lenguaje de la termodinámica la *constante de equilibrio* de una reacción mide la *cantidad de calor* puesta en libertad y la *variación de entropía* que tuvo lugar durante la reacción. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de *entropía* que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. La Tabla 5-1 presenta en forma resumida los efectos del calor de reacción y de las variaciones de entropía sobre la estabilidad de los productos de reacción. Consideremos ahora separadamente la influencia de los calores de reacción y de las entropías de las reacciones de formación de complejos sobre la estabilidad de los complejos formados.

La estabilidad relativa de muchos complejos se puede explicar a base de un simple modelo electrostático. Este modelo permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabemos que las partículas

TABLA 5-1

Factores que aumentan la estabilidad de un complejo $[ML_x]^{n+}$ y factores que aumentan el valor de β .



$$\beta_x = \frac{[ML_x^{n+}]}{[M^{n+}][L]^x}$$

(a) Un aumento en el valor de Δ , el calor desprendido durante la reacción.

(b) Un aumento de la cantidad de desorden producido durante la reacción que significa un aumento de entropía durante la misma.

electrizadas con cargas de diferente signo se atraen, pero se repelen si el signo de las cargas es el mismo. Sabemos además que estas atracciones y repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia.

Teniendo en cuenta estos antecedentes cabe esperar que los complejos más estables serán los que se encuentran formados por iones de signo opuesto. Cuanto mayor sea su carga y menor su radio tanto mayor debiera ser la estabilidad del complejo que resulta. Los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Desde este punto de vista, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico. El aumento de la estabilidad de los hidróxidos complejos con la carga del ion metálico constituye un buen ejemplo.¹ La estabilidad de los complejos de iones metálicos de igual carga

$$K_{\text{LiOH}} = 2 \quad K_{\text{MgOH}^+} = 10^2 \quad K_{\text{YOH}^{2+}} = 10^7 \quad K_{\text{TbOH}^{3+}} = 10^{10}$$

debiera aumentar a medida que el radio iónico disminuye. Las constantes de estabilidad de MOH^+ para los metales alcalinotérreos ilustran este comporta

$$K_{\text{BeOH}^+} = 10^7 \quad K_{\text{MgOH}^+} = 120 \quad K_{\text{CaOH}^+} = 30 \quad K_{\text{BaOH}^+} = 4$$

miento. Se desprende de estos valores que las constantes de estabilidad del YOH^{2+} y BeOH^+ son aproximadamente iguales. Es decir, un catión muy pequeño, dotado de dos cargas, puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga.

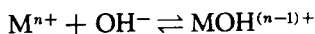
Un criterio muy conveniente para estimar la capacidad para formar complejos de un ion metálico es el dado por la relación entre la carga y el radio. La Tabla 5-2 muestra los resultados que se obtienen al comparar la estabilidad de hidróxidos complejos en función de la relación de la carga al radio. De esta tabla puede deducirse que la carga es algo más importante que el radio iónico, no obstante es frecuente obtener buenos resultados aplicando este criterio.

La estabilidad de los complejos de spin alto de los iones M^{2+} desde el Mn^{2+} hasta el Zn^{2+} con un grupo ligante dado varía frecuentemente de acuerdo al siguiente orden: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (véase Figura 5-2). Este orden, que se llama a veces *orden natural de estabilidad*, está aproximadamente de acuerdo con el criterio de la relación de la carga al radio. En efecto, los radios se encuentran en el siguiente orden $\text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$. La variación del tamaño del catión y el orden de estabilidad pueden explicarse mediante el concepto de energía de

¹ Las constantes de estabilidad cuyos valores se indican, representan constantes de actividad a 25° C, salvo indicación en contra. En general se da solamente una cifra significativa por la falta de coincidencia entre los valores propuestos por diversos autores.

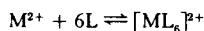
TABLA 5-2

Efecto de la carga y del radio del catión sobre la estabilidad de los hidróxidos ($\text{MOH}^{(n-1)+}$)
Complejos de diversos cationes



M^{n+}	Radio iónico	Carga radio	$K_{\text{MOH}^{(n-1)+}}$
Li^+	0,60	1,7	2
Ca^{2+}	0,99	2,0	3×10^4
Ni^{2+}	0,69	2,9	3×10^8
Y^{3+}	0,93	3,2	1×10^7
Th^{4+}	1,02	4,0	1×10^{10}
Al^{3+}	0,50	6,0	1×10^9
Be^{2+}	0,31	6,5	1×10^7

estabilización por campo cristalino correspondiente a estos complejos (Sección 2-5). Los complejos de spin alto de estos seis metales son octaédricos con la sola excepción de los del Cu^{2+} que son, como hemos visto, octaedros con distorsión tetragonal. En un campo cristalino octaédrico los electrones de los tres



$$K = \frac{[\text{ML}_6^{2+}]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}]^6}$$

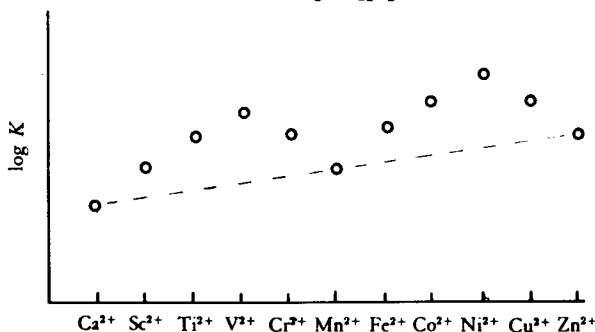


Figura 5-2 Variación del logaritmo de las constantes de estabilidad para una serie de complejos $[\text{ML}_6]^{2+}$, de acuerdo a la teoría del campo cristalino. Si no se tiene en cuenta esta teoría, los valores deberían variar en forma regular de acuerdo a la curva rayada. Los valores experimentales poseen en efecto los dos máximos representados por los círculos.

orbitales dt_{2g} poseen menor energía que los electrones de los dos orbitales de_g (Figura 2-8). La energía de los orbitales t_{2g} está $0.4 \Delta_o$ por debajo de la de los hipotéticos cinco orbitales d degenerados que se postularon antes de la separación producida por el campo cristalino. La energía de los orbitales e_g está $0.6 \Delta_o$ por encima. Si se coloca un electrón en uno de los orbitales t_{2g} en vez de colocarlo en uno de los cinco orbitales d degenerados, la magnitud de la estabilización que se obtiene es de $0.4 \Delta_o$. Puede decirse que el sistema ha ahorrado una energía igual a $0.4 \Delta_o$ debido a la separación producida por el campo cristalino, o que la energía de estabilización producida por el campo cristalino es igual a $0.4 \Delta_o$. La Tabla 2-1 presenta las energías de estabilización por efecto del campo cristalino para los complejos octaédricos que contienen un mayor número de electrones d .

La Figura 5-2 representa la estabilidad relativa de los complejos octaédricos de spin alto del tipo $[M(II)L_6]$ para los elementos de transición del periodo cuarto, de acuerdo con la teoría del campo cristalino. Los sistemas d^3 y d^8 son los más estables con respecto a sus vecinos por poseer la mayor energía de estabilización. Al pasar de los complejos del Ca^{2+} al Zn^{2+} se observa un aumento general de la estabilidad que es debido a la disminución progresiva de los radios de los iones M^{2+} a medida que se avanza hacia el Zn^{2+} . El orden en que se debieran encontrar las estabilidades de acuerdo a la teoría, que es el que está representado en la Figura 5-2, coincide con el orden natural de la estabilidad de los complejos de estos metales, con excepción del caso del Cu^{2+} . En consecuencia, se puede atribuir el orden natural de la estabilidad a la estabilización causada por el campo cristalino. La discrepancia observada en el caso del Cu^{2+} no ha sido explicada en forma satisfactoria, pero seguramente está relacionada con la estructura de octaedro distorsionado que estos complejos adoptan para lograr un máximo de energía de estabilización por campo cristalino.

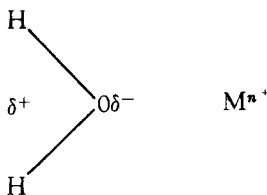
En la determinación de la estabilidad de un complejo también es importante la influencia de la carga y del tamaño de los grupos ligantes. El pequeño ion fluoruro F^- forma con el F^{3+} complejos más estables que los del ion cloruro, que es más grande. Como la mayor parte de los grupos ligantes contienen

$$K_{FeF^{2+}} = 1 \times 10^6 \quad K_{FeCl^{2+}} = 2 \times 10^1$$

varios átomos resulta difícil llegar a asignar a los grupos ligantes un radio que tenga sentido; en consecuencia muy a menudo el criterio del tamaño no es aplicable. Es interesante observar que el ion ClO_4^- que es de gran tamaño y posee una sola carga tiene muy poca tendencia a la formación de complejos metálicos, lo cual concuerda con el punto de vista electrostático.

Algunos grupos ligantes importantes están formados por moléculas neutras (H_2O , NH_3 , H_2S , etc.) En la teoría electrostática se supone que estos grupos se

unen a los iones metálicos debido a la atracción entre el extremo negativo del dipolo del grupo ligante y el catión metálico (I). Cuanto más polar es el grupo ligante, tanto mayor debe ser la fuerza que lo une al ion metálico. El más polar de los grupos ligantes comunes es el agua, por lo tanto debiera esperarse que los complejos que contienen agua fuesen más estables que los de otros grupos ligantes neutros. El hecho de que el agua sea el mejor disolvente para muchas sales es en parte una consecuencia de que forma complejos estables con los iones metálicos.



I

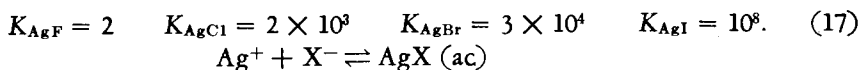
Se ha observado que cuanto mayor es la fuerza de un grupo ligante como base, tanto mayor es su tendencia a formar complejos metálicos estables. La fuerza como base de una molécula mide la estabilidad del «complejo» que esta molécula forma con el H^+ . Parece razonable suponer que los grupos ligantes capaces de unirse firmemente al H^+ también podrán formar complejos estables con los iones metálicos. Desde este punto de vista, el ion F^- debiera formar complejos más estables que Cl^- , Br^- o I^- . Además, el NH_3 debiera ser un grupo ligante mejor que el agua y esta a su vez mejor que el HF . Este comportamiento se cumple con respecto a los metales alcalinos y alcalinotérreos y también con respecto a otros metales electropositivos como los metales de transición del periodo cuarto y además con los lantánidos y actínidos. Frecuentemente se designa a estos metales como *metales de la clase a*.

La sencilla teoría electrostática que se ha esbozado puede aplicarse con éxito para explicar la estabilidad de muchos complejos metálicos y también es posible predecir, en base a la misma, la estabilidad de otros compuestos. La teoría es particularmente útil en el caso de los complejos de los iones de metales de la clase a.

Los metales de la clase b son los más electronegativos como Pt, Au, Hg y Pb y algunos de los elementos de transición más ligeros, en sus estados de oxidación bajos. En el caso de los complejos de los iones de estos metales, las contribuciones electrostáticas tienen importancia, pero existen otros factores que también desempeñan un papel. En particular, son importantes los efectos del campo cristalino y los enlaces de carácter covalente. Los iones Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} prefieren como grupo ligante el amoníaco al agua. Esto se debe al menos en parte a que el NH_3 es capaz de producir un campo cristalino más intenso

que el del agua (Sección 2-5). De la misma manera, ciertos elementos de transición forman complejos muy estables con grupos ligantes tales como CO, CN⁻, C₂H₄ y P(CH₃)₃ que no son buenos ligantes para metales que no sean de transición. La estabilidad de estos complejos de los metales de transición puede atribuirse nuevamente a la estabilización causada por el campo cristalino producido por los grupos ligantes.

La importancia de los enlaces covalentes entre el metal y el grupo ligante es muy grande en el caso de complejos de metales relativamente electronegativos como los de la familia del cobre y del cinc y estaño y plomo. La teoría electrostática no puede explicar la estabilidad de los complejos de estos metales. La plata forma por ejemplo sales halogenadas insolubles AgX y complejos estables AgX₂⁻ y AgX₃⁻, en los cuales la estabilidad sigue el orden I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ >> F⁻. Las constantes de estabilidad para la reacción (17) son



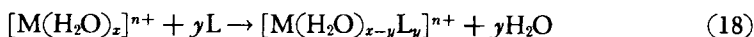
Este comportamiento se puede explicar admitiendo que el enlace Ag—X posee un cierto carácter covalente que aumenta al pasar del F⁻ al I⁻.

El mercurio, plomo, bismuto y otros elementos de transición y de pos-transición forman sulfuros insolubles en agua. La precipitación de estos sulfuros forma parte del método tradicional para la determinación cualitativa de estos metales. Es posible considerar la formación de un precipitado como la formación de un complejo insoluble en agua, de carga igual a cero. La precipitación de los sulfuros constituye una indicación de que estos metales prefieren grupos ligantes que contienen azufre a grupos ligantes que contienen oxígeno (en este caso S²⁻ a O²⁻). Esta predilección por el azufre puede atribuirse a la presencia de un carácter fuertemente covalente en los enlaces del metal con el azufre.

Los metales de la clase *b* se caracterizan por la presencia de electrones *d* por debajo de una capa de gas raro. Estos electrones *d* pueden ser empleados para la formación de enlaces π con los átomos de los grupos ligantes y son estos enlaces π los que determinan muchas de las propiedades de los metales de la clase *b*. Los complejos más estables de estos metales se forman con grupos ligantes que puedan aceptar electrones del metal, que son grupos ligantes que poseen orbitales *d* vacíos como P(CH₃)₃, S⁼ y I⁻, o grupos ligantes que posean orbitales moleculares a los cuales pueden pasar electrones que se deslocalizan como CO y CN⁻ (Figura 2-21). Resulta así que los elementos de las clases *a* y *b* forman compuestos estables con grupos ligantes de características bien diferentes. Los elementos de la clase *a* prefieren grupos ligantes que contienen O y N y también F⁻. Los elementos de la clase *b* forman complejos más

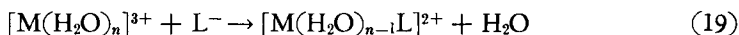
estables con los elementos más pesados de las familias del N, O y F.¹

Resulta muy difícil lograr una explicación completa y satisfactoria de la estabilidad de los complejos metálicos porque la cantidad de calor liberada durante la reacción de formación del complejo (18), es pequeña. La suma de



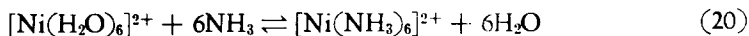
varios efectos relativamente pequeños, debidos por ejemplo a la presencia de enlaces π , a la estabilización por el campo cristalino o al creciente carácter covalente del enlace entre el metal y el grupo ligante, puede proporcionar suficiente energía para alterar un comportamiento que uno consideraría «normal».

Las variaciones de entropía también desempeñan un papel importante en la determinación de la estabilidad de complejos. Las reacciones en las cuales intervienen iones positivos con grupos ligantes negativos, para formar complejos de carga menor (19), ocurren con un gran aumento de entropía, y este



factor es muy importante para la estabilidad del complejo que resulta. El gran aumento de entropía se debe a que cada uno de los reactivos cargados posee una esfera de solvatación ordenada. Los productos de la reacción poseen menor carga y por lo tanto producen un orden considerablemente menor en el disolvente. Afortunadamente, los factores que determinan este aumento de entropía son los mismos que hacen aumentar la estabilidad desde el punto de vista electrostático. En consecuencia, es posible que la acertada predicción electrostática de que la estabilidad sea grande a consecuencia de las interacciones entre partículas pequeñas dotadas de gran carga se cumpla fundamentalmente debido al efecto de entropía.

Hay otros dos aspectos muy importantes de las consideraciones basadas en la entropía. Si se forma el complejo $[ML_6]^{n+}$ a partir de $[M(H_2O)_6]^{n+}$ se observa que resulta cada vez más difícil reemplazar una nueva molécula de agua por otro grupo ligante L. Las sucesivas constantes de estabilidad para la reacción (20) son $K_1 = 5 \times 10^2$, $K_2 = 1,3 \times 10^2$, $K_3 = 4 \times 10^1$, $K_4 = 1,2 \times 10^1$,

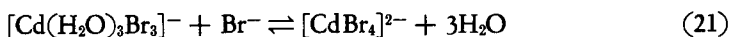


$K_5 = 4$, y $K_6 = 0,8$. Por lo menos una parte de este efecto se debe a la estadística del proceso de sustitución (que es una consideración entrópica). Al reemplazar una molécula de agua por amoníaco se elimina un lugar donde se

¹ El profesor R. G. Pearson de la Universidad de Northwestern (J. Am. Chem. Soc. 85. 3 533. 1963), llama a los metales de la clase *a*, ácidos duros y a los de la clase *b*, ácidos blandos. Los grupos ligantes como N, O y F son *bases duras* y aquellos parecidos a P, S e I *bases blandas*. Los complejos más estables resultan de las combinaciones de ácidos duros con bases duras y de ácidos blandos con bases blandas.

pueden coordinar nuevas moléculas de amoniaco. Además, cuanto mayor es el número de moléculas de amoniaco que contiene el complejo, tanto mayor es la probabilidad de que estas resulten reemplazadas por agua. Ambos factores reducen la probabilidad de formación y por lo tanto la estabilidad de los complejos más fuertemente sustituidos. Otros factores que también pueden contribuir a retardar la coordinación de grupos ligantes adicionales son las repulsiones estéricas entre grupos ligantes y las repulsiones electrostáticas que se producen cuando el agua enlazada a un ion metálico positivo es reemplazada por grupos ligantes aniónicos.

Sin embargo, existen algunos casos poco frecuentes en los cuales los complejos iniciales son menos estables que sus análogos altamente sustituidos. Esta desviación del comportamiento decreciente normal de las sucesivas constantes de estabilidad, se ha interpretado en algunos casos admitiendo que indica un cambio en el índice de coordinación del ion metálico. Las constantes de estabilidad del $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ son $K_1 = 2 \times 10^2$, $K_2 = 6$, $K_3 = 0,6$, $K_4 = 1,2$. Como los índices de coordinación del cadmio o en el ion hidratado y en el $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ son probablemente 6 y 4 respectivamente, el gran valor de K_4 puede indicar que la reacción (21), que corresponde a esta constante presupone un cambio



en el índice de coordinación, además de la adición de Br^- . Como produce la liberación de tres moléculas de agua, este paso final va acompañado por un gran aumento de entropía, que a su vez determina un mayor valor de K_4 .

El segundo efecto importante inducido por la entropía, origina la gran estabilidad de los quelatos metálicos (véase la definición de quelato en la Sección 1-3). Tanto el amoniaco como la etilendiamina (en) se coordinan con los metales a través del nitrógeno de las aminas. Se ha comprobado que el calor de reacción producido al enlazar dos moléculas de NH_3 es aproximadamente equivalente al de enlazar una en. A pesar de esto, los complejos de etilendiamina son considerablemente más estables que sus equivalentes con NH_3 . Así, en el caso del $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ tenemos por ejemplo $K_1K_2 = 6 \times 10^4$; $K_3K_4 = 5 \times 10^2$; $K_5K_6 = 3$; que debe compararse con los valores correspondientes a $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ que son $K_1 = 2 \times 10^7$, $K_2 = 1,2 \times 10^6$; $K_3 = 1,6 \times 10^4$. Se ha demostrado que la excepcional estabilidad de los compuestos derivados de la etilendiamina se debe al efecto más favorable de la variación de entropía asociada a su formación.

Los grupos ligantes quelados forman en general complejos más estables que sus análogos monodentados. Este resultado se conoce con el nombre de *efecto quelato* y se explica por las favorables condiciones entrópicas que acompañan al proceso de quelación. Este efecto puede comprenderse cualitativamente. La probabilidad de reemplazar una molécula de agua por una molécula

de amoniaco o por una molécula de *en* debiera ser aproximadamente la misma. Pero si se trata de reemplazar una segunda molécula de agua, resulta mucho más probable que su lugar sea ocupado por el segundo aminogrupa de la etilendiamina y no por otro amoniaco libre en la disolución, porque la etilendiamina ya está coordinada al metal y su extremo libre se encuentra en la inmediata vecindad del grupo H_2O que va a reemplazar. En consecuencia, la formación del $[Ni(en)(H_2O)_4]^{2+}$ es más probable que la formación del $[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$ que es menos estable.

Otra forma de explicar que la variación de entropía sea más favorable consiste en considerar que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes irá asociado a un aumento de entropía (cuanto mayor es el número de partículas tanto mayor es el desorden posible). Durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable.

Los grupos ligantes tri, tetra y polidentados en general pueden reemplazar tres, cuatro y más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables. Las constantes de estabilidad de ciertos complejos de Ni^{2+} con ligantes polidentados se encuentran en la Tabla 5-3. El etilendiamintetraacetato (EDTA), es un grupo hexadentado (véase XXVII, Sección 3-4) que puede formar complejos estables con una gran variedad de iones metálicos, incluso con los metales alcalinotérreos, que forman complejos muy poco estables con los grupos ligantes monodentados. Este compuesto tiene aplicaciones comerciales como agente *secuestrante*, es un reactivo que forma complejos con los iones metálicos y controla de esa forma su concentración en disolución.

TABLA 5-3

El efecto de la quelación en la estabilidad de los complejos^a

Complejo	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	5×10^8	6×10^4	3×10^6	3×10^7	1.3×10^8	1.0×10^8
$[Ni(en)_3]^{2+}$	5×10^7	1.1×10^{14}	4×10^{18}			
$[Ni(dien)_2]^{2+b}$	6×10^{10}	8×10^{18}				
$[Ni(trien)(H_2O)_2]^{2+c}$	2×10^{14}					

^a Todos los valores de β fueron medidos en KCl 1 *M* a 30° C. Para apreciar el efecto de la quelación, se deben comparar los valores de β igualmente subrayados. Los complejos con igual cantidad de agua coordinada son los subrayados con el mismo signo.

^b dien es: $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$.

^c trien es: $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$.

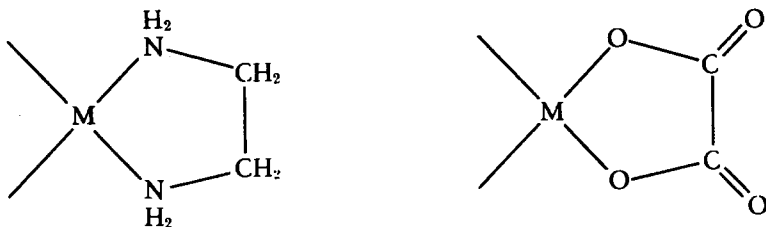
El EDTA resulta excelente para ablandar el agua porque forma un complejo muy estable con los iones calcio. También se emplea como reactivo en química analítica.

El EDTA reacciona cuantitativamente en disoluciones alcalinas con ciertos metales, para producir complejos metálicos (22). Por esta razón, se puede



emplear en la determinación volumétrica de numerosos metales. Se han propuesto y desarrollado numerosos indicadores para revelar el punto final de la reacción, que en la actualidad forma parte de las técnicas comunes de la química analítica cuantitativa.

Los quelatos metálicos contienen anillos de átomos, II. Se ha observado



II

que la estabilidad del ion complejo depende del número de átomos que forman el anillo. En general, para grupos ligantes sin dobles enlaces los quelatos más estables son aquellos que forman anillos con cinco átomos. Si los grupos ligantes poseen dobles enlaces, como por ejemplo la acetilacetona, los complejos metálicos resultan muy estables cuando contienen anillos de seis átomos. Se han observado anillos con cuatro y con más de seis átomos, pero son relativamente inestables y poco frecuentes.

Actualmente se dispone de mucha información sobre la estabilidad de los complejos metálicos. Este hecho permite discutir la importancia relativa de los diversos factores que la determinan. Algunos de ellos ya han sido discutidos en este capítulo, pero es útil resumirlos nuevamente. Primero, la estabilidad de un complejo depende evidentemente de la naturaleza del ion metálico y del grupo ligante. Respecto al metal, tienen importancia los siguientes factores:

1. Tamaño y carga. Debido a la gran importancia de las fuerzas electrostáticas, cuanto menor sea el tamaño de un ion metálico y cuanto mayor sea su carga, tanto más estables son sus complejos. La estabilidad está favorecida por un valor grande de la relación de la carga del ion a su radio.

2. Efectos debidos al campo cristalino. La energía de estabilización por campo cristalino desempeña un papel importante en la estabilidad de los complejos de metales de transición y parece ser responsable del orden natural de la

estabilidad de los complejos de los metales de transición del periodo cuarto (Figura 5-2).

3. Metales de las clases *a* y *b*. Los metales más electropositivos, como por ejemplo Na, Ca, Al, los lantánidos, Ti, y Fe pertenecen a la clase *a*. Los menos electropositivos, como por ejemplo Pt, Pd, Hg, Pb y Rh, pertenecen a la clase *b*. Los metales de la clase *a* forman sus complejos más estables con grupos ligantes cuyo átomo donador es N, O o F; los metales de la clase *b* prefieren grupos ligantes en los cuales el átomo donador es uno de los miembros más pesados de las familias del N, O o F. Se supone que la estabilidad de los complejos formados por los metales de la clase *b* se debe a una importante contribución covalente a los enlaces del metal con los grupos ligantes y a la transferencia de densidad electrónica del metal al grupo ligante a través de la formación de enlaces π .

En cuanto a los grupos ligantes, los siguientes factores tienen importancia en relación con su papel en la determinación de la estabilidad de los complejos metálicos.

1. Fuerza como base. Cuanto mayor es la fuerza de un grupo ligante como base, tanto mayor es su tendencia a formar complejos estables con metales de la clase *a*.

2. Efecto de quelación. La estabilidad de un quelato metálico es mayor que la de un complejo metálico análogo no quelato. La estabilidad de $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ por ejemplo, es mayor que la de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. La estabilidad aumenta aún con grupos polidentados, como lo demuestran los complejos particularmente estables que forma la EDTA.

3. Influencia del tamaño del anillo que forma el quelato. Los quelatos metálicos más estables contienen grupos ligantes saturados que forman anillos de cinco lados o grupos ligantes no saturados que forman anillos de seis lados.

4. Tensiones estéricas. Por razones estéricas, los grupos ligantes voluminosos forman complejos metálicos menos estables que los complejos formados por grupos ligantes más pequeños. Así por ejemplo, la $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ forma complejos metálicos más estables que la $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Las tensiones son debidas en ciertos casos a la combinación de la geometría del grupo ligante con la estereoquímica del complejo metálico. Así, por ejemplo, la $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ puede coordinar sus cuatro nitrógenos en los vértices de un cuadrado, lo cual no es posible para la $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$; en consecuencia la tetramina de cadena recta forma complejos más estables con el ion Cu^{2+} que los que puede formar la tetramina con cadenas ramificadas, que no puede adaptarse a la geometría cuadrangular plana que se requiere.

Las influencias de los factores tales como tamaño, carga, estabilización por campo cristalino, etc. tienen una importancia primordial para la química de los compuestos de coordinación. Así por ejemplo, el potencial de oxidación

TABLA 5-4

Potenciales de oxidación de algunos complejos de cobalto y de hierro

Reacción	Potencial de oxidación, voltios
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e$	-0,77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e$	-0,36
$[\text{FeEDTA}]^{2-} \rightarrow [\text{FeEDTA}]^{-} + e$	+0,12
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e$	-1,84
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e$	-0,10

de un ion metálico acusa una variación grande si se cambia el tipo del grupo ligante (Tabla 5-4). Si en los complejos de Fe^{2+} y Co^{2+} se reemplaza el agua por CN^- , EDTA, o NH_3 , aumenta la tendencia a la oxidación a M^{3+} . Estos grupos ligantes forman complejos mucho más estables con los iones M^{3+} que con M^{2+} y de allí proviene la tendencia a la oxidación. Esto es particularmente cierto para sistemas derivados del Co^{2+} . El complejo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es capaz de oxidar agua a O_2 ; por el contrario las disoluciones acuosas de las sales del Co^{2+} son fácilmente oxidadas por el oxígeno atmosférico, en presencia de grupos ligantes tales como NH_3 , CN^- o NO_2^- pasan a $[\text{Co}(\text{III})\text{L}_6]$. La gran variación del potencial de oxidación que se observa en presencia de estos grupos ligantes se debe fundamentalmente al hecho de que estos grupos ligantes originan un campo cristalino mayor que el que puede producir el H_2O . Esto favorece la conversión de los complejos d^7 de spin alto del Co^{2+} en complejos d^6 de spin bajo del Co^{3+} con gran estabilización por campo cristalino.

5-3 DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Las observaciones sobre la estabilidad de los complejos metálicos que anteceden, provienen de un estudio de los datos obtenidos a partir de las constantes de estabilidad. La determinación experimental de estas constantes constituye una tarea de la mayor importancia, que frecuentemente es muy difícil. Uno de los problemas, quizás el más importante, consiste en determinar cuáles son las especies químicas que realmente existen en la disolución cuyo equilibrio desea medirse. Muchas investigaciones han sido invalidadas por observaciones más recientes, que demuestran que se han dejado de considerar algunas especies químicas y ciertos equilibrios. Las constantes de equilibrio pueden medirse

por muchos métodos diferentes. Generalmente se prepara una disolución que contiene el ion metálico y el grupo ligante, se deja transcurrir suficiente tiempo como para que el sistema alcance su estado de equilibrio y se miden las concentraciones de las especies químicas contenidas en la disolución.

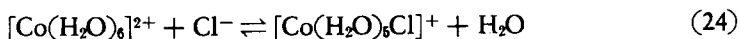
De la ecuación (23) que representa el equilibrio del sistema se deduce que

$$A + B \rightleftharpoons C$$

$$K = \frac{[C]}{[A][B]} \quad (23)$$

Si se miden las concentraciones de A, B y C en estado de equilibrio, se podrá calcular la constante de equilibrio. En el sistema (23), que es muy simple, también puede procederse de otra manera. Si se conocen las cantidades de A y B antes de que C se haya formado y si después puede medirse A, B, o C en estado de equilibrio, es posible calcular la concentración de las otras dos especies y determinar la constante de equilibrio. En muchos sistemas formados por complejos metálicos existen en el estado de equilibrio una variedad de especies complejas. En estos casos será necesario determinar experimentalmente la concentración de más de una especie. Los cálculos suelen ser tediosos pero directos. Para sistemas más complicados puede emplearse con ventaja los computadores.

La determinación de la concentración de una especie química en el estado de equilibrio se complica por el hecho de que la medida no debe perturbar el estado de equilibrio. En la reacción (24), por ej., no se puede medir la concen-

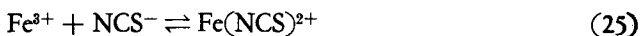


tración de Cl^- en disolución por precipitación como AgCl . Si se agregara Ag^+ no solamente precipitaría el cloruro libre, sino que también se eliminarían los Cl^- del complejo de cobalto.

Otro problema difícil surge del hecho de que las constantes de equilibrio son función de las actividades y no de las concentraciones. Como las actividades y las concentraciones son numéricamente iguales en disoluciones muy diluidas, este problema puede evitarse manteniendo todas las concentraciones muy bajas, pero desgraciadamente este recurso rara vez resulta práctico. Otro método consiste en la determinación de constantes de estabilidad en una serie de disoluciones, cada una de las cuales contiene diferentes cantidades de una sal «no complejante» como el NaClO_4 . En este caso, la alteración con respecto a condiciones ideales se debe fundamentalmente a iones Na^+ y ClO_4^- y las desviaciones del coeficiente de actividad del valor uno son debidas a la presencia de estos iones. Extrapolando a concentración de sal igual a cero, se mide efectivamente la constante de estabilidad en un ambiente en el cual los coeficientes de actividad son iguales a la unidad.

Frecuentemente se obtienen los datos correspondientes a un equilibrio en soluciones relativamente concentradas sin realizar ningún intento para pasar de las concentraciones a actividades. Las constantes de equilibrio así obtenidas, que se denominan *constantes de concentración*, son cuantitativamente exactas sólo en las mismas condiciones en que fueron determinadas. Sin embargo, en la mayor parte de los casos la comparación de constantes de concentración obtenidas en las mismas condiciones experimentales provee buena información sobre la estabilidad relativa de sistemas análogos. Al usar las constantes de estabilidad relativa de sistemas análogos. Al usar las constantes de estabilidad es importante tener en cuenta que las verdaderas constantes de estabilidad sólo pueden usarse para el cálculo cuantitativo de concentraciones si las disoluciones son muy diluidas o si se conocen los coeficientes de actividad. Las constantes de concentración pueden emplearse para el cálculo de concentraciones, pero los resultados sólo serán cuantitativamente exactos si las condiciones son las mismas en que se determinaron las constantes. Lo más común por tanto es usar estas constantes en forma semicuantitativa.

La concentración de las especies químicas en disolución puede medirse por varios métodos que tienen la propiedad de no modificar el equilibrio que se estudia. Probablemente los métodos más comunes son el espectroscópico y el electroanálisis. El primero se basa en la absorción de luz por parte de la especie química investigada, el segundo está basado en las propiedades electroquímicas del sistema en estudio. Las técnicas espectroscópicas pueden ilustrarse mediante el equilibrio del sistema $\text{Fe}^{3+}-\text{NCS}^-$ (25). Tanto el ion férrico como el ion



tiocianato son prácticamente incoloros en disolución acuosa. El complejo FeNCS^{2+} , sin embargo, es de un color rojo anaranjado brillante. Esto significa que individualmente los iones no absorben luz visible, pero el FeNCS^{2+} sí que la absorbe. La intensidad del color rojo anaranjado depende directamente de la concentración del FeNCS^{2+} y puede ser usada para medir esa concentración en la disolución. Si se añaden cantidades conocidas de Fe^{3+} y NCS^- a una disolución y luego se mide la cantidad de FeNCS^{2+} formado, midiendo la intensidad del color en la disolución, será posible calcular las $[\text{Fe}^{3+}]$ y $[\text{NCS}^-]$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{FeNCS}^{2+}] \quad \text{y} \quad [\text{NCS}^-] = [\text{NCS}^-]_0 - [\text{FeNCS}^{2+}]$$

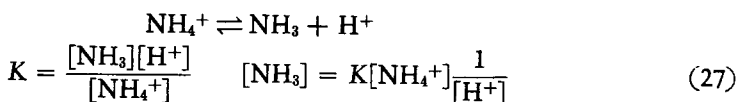
$[\text{Fe}^{3+}]_0$ y $[\text{NCS}^-]_0$ representan las concentraciones de Fe^{3+} y NCS^- antes de la formación del complejo. La constante de equilibrio puede calcularse con la ecuación (26). Debemos observar que las medidas son en realidad más com-

$$K = \frac{[\text{FeNCS}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]} \quad (26)$$

plicadas que lo que surge de nuestra descripción, por el hecho de que también

existen especies químicas como $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]^+$. Es posible realizar la experiencia empleando un exceso de Fe^{3+} de modo que la concentración de los complejos con más NCS^- resulte despreciable y las únicas especies presentes sean el Fe^{3+} y FeNCS^{2+} .

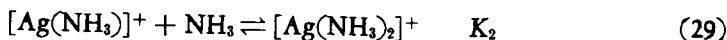
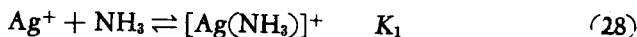
La técnica electroanalítica más simple para la determinación de constantes de estabilidad es la que hace uso del electrodo de vidrio. El electrodo de vidrio constituye el componente fundamental del aparato para medir el pH en el laboratorio y determinar la actividad de los iones H^+ en disolución. En consecuencia, si se desean estudiar equilibrios con este aparato será preciso que incluyan la variación de la $[\text{H}^+]$. En sus tiempos de estudiante, el profesor J. Bjerrum, de la Universidad de Copenhague, determinó las constantes de estabilidad de una serie de complejos amoniacales empleando esta técnica. La concentración del NH_3 en una disolución está relacionada con la $[\text{H}^+]$ por la constante de equilibrio de la disociación ácida del NH_4^+ (27). En disolución



ácida, la $[\text{NH}_4^+]$ es grande con respecto a $[\text{NH}_3]$; por lo tanto la $[\text{NH}_4^+]$ no varía prácticamente nada si se aumenta la $[\text{H}^+]$. En estas disoluciones ácidas

$$[\text{NH}_3] = K[\text{NH}_4^+] \frac{1}{[\text{H}^+]} = K' \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

Por lo tanto, en condiciones apropiadas, un electrodo de vidrio capaz de medir $[\text{H}^+]$ también mide directamente $[\text{NH}_4^+]$. Mediante esta técnica se determinaron las constantes de estabilidad correspondientes al sistema $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$ (28), (29). Las soluciones fueron preparadas a 30.0°C ; todas contenían pequeñas



concentraciones diferentes de NH_3 y Ag^+ . Midiendo el pH de cada una de estas disoluciones se calculó mediante la ecuación (27) la concentración del NH_3 que no forma parte del complejo. Algunos de los resultados figuran en la Tabla 5-5. El valor medio del número de moléculas de NH_3 ligadas a un ion Ag^+ (\bar{n}) se puede calcular a partir de los datos experimentales mediante la ecuación (30). La Figura 5-3 muestra la representación de \bar{n} en función de

$$\bar{n} = \frac{[\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}^+]} \quad (30)$$

TABLA 5-5

Datos de pH utilizados en la determinación de las constantes de estabilidad en el sistema $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$ en disoluciones acuosas^a

$[\text{Ag}^+]_0$	$[\text{NH}_3]_0$	pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{NH}_3]$	\bar{n}
0,0200	0,00502	4,970	$10,7 \times 10^{-6}$	$0,88 \times 10^{-4}$	0,246
0,0200	0,01504	5,372	$4,25 \times 10^{-6}$	$2,21 \times 10^{-4}$	0,740
0,0200	0,03012	5,793	$1,61 \times 10^{-6}$	$5,83 \times 10^{-4}$	1,477
0,0200	0,05022	6,342	$0,455 \times 10^{-6}$	$20,6 \times 10^{-4}$	1,895

^a Los datos fueron obtenidos a 30,0° C en presencia de NH_4NO_3 2 M.

la concentración del amoníaco. De la curva se deduce que para concentraciones de amoníaco libre mayores que 10^{-2} M, la especie química predominante es $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, mientras que para concentraciones de NH_3 libre menores que 10^{-4} M, la especie que abunda es el Ag^+ . El complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ sólo existe en un pequeño intervalo de concentraciones de NH_3 . A partir de estos datos experimentales se calcularon las constantes de estabilidad $K_1 = 2,5 \times 10^3$ y $K_2 = 8,3 \times 10^3$. Los cálculos son muy largos y están fuera de los límites del presente texto.

Observemos que este es otro ejemplo en el cual la segunda constante es mayor que la primera y constituye una excepción a la regla general según la

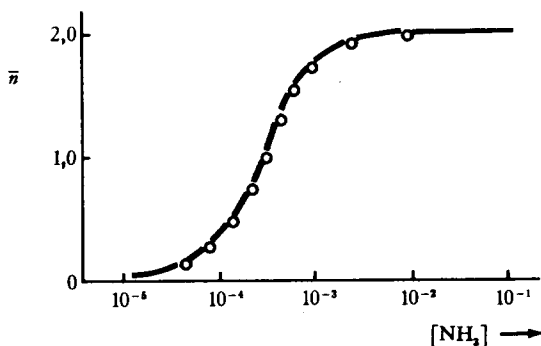


Figura 5-3 El número medio de moléculas de NH_3 por Ag^+ en soluciones que contienen diversas concentraciones de NH_3 libre. Los datos se refieren a soluciones a 30°C que contienen NH_4NO_3 2,0 M.

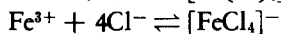
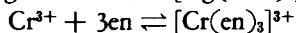
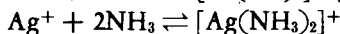
cual debiera cumplirse que $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$ (Sección 5-2).

Se han descrito brevemente dos métodos para la determinación de las constantes de estabilidad. Existen muchos otros métodos experimentales. Se pueden emplear radioisótopos. También es posible usar métodos basados en la extracción líquido-líquido o en el intercambio iónico. Toda técnica que permita determinar concentraciones puede ser empleada y ha sido empleada para la determinación de constantes de estabilidad.

La estabilidad de los complejos metálicos en disolución, constituye uno de los aspectos importantes de la química de las disoluciones de los metales. La estructura del disolvente, las fórmulas y la naturaleza de la esfera de hidratación del soluto, las reacciones entre cada especie y sus vecinos y los equilibrios que de allí resultan han constituido temas de gran interés durante muchos años. Se ha obtenido una enorme cantidad de información y para explicar los resultados experimentales se han desarrollado complicadas teorías. A pesar de todos estos esfuerzos todavía quedan numerosos problemas por resolver. Aun falta información básica detallada, como por ejemplo, acerca del número de moléculas de agua que rodean a los iones en disolución acuosa así como también faltan datos seguros sobre las constantes de estabilidad de algunos sistemas, especialmente lo que corresponden a sustancias muy inestables y a las muy estables.

PROBLEMAS

1. (a) Escriba las constantes de estabilidad sucesivas (K) y totales (β) para las reacciones siguientes. (b) Decida cuál de todas las constantes sucesivas será la más grande. (c) Estime cuál de todas las constantes sucesivas será la más pequeña.



2. Se disuelven los siguientes compuestos en 100 ml de agua: $1,00 \times 10^{-3}$ moles de dien ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) y $5,00 \times 10^{-3}$ mol de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. (a) Calcule la concentración de $[\text{Ni}(\text{dien})]^{2+}$ en disolución. Puede suponerse que la concentración de $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ es mucho menor que la del Ni^{2+} y que la del $[\text{Ni}(\text{dien})]^{2+}$. (b) Calcule la concentración del Ni^{2+} en disolución. (c) Calcule la concentración del $\text{Ni}(\text{dien})_2^{2+}$ en disolución.

$$K_1 = 5,0 \times 10^0 \quad K_2 = 1,6 \times 10^8$$

3. Se sabe que el AgCl es soluble en un exceso de solución acuosa de NH_3 mientras que el AgI no se disuelve. Este resultado se debe a la estabilidad del $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, que es suficientemente grande para causar la disolución del AgCl, pero no suficientemente grande para disolver al AgI, que es menos soluble. Se prepara una disolución que contiene $0,15 \text{ M Cl}^-$ y $0,15 \text{ M I}^-$ en 5 M NH_3 ; luego se agrega AgNO_3 sólido en una cantidad equivalente a las concentraciones de Cl^- y I^- . Calcule si precipita AgCl y/o AgI.

$$\begin{aligned} K_{sp}(\text{AgCl}) &= 1,7 \times 10^{-10} \\ K_{sp}(\text{AgI}) &= 8,5 \times 10^{-17} \\ \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) &= 1,5 \times 10^7 \end{aligned}$$

4. (a) Calcule si precipita PbS de una solución que contiene EDTA^{4-} $0,5 \text{ M}$, S^{2-} $0,001 \text{ M}$ y Pb^{2+} $0,01 \text{ M}$. (b) Haga los mismos cálculos para Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} .

Catión	$K [M(\text{EDTA})]^{2-}$	$K_{sp}[M\text{S}]$
Pb^{2+}	2×10^{18}	4×10^{-26}
Ni^{2+}	$3,6 \times 10^{18}$	1×10^{-22}
Co^{2+}	$1,6 \times 10^{16}$	5×10^{-22}
Zn^{2+}	$3,9 \times 10^{16}$	6×10^{-27}
Cd^{2+}	$2,6 \times 10^{16}$	1×10^{-20}

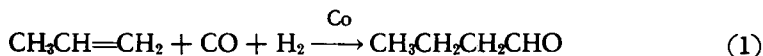
BIBLIOGRAFÍA

- J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Haase, Copenhagen, 1941.
- A. E. Martell y M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1952.
- S. Chaberek y A. E. Martell, *Sequestering Agents*, Wiley-Interscience, Nueva York, 1959.
- F. J. C. Rossotti y H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, Nueva York, 1961.
- La información sobre las constantes de estabilidad de los complejos metálicos aparece en las revistas científicas en forma continua. Hace algunos años, esta información fue reunida en forma de tablas y publicada en dos volúmenes. El tercer volumen de esta serie está por aparecer.
- Bjerrum, G. Scharzenbach y L. G. Sillen (eds.) *Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part I, Organic Ligands; Part II, Inorganic Ligands*, Chemical Society of London, 1957, 1958.

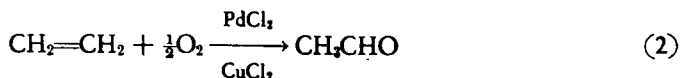
6

Cinética y mecanismo de las reacciones de compuestos de coordinación

Posiblemente las aplicaciones más importantes de los complejos metálicos se encuentren en el campo de la catálisis de las reacciones. El estudio de las enzimas metálicas (catalizadores fisiológicos) muestra que en los sistemas biológicos la reacción se produce frecuentemente en un ion metálico complejo. Numerosos procesos industriales dependen directamente de la catálisis por medio de complejos metálicos. En el Capítulo I se mencionó la producción de polietileno por un proceso que emplea como catalizador un complejo de aluminio y titanio. La reacción de una olefina con monóxido de carbono e hidrógeno se produce en presencia de un complejo a base de cobalto (1). Esta reacción *oxo*,



que es muy importante, ha sido estudiada con mucho detalle; se sabe que el catalizador es el $\text{HCo}(\text{CO})_4$ y se forma durante la reacción. La oxidación del etileno a acetaldehído por medio del aire procede fácilmente en presencia de un sistema catalítico formado por $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ (2). Este proceso industrial,



desarrollado muy recientemente, llamado *proceso Wacker* se basa en la for-

mación de un compuesto intermedio, que es el complejo $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})\text{Cl}_2]^-$. Estas y muchas otras aplicaciones recientes de los complejos metálicos han estimulado la imaginación de los investigadores y contribuyen a aumentar el potencial de producción y la versatilidad de la industria química. Para poder usar adecuadamente los complejos metálicos es conveniente conocer en sus detalles el proceso de la reacción. El presente capítulo ilustra el estudio de estos problemas y proporciona ejemplos de la información obtenida y de las teorías propuestas para explicar el mecanismo de las reacciones.

En capítulos anteriores se ha mencionado una buena cantidad de reacciones de compuestos de coordinación. Algunas de ellas producen compuestos de coordinación a partir de especies químicas más simples, en otros casos se trata de la transformación de un compuesto de coordinación en otro. En el capítulo V se estableció que las constantes de equilibrio correspondientes a estas reacciones dependen de la cantidad de calor liberada durante las mismas y de la cantidad de desorden producido (entropía). Una variación favorable de la cantidad de calor o de la entropía constituye una condición necesaria para que la reacción pueda producirse. Sin embargo, para que la reacción ocurra, la velocidad de la reacción también debe ser suficientemente grande. Las reacciones pueden ocurrir con velocidades muy diferentes, algunas son tan lentas que es imposible medir su velocidad, otras proceden con tal rapidez que sólo muy recientemente ha sido posible medirlas.

Existen reacciones, como por ejemplo, la reacción fuertemente exotérmica entre H_2 y O_2 para dar H_2O , que no se producen sino cuando un punto de la mezcla se calienta fuertemente. Otras, menos exotérmicas, como por ejemplo la disolución de sal en agua, que es endotérmica, proceden rápidamente a temperatura ambiente. Estos hechos nos indican que la velocidad de reacción no depende necesariamente de la magnitud del calor de reacción. Existen reacciones cuyas constantes de equilibrio son muy favorables y que sin embargo no son rápidas. *La velocidad de una reacción química depende de la naturaleza del proceso por el cual los reactivos se transforman en productos (es decir, del mecanismo de la reacción)*. Frecuentemente es posible comprender el comportamiento de la velocidad de una reacción si se conoce su mecanismo. Lo que es más importante en la práctica es que conociendo el comportamiento de las velocidades de reacción es posible sacar muchas deducciones con respecto al mecanismo de las mismas.

6-1 VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN

La velocidad de una reacción tal como (3) se puede expresar por la



disminución del número de moles de los reactivos, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ y H_2O , por segundo (o alguna otra unidad de tiempo). También puede expresarse por el aumento del número de moles de los productos, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ o Cl^- , por segundo. Como la desaparición de 1 mol de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ produce un mol de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ y un mol de Cl^- , 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 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 reactivo o el tiempo necesario para que se forme la mitad de un producto. La vida media de la reacción (3) a $25,0^\circ\text{C}$ es de 113 horas. Esto significa que si se disuelve una sal que contiene $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ en agua a $25,0^\circ\text{C}$, al cabo de 113 horas solamente quedará la mitad del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, la otra mitad se ha convertido en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ y Cl^- (Figura 6-1). Al cabo de otras 113 horas, se habrá convertido nuevamente la mitad del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ restante, quedando solamente la cuarta parte de la cantidad original, y así continúa la reacción. A pesar de ser el agua un reactivo en esta reacción, su concentración no habrá disminuido a la mitad durante las primeras 113 horas porque está presente en

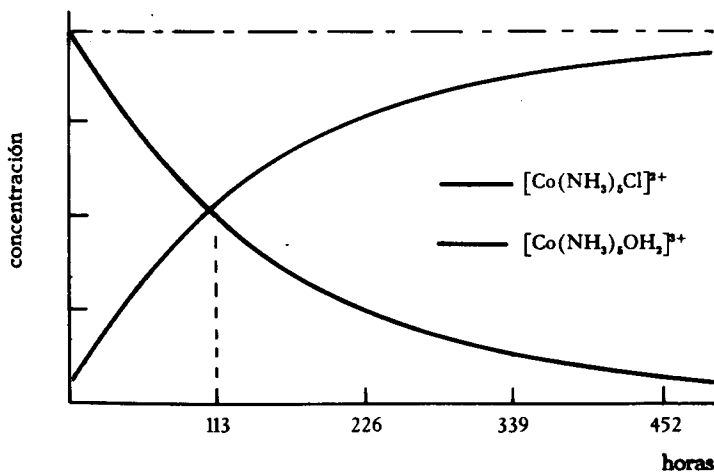


Figura 6-1 Representación gráfica de la concentración de los reactivos y de los productos de reacción de la reacción (3) en función del tiempo, a 25°C .

gran exceso como disolvente. Las concentraciones de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ y Cl^- tendrán la mitad del valor que alcanzarán cuando la reacción haya completado.

6-2. LEY QUE RIGE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Habiendo definido la velocidad de las reacciones, intentemos ahora deducir consecuencias sobre la velocidad a partir de la consideración de los mecanismos de reacción. La reacción más simple que uno puede imaginarse es la isomerización (4) o disociación (5) de una molécula. Las reacciones de esta estequiometría



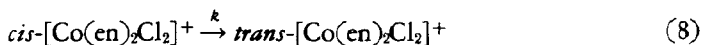
tría pueden tener lugar mediante mecanismos complicados, en los cuales se forma una cantidad de productos intermedios; sin embargo elijamos para empezar el mecanismo más sencillo que es aquel por el cual en cierto instante A se transforma directamente en A' (o en B + C). En este caso cabe esperar que la velocidad de reacción dependa de la concentración de A exclusivamente. Cuanto mayor sea el número de moléculas A, tanto mayor será la probabilidad de que una molécula reaccione. Así, la velocidad de reacción resulta directamente proporcional a la concentración de A. Este resultado puede expresarse

$$\text{velocidad} \propto [\text{A}] \quad (6)$$

mediante una constante k llamada *constante de velocidad*, que es un número que caracteriza a la velocidad de reacción a cierta temperatura (7). Para reac-

$$\text{velocidad} = k[\text{A}] \quad (7)$$

ciones 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 del *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ en *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ que ocurre en una disolución de metanol, constituye un ejemplo (8). La velocidad de trans-

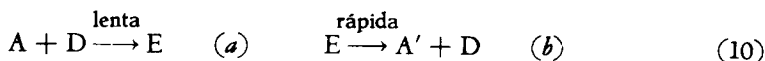


formación del isómero cis al trans es igual al producto de la constante de velocidad para la reacción por la concentración del isómero cis (9).

$$\text{velocidad} = k[\text{cis-Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+] \quad (9)$$

La reacción puede producirse también siguiendo un mecanismo más com-

plicado (10). En este mecanismo, A se convierte en A' por un proceso que



comprende la formación inicial de una sustancia intermedia E (10a), que a su vez se transforma en A' (10b). 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 a la de D, porque la probabilidad del choque depende directamente de

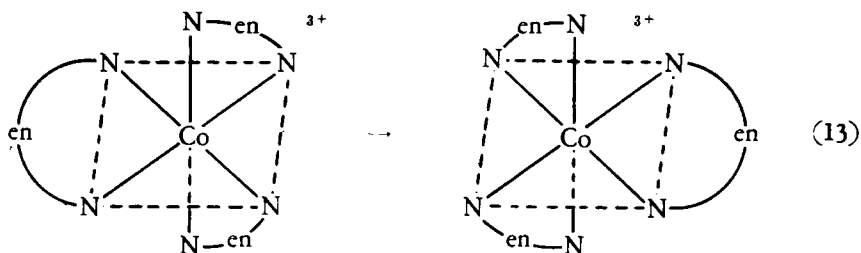
$$\text{velocidad de formación de E} \propto [A][D] \quad (11)$$

estas concentraciones. En un proceso que ocurre en varias etapas, la velocidad de la 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 velocidad de formación de E. Escribiendo nuevamente la expresión para E, encontramos que la velocidad de la formación de A' está dada por (12). La velocidad de la reacción depende de la concentración de

$$\text{velocidad} = k[A][D] \quad (12)$$

D, a pesar de que D no es consumido por la reacción. D se denomina *catalizador*. La interconversión (13) de los isómeros ópticos del $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ es catalizada por el $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$. La expresión para la velocidad de esta reacción tiene la forma (14). Se sabe que el paso que determina la velocidad de la reacción (13) consiste en la transferencia de un electrón de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (Sección 6-8).

Un tercer mecanismo muy poco probable para esta reacción es el representado por (15), (16). Este mecanismo supone la formación lenta de una sustancia intermedia E por choque de A con dos moléculas de D (15).



$$\text{velocidad} = k[\text{Co}(\text{en})_3^{3+}][\text{Co}(\text{en})_3^{2+}] \quad (14)$$



Si E se descompone tan rápidamente como se forma, la velocidad de la formación de E y la de A' serán las dadas por la expresión (17).

$$\text{velocidad} = k[A][D][D] = k[A][D]^2 \quad (17)$$

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.

Hemos escrito tres expresiones diferentes para los tres diferentes caminos que van de A a A'. Estas expresiones 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 (7) 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 (12) se dice que es una *ley de orden dos*, o que tiene una *dependencia de orden uno* de [A] y de [D]. La expresión (17), que representa una *ley de orden tres*, indica que las reacciones que obedecen esta ley tienen una dependencia de orden uno de [A] y una dependencia de *orden dos* de [D].

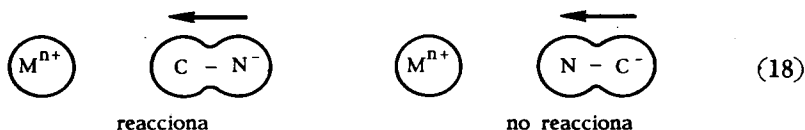
El orden de una reacción depende del número de especies químicas y del número de veces que cada especie química figura en la ley que expresa la velocidad. Frecuentemente, el orden de una reacción es igual al número de partículas que chocan en el paso que determina la velocidad de la reacción. Sin embargo, más adelante encontraremos ejemplos en los cuales el orden de la reacción es menor que el número de partículas que intervienen en el paso que determina 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 $A \rightarrow A'$ puede contener una cantidad de especies químicas que no están incluidas 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 cuáles 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.

6-3 COLISIONES EFICACES

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 las concentraciones de las especies químicas que intervienen en el paso lento de la reacción. Las concentraciones figuran, porque de ellas depende la probabilidad de choques entre las especies químicas que reaccionan. Si cada choque produjese una reacción, el papel de la constante de velocidad sería trivial. De hecho ocurre que en 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 de 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 ion 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 (18). 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 CN^- 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 del choque*. En la reacción del NH_3 con disolución acuosa de Ag^+ , la molécula de NH_3 ocupa el lugar de una molécula de H_2O 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 a una configuración tal que la reacción continúa sin nuevo aporte de energía, se dice que están en el *complejo activado*. La cantidad de energía necesaria para formar el complejo activado se denomina *energía de activación* (Figura 6-2). En aquellas reacciones cuya energía de activación es pequeña, la

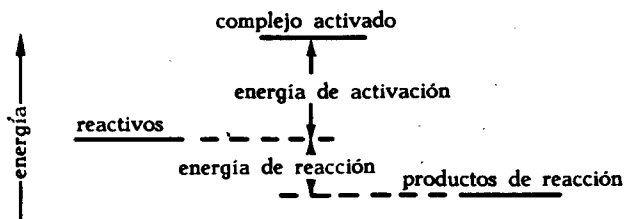


Figura 6-2 Energía relativa de los reactivos, del complejo activado y de los productos de reacción.

mayor parte de los choques tendrán energía suficiente para producir la reacción. Si la energía de activación es muy grande, resulta que todos los choques, excepto los más violentos, son ineficaces. En general, la magnitud de la constante de velocidad indica la inversa de 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 la reacción.

Es posible lograr que reacciones que poseen una 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, puede formarse a partir de choques de menor energía.

También existen reacciones que pueden producirse por un mecanismo que no depende de choques. En este caso la geometría de la reacción no afecta, por supuesto, 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 velocidad es una medida del número de veces 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 completamente despreciable.

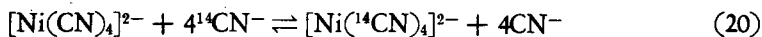
6-4 COMPLEJOS INERTES Y LÁBILES

Los complejos cuyos grupos ligantes pueden reemplazarse rápidamente por

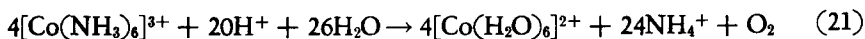
otros, se denominan *complejos lábiles*: aquellos en los cuales la sustitución de los grupos ligantes es lenta, se denominan *inertes*. Para dar a esta diferencia un cierto carácter cuantitativo, Henry Taube, que es actualmente profesor de Química de la Universidad de Stanford, sugirió que se llamaran lábiles los complejos en los cuales la sustitución de los grupos ligantes ocurre en menos de un minuto. Se especifica que la reacción deberá realizarse a 25°C y la concentración de los reactivos será 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. El ion cianuro forma complejos muy estables con iones metálicos como Ni²⁺ y Hg²⁺. La estabilidad indica que el equilibrio (19) está muy desplazado hacia la derecha y que el Ni²⁺ prefiere el



CN⁻ al H₂O como grupo ligante. Si a la solución se le añade ion cianuro marcado con ¹⁴C, éste es incorporado al complejo en forma casi instantánea¹ (20). En consecuencia, podemos decir que la estabilidad de este complejo no asegura su carácter inerte.



Las cobalto(III) amminas como [Co(NH₃)₆]³⁺ son inestables en disolución ácida. En estado de equilibrio se observa la conversión casi total en [Co(H₂O)₆]²⁺, NH₄, y O₂ (21). Sin embargo, el [Co(NH₃)₆]³⁺ se puede conser-



var durante días en solución ácida a temperatura ambiente sin descomposición perceptible. La velocidad de descomposición es muy pequeña, por lo tanto el compuesto es inestable en solución ácida, pero inerte.

En el Capítulo V discutimos la estabilidad de los compuestos de coordinación. En este capítulo se considera la velocidad de reacción o labilidad. Es importante recordar que estos términos se refieren a fenómenos diferentes. La estabilidad de un complejo depende de la *diferencia de energía entre los reactivos y los productos* (la energía de reacción en la Figura 6-2). Un compuesto estable tendrá una energía considerablemente menor que sus posibles productos. *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.

¹ El cianuro marcado, ¹⁴CN⁻, es químicamente casi idéntico al CN⁻ no marcado; por lo tanto, la reacción continúa hasta que la relación ¹⁴CN⁻/CN⁻ en el complejo es igual a la de la solución.

En el caso de los complejos hexacoordinados es posible predecir con cierta seguridad cuáles son lábiles y cuáles son inertes. El primero en llamar la atención sobre este hecho fue Taube, señalando que la estructura electrónica de un complejo desempeña un papel importante en la velocidad de sus reacciones. Ofrecemos a continuación 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 cuales el átomo central metálico contiene electrones d en orbitales e_g (que son los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} que apuntan hacia los seis grupos ligantes, véase Sección 2-5), por ejemplo $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $d^{10}(t_{2g}^6 e_g^4)$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $d^7(t_{2g}^5 e_g^2)$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $d^9(t_{2g}^6 e_g^3)$; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $d^8(t_{2g}^6 e_g^2)$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $d^5(t_{2g}^3 e_g^2)$.

2. Todos los complejos que contienen menos de tres electrones d , por ejemplo, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, d^1 ; $[\text{V}(\text{fen})_3]^{3+}$, d^2 ; $[\text{CaEDTA}]^{2-}$, d^0 .

Complejos inertes

Complejos d^3 octaédricos, además sistemas de spin bajo d^4 , d^5 y d^6 , por ejemplo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $d^3(t_{2g}^3)$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $d^6(t_{2g}^6)$; $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $d^6(t_{2g}^6)$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $d^6(t_{2g}^6)$.

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

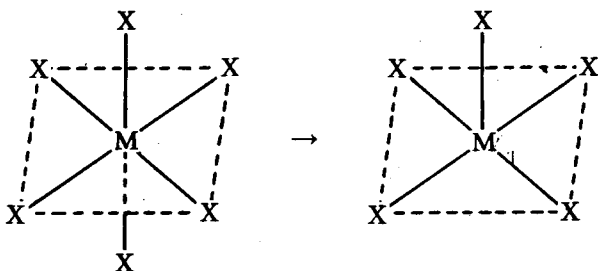
La teoría del campo cristalino permite presentar una clasificación más detallada que esta simple división en «inertes» y «lábiles». Se trata de comparar la energía de separación producida por el campo cristalino de un compuesto de coordinación, con la de su complejo activado (recordemos que el término «complejo activado» se refiere a una configuración de las moléculas de los reactivos que es tal que la reacción puede continuar sin nuevos aportes de energía).

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 para un compuesto y para un complejo activado derivado de aquél, 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 octaédricos activados y para complejos activados de forma de pirámide de base cuadrada (Tabla 6-1). Con estos datos se puede calcular la pérdida de ESCC al formarse el complejo

TABLA 6-1

Energías de estabilización por campo cristalino para complejos octaédricos y piramidal-cuadrangulares de spin alto



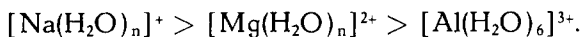
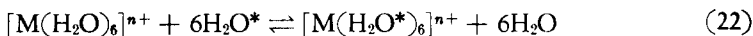
Sistema	ESCC, Δ		
	Octaédrico	Piramidal cuadrangular	Variación de la ESCC, Δ_0
d^0	0	0	0
d^1, d^6	0,40	0,45	-0,05
d^2, d^7	0,80	0,91	-0,11
d^3, d^8	1,20	1,00	+0,20
d^4, d^9	0,60	0,91	-0,31
d^5, d^{10}	0		0

activado. Hay considerable evidencia que permite suponer que muchos complejos octaédricos reaccionan por un proceso que incluye un compuesto intermedio pentacoordinado (Sección 6-7). Sin embargo, estos cálculos deben considerarse como una primera aproximación, porque el modelo en que se basan puede no ser estrictamente válido en todos los casos y es seguramente incorrecto en algunos.

Los datos de la Tabla 6-1 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 reaccionen lentamente y en realidad así lo hacen. Todos los otros complejos de spin alto debieran reaccionar rápidamente, predicción que también se cumple. Se han realizado cálculos similares para complejos de spin bajo. Usando los resultados de los cálculos para complejos de spin alto y de spin bajo, resulta que las velocidades de las reacciones 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 spin bajo). Existe cierta confirmación experimental para apoyar esta secuencia.

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. Las reglas aplicadas al explicar la estabilidad de los complejos metálicos (Sección 2-5), pueden aplicarse frecuentemente también para explicar su comportamiento cinético. 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 $[\text{AlF}_6]^{3-} > [\text{SiF}_6]^{2-} > [\text{PF}_6]^{-} > \text{SF}_6$. En forma similar, la velocidad del intercambio de agua (22) decrece al aumentar la carga del catión en el orden



Los complejos cuyo átomo central tiene un radio iónico pequeño reaccionan más lentamente que aquellos que poseen un átomo central de radio iónico mayor, por ejemplo $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. En una serie de complejos metálicos octaédricos con los mismos grupos ligantes, aquellos cuyo ión central posee la mayor relación de carga a radio son los que reaccionan más lentamente. La validez de esta generalización es apoyada por los datos de intercambio de agua que se resumen en la Figura 6-3. Es interesante observar que de los elementos de transición del periodo cuarto de la Figura 6-3, el más lento en reaccionar es el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que es un sistema d^8 como lo predice la teoría del campo cristalino. (Los iones M^{2+} hidratados del periodo cuarto son todos complejos de spin alto.) La gran velocidad para el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ha sido atribuida al intercambio de moléculas de agua por encima y por debajo del plano del cuadrado de los complejos octaédricos con distorsión tetraédrica. Las cuatro moléculas de agua situadas en el plano del cuadrado parecen reaccionar en forma considerablemente más lenta.

En general, los complejos tetracoordinados (tanto tetraédricos como cuadrangulares planos) reaccionan más rápidamente que los sistemas análogos hexacoordinados. Como se explicó anteriormente, el complejo muy estable $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ sufre un intercambio rápido con $^{14}\text{CN}^-$ (20). La velocidad de intercambio es pequeña para complejos hexacoordinados que tienen aproximadamente la misma estabilidad, por ejemplo $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Es posible que la mayor velocidad de las reacciones de los complejos tetracoordinados sea debida al hecho de que existe suficiente espacio en las cercanías del ión central para que un quinto grupo pueda penetrar en la esfera de coordinación. La presencia de un quinto grupo ayudaría a liberar uno de los grupos ligantes originales.

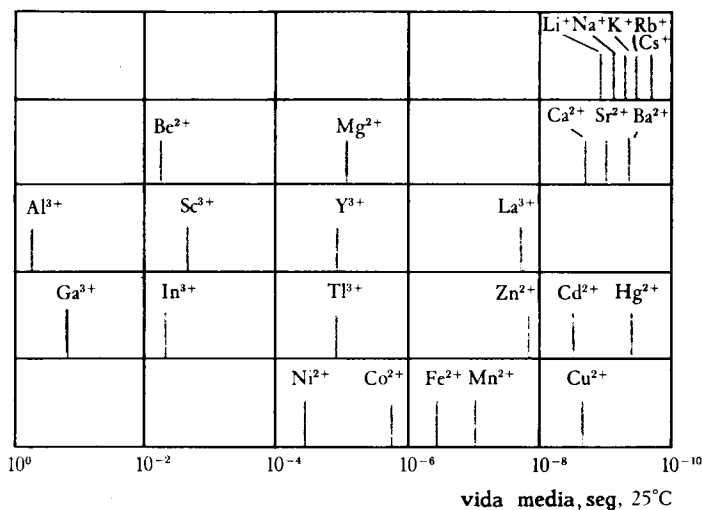


Figura 6-3 Vidas medias para el intercambio de agua para iones metálicos hidratados. (Tomado de M. Eigen, *Pure Appl. Chem.*, 6, 105, 1963).

A los complejos cuadrangulares planos no les es aplicable la generalización relativa a la relación de la carga al radio, que da buenos resultados en el caso de los complejos hexacoordinados. Así, para la triada del níquel se tiene que el tamaño del ion M^{2+} aumenta al aumentar el número atómico, pero la velocidad de reacción disminuye en el orden $Ni^{2+} > Pd^{2+} >> Pt^{2+}$. La velocidad de intercambio de $^*Cl^-$ con el $[AuCl_4]^-$ es aproximadamente 10^4 veces mayor que la del $[PtCl_4]^{2-}$, a pesar de que, si se aplicara el criterio de la carga de los iones metálicos debiera esperarse lo contrario.

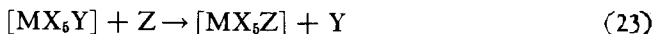
Como se observara anteriormente, la *velocidad* de una reacción *depende* de su *mecanismo*; el mecanismo comprende la configuración y la energía del complejo activado y, por lo tanto, la energía de activación. En los *sistemas octaédricos*, la energía de activación depende fuertemente de la *ruptura de enlaces metal-grupo ligante*; por lo tanto, si el átomo posee una *carga positiva* grande este hecho *retarda* la *pérdida de un grupo ligante*. En los *sistemas tetracoordinados*, tiene gran importancia la *formación de nuevos enlaces metal-grupo ligante*, que es favorecida por la presencia de una *carga positiva* grande sobre el ion *metálico*.

En consecuencia, las reglas que permiten predecir el comportamiento de la velocidad de reacción en los sistemas hexacoordinados frecuentemente no pueden aplicarse a complejos de índice de coordinación menor. Como el comportamiento respecto a la velocidad de reacción depende del mecanismo y como se sabe que las reacciones de los complejos metálicos proceden de acuerdo con una gran variedad de caminos, es imposible formular generalizaciones aplicables a todos los complejos, cualquiera sea el tipo de mecanismo de la reacción. A pesar de lo que acabamos de decir, las reglas esbozadas en esta sección dan resultados que están en sorprendente acuerdo con los resultados experimentales, en el caso de los complejos octaédricos.

6-5 MECANISMO DE LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN

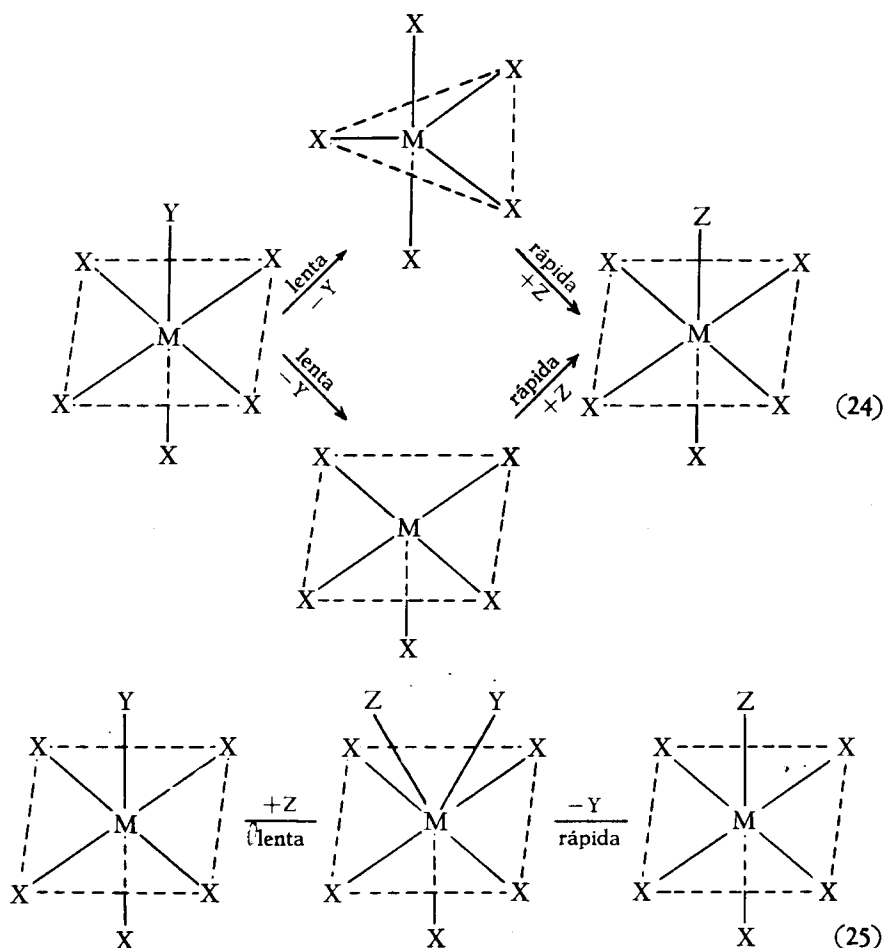
Consideremos ahora la aplicación de diversas técnicas, entre ellas la cinética, a la determinación de los mecanismos de reacción. Las reacciones de los compuestos de coordinación pueden dividirse en dos grandes categorías: *reacciones de sustitución* y *reacciones redox*. Cada una de ellas admite una gran variedad de posibles mecanismos.

Existen dos mecanismos básicos para reacciones de sustitución: procesos de *disociación* y procesos de *desplazamiento*. Ilustraremos estos dos mecanismos para el caso de la reacción general de sustitución octaédrica (23). El *mecanismo*



de *disociación* consiste en la pérdida lenta de Y para dar un compuesto intermedio o pentacoordinado. Este paso es el que determina la velocidad. La subsiguiente adición de Z al compuesto intermedio es rápida (24). Este proceso se denomina proceso S_N1 que significa *sustitución, nucleofílica unimolecular*. La reacción es nucleofílica porque el grupo ligante que llega busca un centro positivo (como lo es el núcleo de un átomo), que en este caso es el átomo metálico. *Reacciones unimoleculares* son aquellas en las cuales el paso que determina la velocidad comprende una sola molécula, átomo o ion.

Las reacciones de *desplazamiento* o *mecanismos S_N2* comprenden la formación de una sustancia intermedia heptacoordinada en un paso lento y su disociación en un paso rápido (25). Esta reacción es *bimolecular*; hay dos especies químicas afectadas en el paso lento. Estos dos mecanismos pueden ser diferenciados, observando que en un proceso S_N1 la característica más importante consiste en la ruptura de un enlace; en un proceso S_N2 la formación de un enlace adicional metal-grupo ligante. La designación S_N1 o S_N2 indica entonces la importancia relativa de la formación y ruptura de enlaces en el paso que determina la velocidad de una reacción. Estudiemos ahora algunos sistemas



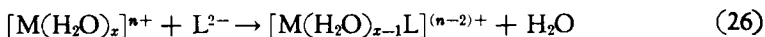
para ver cómo se obtuvo la información sobre el mecanismo de las reacciones de sustitución en compuestos de coordinación.

6-6 REACCIONES DE SUSTITUCIÓN OCTAÉDRICAS

La reacción de sustitución más importante en disolución acuosa es la del intercambio de agua (22), que ha sido estudiada para numerosos iones metálicos (Figura 6-3). El intercambio del agua de la esfera de coordinación del metal con el agua que actúa como disolvente ocurre con gran rapidez en el caso de la mayoría de los iones metálicos. Por este motivo, la velocidad de reacciones

de este tipo ha sido estudiada empleando técnicas de relajación. Estos métodos consisten en lo siguiente: un sistema que está en equilibrio es perturbado, por ejemplo, por un brusco aumento de temperatura. En estas nuevas condiciones, o sea a la temperatura más alta, ya no estará en equilibrio. Lo que se mide es la velocidad con que vuelve a alcanzar el estado de equilibrio. Si se puede modificar la temperatura de una disolución en 10^{-8} segundos, se puede medir la velocidad de reacciones que duren más de 10^{-8} segundos.

También ha sido medida la velocidad con que son reemplazadas las moléculas de agua coordinadas por SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, EDTA y otras especies químicas en el caso de numerosos iones metálicos (26). Las velocidades de estas reacciones



dependen de la concentración del ion metálico hidratado, pero son independientes de la concentración del grupo ligante que entra y reemplaza al agua. La ley que resulta es de orden uno, Ecuación (27). En muchos casos se encuen-

$$\text{velocidad} = k[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}] \quad (27)$$

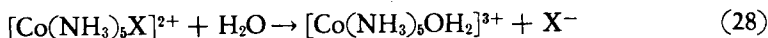
tra que la velocidad de una reacción del tipo (26) para un cierto metal dado es independiente de la naturaleza del grupo ligante que puede ser H_2O , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ o EDTA (L). Estas observaciones, unidas al hecho de que la ley cinética no incluye al grupo ligante que entra, sugieren que las reacciones de este tipo se producen por un mecanismo en el cual el paso lento consiste en la ruptura de un enlace entre el ion metálico y el agua. La especie química resultante coordina entonces rápidamente con cualquier grupo ligante cercano.

Como se indicó en la Sección 6-4, el hecho de que los iones metálicos hidratados más cargados, como Al^{3+} y Sc^{3+} , intercambian H_2O más lentamente que los iones M^{2+} y M^{+} , también constituye una indicación de que la ruptura de un enlace es el paso importante que determina la velocidad de estas reacciones. La evidencia que se obtiene de estos estudios no es concluyente, pero sí sugiere que los procesos S_NE son importantes en las reacciones de sustitución de iones metálicos hidratados.

Los aminocomplejos del cobalto(III) son probablemente los compuestos de coordinación más ampliamente estudiados. Estos compuestos se prestan particularmente bien para los estudios cinéticos por su estabilidad, facilidad de preparación y por la lentitud de sus reacciones. La mayor parte de las investigaciones sobre estos complejos se ha realizado en disolución acuosa, por eso debe considerarse en primer término cómo reaccionan estos complejos con el agua que constituye el disolvente. En general, se observa que el amoniaco o las aminas coordinadas a cobalto(III) son reemplazadas muy lentamente por el agua, por lo cual usualmente sólo se considera la sustitución de ligantes que

no sean aminas.

Se han estudiado las reacciones del tipo (28) que resultaron ser de primer



orden en el complejo de cobalto (X puede ser un anión cualquiera). Como en disolución acuosa la concentración del agua siempre es aproximadamente igual a 55,5 M, no pueden determinarse los efectos de la variación de la concentración del agua sobre la velocidad de reacción. En disolución acuosa, es imposible distinguir experimentalmente entre las leyes cinéticas (29) y (30) en vista de

$$\text{velocidad} = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}] \quad (29)$$

$$\text{velocidad} = k'[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{H}_2\text{O}] \quad (30)$$

que k puede ser simplemente igual a $k'[\text{H}_2\text{O}] = k'[55,5]$. En consecuencia, las leyes cinéticas no permiten decidir si el agua interviene o no en el paso que determina la velocidad. Para aclarar si estas reacciones proceden por un mecanismo S_N2 de desplazamiento de X por agua o por una disociación S_N1 seguida por la adición de agua, se deben obtener datos experimentales de otro tipo.

Hay dos tipos de experimentos que han proporcionado buena información sobre el mecanismo de estas reacciones. La velocidad de hidrólisis (desplazamiento de un cloruro por agua) del *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ es aproximadamente 10^3 veces mayor que la de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Ahora bien, se supone que un aumento de la carga del complejo fortalece los enlaces entre el metal y el grupo ligante y por lo tanto retarda su ruptura. También es de esperar que el aumento de la carga del complejo tenga el efecto de atraer a los grupos ligantes y favorezca las reacciones de desplazamiento. Como lo que se observa es una disminución de la velocidad al aumentar la carga sobre el complejo, parece que el proceso que opera es del tipo de disociación (S_N1).

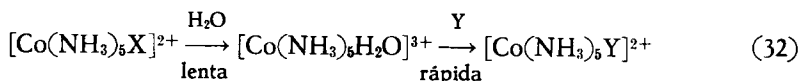
Otro indicio se obtiene al estudiar la hidrólisis de una serie de complejos relacionados con el *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$. En estos complejos, la etilendiamina fue reemplazada por diaminas similares, en las cuales los átomos de hidrógeno habían sido reemplazados por grupos CH_3 . Los complejos que contienen las aminas sustituidas reaccionan más rápidamente que el complejo de etilendiamina. Al reemplazar H por CH_3 se aumenta el volumen de los grupos ligantes. Si se preparan modelos de estos compuestos, se observa que al aumentar el volumen de los grupos ligantes resulta más difícil para un grupo ligante atacante acercarse al átomo de metal. Esta acumulación estérica debe retardar una reacción S_N2 . Al acumular grupos ligantes voluminosos en las proximidades del metal, lo que se hace es favorecer un proceso de disociación, porque al eliminar un grupo ligante se alivia la congestión. Por lo tanto, el aumento de velocidad observado cuando se usan los ligantes más voluminosos constituye buena evidencia a favor de un proceso S_N1 .

Como resultado de gran número de estudios sobre los ácidos aminocomplejos del cobalto(III) parece que la sustitución del grupo ácido por agua tiene lugar por un proceso de carácter primordialmente disociativo. La unión entre el cobalto y el grupo ligante se estira hasta una distancia crítica antes de que una molécula de H₂O comience a ingresar en la esfera de coordinación. En complejos cuya carga es 2+ o mayor, la ruptura de un enlace metal-grupo ligante es muy difícil y entonces aumenta la importancia de la molécula de agua entrante.

Se ha observado que la sustitución de un acidogrupo (X⁻) en un complejo de cobalto(III) por un grupo diferente del H₂O (31) tiene lugar por la susti-



tución inicial por el agua disolvente, con sustitución subsiguiente del agua por el grupo nuevo Y (32). Es por esta razón que en muchas reacciones del



cobalto(III) las velocidades de reacción (31) son iguales a las velocidades de hidrólisis (28).

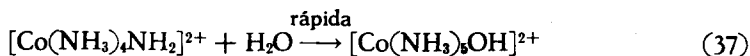
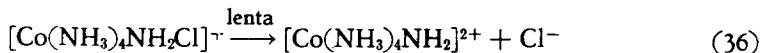
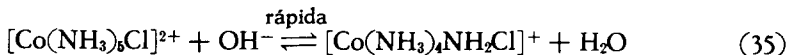
En relación con su reactividad frente a los complejos amminados del cobalto(III) el ion hidróxido ocupa una posición única. Reacciona muy rápidamente (unas 10⁶ veces más rápido que el H₂O) con aminocomplejos de cobalto(III) en una reacción de *hidrólisis básica* (33). En esta reacción se observa



que la velocidad depende de la concentración del grupo ligante OH⁻ en una ecuación de primer orden pero la cinética es de orden dos. Este hecho, unido

$$\text{velocidad} = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{OH}^-] \quad (34)$$

a la poco común rapidez de la reacción, hacen pensar que el OH⁻ es un reactivo nucleofílico excepcionalmente bueno frente a Co(III) y que la reacción se produce a través de un producto intermedio de tipo S_N2. Sin embargo, existe otro mecanismo (35), (36), (37) que también explica este comportamiento. En la



reacción (35), el [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ actúa como un ácido de Brönsted para dar

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]^+$, que se conoce como *amido* compuesto (que contiene $:\text{NH}_2^-$) que es la base conjugada del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. A partir de aquí, la reacción procede por un mecanismo S_N1 (36) para dar un compuesto intermedio pentacoordinado que reacciona con las abundantes moléculas del disolvente para dar el producto final observado (37). Este mecanismo es consistente con una cinética de orden dos y sin embargo comprende un mecanismo S_N1 . Como la reacción se produce a través de la base conjugada del complejo inicial en un proceso S_N1 que determina la velocidad, se la ha designado con el símbolo $S_N1\text{CB}$.

La tarea de determinar cuál de estos dos mecanismos explica mejor los hechos es muy difícil. Sin embargo, existe evidencia muy convincente a favor del mecanismo basado en la hipótesis $S_N1\text{CB}$. Entre los mejores argumentos citaremos los siguientes: Los complejos octaédricos de cobalto(III) reaccionan en general por un proceso de disociación y no hay ninguna razón convincente para admitir que el OH^- deba iniciar un proceso S_N2 . El ion hidróxido no es muy nucleófilo frente al Pt(II) y no parece razonable suponer que resulte desusadamente reactivo frente a Co(III). En las reacciones del Co(III) en disoluciones no acuosas hay excelente evidencia para admitir la existencia de los compuestos intermedios pentacoordinados propuestos en el mecanismo $S_N1\text{CB}$.

Existe finalmente otro indicio importante que consiste en la observación que si en un complejo de Co(III) no hay enlaces N—H, el complejo reacciona lentamente con el OH^- . Este hecho permite inferir con cierta seguridad que las propiedades ácido-base del complejo son más importantes para la velocidad de reacción que las propiedades nucleofílicas del OH^- . La reacción de hidrólisis alcalina de los aminocomplejos del cobalto(III) ilustra el hecho frecuente de la posibilidad de diversas interpretaciones de los datos cinéticos y la necesidad de realizar experimentos basados en razonamientos muy sutiles para poder eliminar uno o más de los mecanismos posibles.

Se han estudiado las reacciones de sustitución de una gran variedad de complejos octaédricos. En la mayor parte de los casos en que se ha intentado una interpretación del mecanismo se ha postulado un proceso disociativo. Esto no debe sorprender, porque la presencia de seis grupos ligantes alrededor del átomo central no deja mucho espacio libre para agregar otro grupo. En muy pocos casos se ha presentado evidencia a favor de compuestos intermedios heptacoordinados o a favor de la influencia del grupo ligante entrante. En consecuencia, el mecanismo S_N2 no puede descartarse y continúa siendo un paso concebible para explicar la sustitución octaédrica.

6-7 SUSTITUCIÓN CUADRANGULAR PLANA

Si el índice de coordinación del metal es menor que seis, los complejos

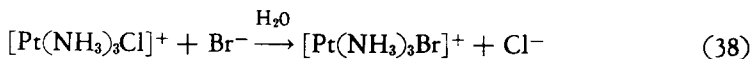
TABLA 6-2

La velocidad de las reacciones de ciertos complejos de Pt(II)

Reacción	t_1 a 25° C, min
$[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^- + \text{Cl}^-$	300
$[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{PtNH}_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]^0 + \text{Cl}^-$	310
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]^+ + \text{Cl}^-$	300
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+} + \text{Cl}^-$	690

reaccionarán probablemente por un proceso de desplazamiento de mecanismo S_N2 . De estos complejos, en los que el índice de coordinación del metal es menor que seis, los más estudiados son los complejos tetracoordinados del platino(II). Se ha presentado evidencia experimental a favor de su interpretación mediante el mecanismo S_N2 . La Tabla 6-2 muestra las velocidades de reacción de ciertos complejos de platino(II) que poseen diferentes cargas. En la serie de complejos que se presentan en la Tabla 6-2, la carga varía de -2 a $+1$ y sin embargo la velocidad de reacción se modifica en un factor de sólo dos (lo cual representa un efecto muy pequeño). A medida que la carga sobre el complejo es más positiva, la ruptura de un enlace Pt—Cl debería hacerse cada vez más difícil pero en cambio la situación es más favorable para la formación de un nuevo enlace. El efecto pequeño de la carga sobre la velocidad de reacción sugiere que ambos procesos, tanto la formación como la ruptura de enlaces son importantes, como es característico para mecanismos S_N2 .

Si la cinética fuese de orden dos, es decir, de orden uno en el complejo de Pt(II) y de orden uno en el grupo ligante entrante, se tendría una excelente evidencia en apoyo de la importancia del grupo ligante. En efecto, los resultados del estudio de las reacciones de numerosos complejos de platino(II) con gran variedad de grupos ligantes confirman este punto de vista. Hay una pequeña complicación que se debe al hecho de que el agua, que actúa como disolvente, es también un grupo ligante potencial. El resultado es que reacciones como la (38) obedecen una ley de velocidad que



contiene dos términos (39). Cuando se observa una ley cinética de este tipo se

$$\text{velocidad} = k[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+] + k' [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+][\text{Br}^-] \quad (39)$$

supone que la reacción se produce por dos mecanismos, sólo uno de ellos involucra al Br^- en el paso que determina la velocidad.

La experiencia adquirida con las reacciones del platino(II) indica que el paso independiente del Br^- no es un proceso $\text{S}_{\text{N}}1$, por eso se ha postulado que primero el disolvente agua reemplaza al Cl^- en un paso lento y luego el Cl^- es reemplazado por Br^- en un paso rápido. La Figura 6-4 describe este mecanismo. Se ha demostrado la participación del disolvente realizando experimentos similares en un cierto número de disolventes diferentes. Si el disolvente es un grupo ligante malo, (CCl_4 , C_6H_6) la cinética es de orden dos y el grupo ligante probablemente penetra directamente en el complejo, si el disolvente es un buen grupo ligante (H_2O , alcoholes), el camino de orden uno también contribuye a la reacción.

La influencia del disolvente es muy grande tanto en las reacciones de los complejos cuadrangulares planos del platino(II) como en el caso de los complejos octaédricos del cobalto(III). Debe tenerse en cuenta que en todos los procesos que tienen lugar en disolución, el disolvente desempeña un papel importante. Por esta razón, el comportamiento que se observa en agua puede diferir mucho del que se encuentra en otros disolventes.

En la actualidad se acepta generalmente que los complejos del platino(II) reaccionan por un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$. Parece probable que este proceso también es el que predomina en las reacciones de sustitución de otros complejos cuadrangulares, pero se ha realizado poco trabajo experimental en este campo. Cuando el grupo ligante entrante desempeña un papel en la determinación de la velocidad de la reacción, resulta muy importante determinar cuáles son los grupos ligantes que provocan las reacciones más rápidas.

Los estudios cinéticos han permitido concluir que los grupos ligantes con un gran efecto trans (Sección 4-8) también se adicionan rápidamente a complejos de platino(II). Los grupos tales como las fosfinas, SCN^- y I^- reaccionan

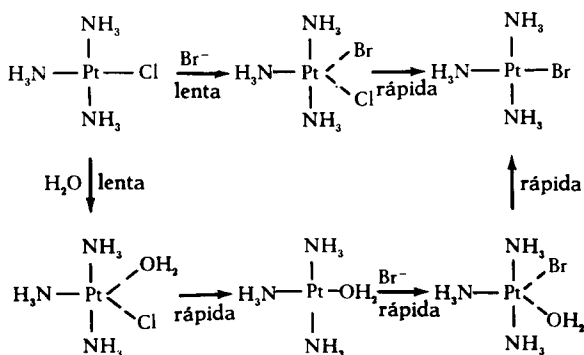


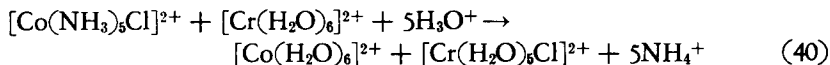
Figura 6-4 Mecanismo de la reacción (38)

rápida-mente con los complejos de platino(II): las aminas, Br^- y Cl^- reaccionan con velocidad intermedia; H_2O y OH^- reaccionan lentamente. En parte, este efecto refleja el carácter *nucleofílico* (la atracción hacia un centro positivo) de estos grupos e indica que el OH^- posee poco carácter nucleofílico, al menos frente al Pt(II) . Sin embargo, el orden de la reactividad no refleja solamente la atracción de los grupos ligantes hacia un centro positivo. Si fuese así, el Cl^- debiera ciertamente reaccionar más rápidamente que los aniones más grandes, como Br^- y I^- . El orden de reactividad que se observa puede relacionarse con la facilidad con que el grupo ligante entrante es capaz de ceder electrones al Pt(II) . El ion yoduro cede electrones más fácilmente que el ion cloruro. La correlación entre el potencial de oxidación del grupo entrante y su reactividad resulta razonablemente buena. En general se observa que los grupos más fácilmente oxidables son los que reaccionan más rápidamente con los complejos de platino(II).

Se ha realizado sólo un número muy limitado de estudios cinéticos y de mecanismos de reacción para complejos metálicos tetraédricos. Estos complejos son mucho menos frecuentes que los octaédricos y sus reacciones de sustitución suelen ser muy rápidas. Es posible que la gran velocidad de estas reacciones represente un indicio, al menos parcial, de que proceden mediante un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$. La energía de activación que se requiere para producir la reacción se reduce si uno de los grupos ligantes entrantes es capaz de ayudar a romper el enlace metal-grupo ligante.

6-8 MECANISMOS DE LAS REACCIONES REDOX

Consideremos ahora a la otra categoría de reacciones de compuestos de coordinación, constituida por las reacciones redox. Se denominan *reacciones redox* aquellas en las cuales varía el estado de oxidación de algunos átomos. En la reacción (40), el estado de oxidación del Co varía de $3+$ a $2+$ (el Co se



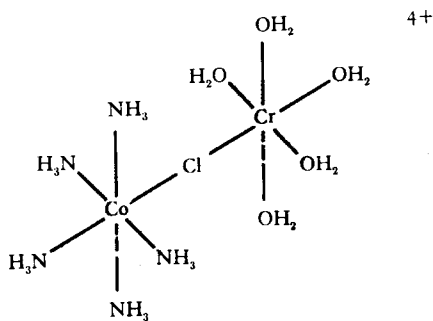
reduce); el estado de oxidación del cromo aumenta de $2+$ a $3+$ (el Cr es oxidado). Esta variación en el estado de oxidación implica la transferencia de un electrón de Cr(II) a Cr(III) (41), (42). Al proponer un mecanismo para esta



reacción, se debe indicar cómo es transferido el electrón. En este caso, aparecen

como posibles dos pasos. En uno de ellos, se supone que el electrón salta efectivamente de una especie a la otra. Este mecanismo se denomina de *transferencia electrónica* o del *complejo activado de la esfera exterior*. En el otro proceso, se supone que el oxidante y el reductor se ponen en contacto mutuo a través de alguna molécula, átomo o ion que puede ser atravesado por el electrón. Este mecanismo se denomina de *transferencia atómica* o del *complejo activado con puente*.

Taube y sus colaboradores realizaron experimentos muy elegantes para demostrar la validez del paso de transferencia atómica. Una de las muchas reacciones estudiadas fue la reacción (40). Se observó que al reducir el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ mediante Cr^{2+} el derivado de Cr^{3+} obtenido siempre contiene un ion cloruro. Se realizaron entonces estudios más detallados disolviendo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ marcado con $^{36}\text{Cl}^-$ en una solución que contenía Cr^{2+} y Cl^- no marcado. Después de la reducción, que se produce muy rápidamente, se examinó el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ obtenido, encontrando que sólo contenía iones $^{36}\text{Cl}^-$ marcados. Esto demuestra que el complejo de cobalto constituye la única fuente del cloro que se encuentra en el complejo de cromo(III). Para explicar este proceso, se propuso un mecanismo cuyo complejo activado contiene átomos de cobalto y de cromo ligados a través de un ion cloruro(I). El puente de cloruro proporciona un buen sistema para la transferencia de electrones de un

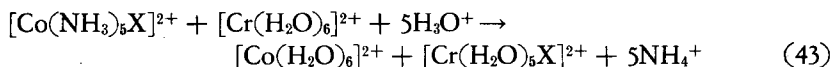


metal al otro, de la misma manera que un alambre de cobre que conecta dos electrodos constituye un buen sistema para la transferencia de electrones. Una vez que un electrón ha sido transferido del $\text{Cr}(\text{II})$ al $\text{Co}(\text{III})$, el $\text{Cr}(\text{III})$ formado atrae al Cl^- más intensamente que el $\text{Co}(\text{II})$ y en consecuencia el Cl^- llega a formar parte del complejo de $\text{Cr}(\text{III})$. La transferencia directa de un electrón del complejo de cromo al complejo de cobalto seguido por la transferencia del $^{36}\text{Cl}^-$ parece muy poco probable. En efecto, si el mecanismo fuera éste, habría que esperar que el Cl^- no marcado de la solución fuese incorporado

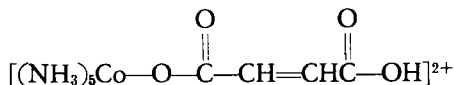
al complejo de Cr(III) con la misma facilidad que el $^{36}\text{Cl}^-$ ligado inicialmente al cobalto.

El estudio de la reacción (40) y similares representa una muy buena elección, porque los complejos de Co(III) y Cr(III) son inertes, mientras que los del Cr(II) y Co(II) son lábiles. Por lo tanto, la reacción redox, que es rápida, ha finalizado mucho antes de que comiencen a producirse reacciones de sustitución en los complejos de Co(III) y Cr(III). Debido a su carácter lábil, el complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ puede perder rápidamente una molécula de agua para formar el compuesto intermedio activado I, que contiene el puente. Los resultados obtenidos requieren un mecanismo en el cual resulta que el cloruro coordinado nunca puede escaparse solo a la solución, porque en este caso se formarían cantidades apreciables de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ no marcado. El mecanismo que supone la existencia de un puente de $^{36}\text{Cl}^-$ entre el cromo y el cobalto durante la transferencia de electrones parece explicar muy bien los resultados experimentales.

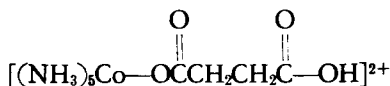
Se ha estudiado la reducción de una serie de complejos del cobalto(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ mediante soluciones de cromo(II). Con X igual a NCS^- , N_3^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, Cl^- , Br^- y SO_4^- se observó la transferencia del grupo X al cromo (43). Estos resultados indican que todas estas reacciones proceden por



el mecanismo de transferencia atómica. Las velocidades de estas reacciones aumentan de acuerdo con el siguiente orden $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- < \text{SO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$. Es probable que los iones que más fácilmente forman puentes y que proveen el mejor paso para los electrones sean también los que producen las reacciones más rápidas. Es interesante observar que en el complejo

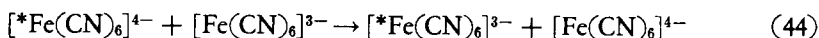


es fácilmente reducido por Cr(II), mientras que la reducción de



es mucho más lenta. Se cree que la diferencia es debida a que, a pesar de que ambos grupos forman puente entre el cobalto y el cromo, la molécula orgánica que contiene dobles enlaces entre carbono y carbono es un conductor mucho mejor de los electrones.

Las reacciones redox que proceden por transferencia de electrones a través de un grupo puente son muy comunes. En las reacciones estudiadas, después de la reacción redox se produce la transferencia del átomo que hace de puente. Este resultado no es necesariamente una consecuencia del mecanismo, pero cuando no se produce es difícil determinar si en el proceso ha intervenido un átomo puente o no. Hay un cierto número de reacciones redox que proceden probablemente por un mecanismo directo de transferencia electrónica. La velocidad de la reacción redox (44) (que en realidad no es ninguna

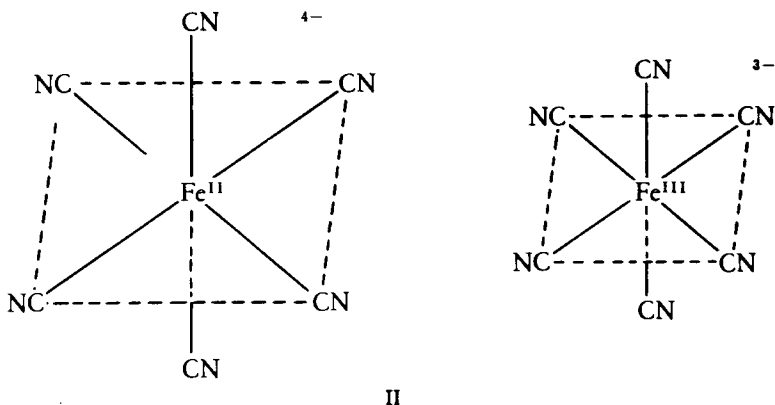


reacción) puede estudiarse marcando cualquiera de los complejos mediante un isótopo radioactivo del Fe o con ^{14}C ; esta reacción es sumamente rápida.

Tanto el ion ferrocianuro como el ion ferricianuro son inertes. El $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ es un sistema d^6 de spin bajo; el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ es un sistema d^5 de spin bajo; por lo tanto las reacciones de pérdida o intercambio de CN^- o cualquier reacción de sustitución son todas muy lentas. La reacción redox es muy rápida, este hecho unido a que las reacciones de sustitución son lentas, elimina la posibilidad de un mecanismo de transferencia de electrones a través de un complejo activado con puente, porque la formación de este complejo activado equivale a un proceso de sustitución.

Si eliminamos el proceso del puente, sólo nos queda la transferencia directa de electrones. Por razones teóricas, existe un requerimiento crítico para este proceso. El principio de Franck-Condon establece que durante el intervalo de tiempo en que se produce una transición electrónica, no puede haber un cambio apreciable en la disposición de los átomos. En otros términos, los electrones que son muy ligeros se mueven mucho más deprisa que los átomos, mucho más pesados que ellos. Consideremos ahora el efecto de este principio en un proceso de transferencia directa. ~~Los grupos ligantes pueden aproximarse más al ion Fe^{3+} que al ion $\text{Fe}^{2+}(\text{II})$, que es más grande.~~ Durante la transferencia de un electrón desde $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ no se mueve ninguno de los átomos Fe, C o N. El resultado de la transferencia será un $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en el que los enlaces Fe—C son demasiado largos y un $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en el cual los enlaces Fe—C son demasiado cortos. Estos dos productos tendrán una energía superior a la de los iones normales, en los cuales las distancias Fe—C son las que les corresponden (es decir las que dan al sistema la energía mínima).

El ejemplo descrito constituye un ejemplo de máquina que produce el movimiento perpetuo. Hemos tomado iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, transferimos electrones y obtuvimos los mismos iones que poseen ahora, cada uno de ellos, una energía mayor. Un proceso en el cual se obtendría una ganancia neta de energía como la descrita aquí es imposible; la descripción de la reacción no puede ser correcta. La reacción sólo puede tener lugar si suministramos por



lo menos la misma cantidad de energía que obtenemos. ~~Es así que antes de que pueda tener lugar la transferencia electrónica, los enlaces Fe—C del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ deben acortarse, los enlaces Fe—C del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ deben alargarse y para que ello ocurra debe agregarse energía al sistema.~~ Una configuración adecuada para esta reacción sería aquella en la cual los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ tuviesen geometrías equivalentes. En este caso, reactivos y productos de reacción en el proceso de transferencia de electrones serían equivalentes y no se produciría energía como resultado del proceso de transferencia electrónica.

Es posible explicar las velocidades de muchas reacciones que se producen por el mecanismo de transferencia electrónica considerando la cantidad de energía necesaria para que los reactivos y los productos de la reacción se parezcan. Como los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ya son muy parecidos se requiere sólo una pequeña cantidad de energía (la energía de activación) para que resulten suficientemente parecidos. Por esta razón la transferencia electrónica puede ser rápida. La reacción (45) es muy lenta. Los complejos



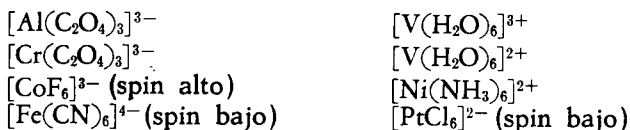
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ no difieren mayormente en su tamaño, por lo cual cabría esperar que el intercambio de electrones entre estos dos complejos fuera rápido. ~~Sin embargo, los dos complejos difieren en su configuración electrónica. El $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ es $t_{2g}^5 e_g^2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ es t_{2g}^6 . Por esta razón, antes de que se pueda producir la transferencia electrónica, deben cambiar las longitudes de los enlaces Co—N y además las configuraciones electrónicas.~~ Este es el motivo por el cual la reacción resulta muy lenta.

Existen otros factores que influyen sobre la velocidad de los procesos de transferencia directa de electrones. Cuanto mayor es la conductividad de sus

grupos ligantes, por ejemplo, tanto más fácilmente debiera producirse la transferencia electrónica entre dos complejos. Se supone que los iones cianuro son buenos conductores y efectivamente se encuentra que las reacciones de transferencia electrónica entre complejos cianurados parecidos, son rápidas. Lo mismo se observa con los sistemas muy conductores $[M(\text{fen})_3]^{n+}$ y $[M(\text{bipi})_3]^{n+}$ en relación con $[M(\text{en})_3]^{n+}$ y $[M(\text{NH}_3)_6]^{n+}$.

PROBLEMAS

1. Indique cuál de los siguientes complejos será inerte o lábil y de las razones para su elección.

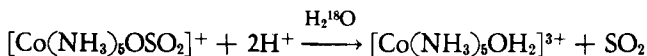


2. Indique el orden de decreciente labilidad para complejos análogos de cada uno de los iones metálicos de la siguiente serie, y explique las razones de su respuesta. (a) Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , y Ra^{2+} . (b) Mg^{2+} , Al^{3+} , y Si^{4+} . (c) (spin alto), Ca^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , y Zn^{2+} .

3. Explique por qué el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reduce mucho más lentamente al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ que al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Escriba la fórmula de cada uno de los complejos de Cr(III) formados.

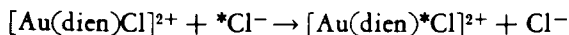
4. El complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]^+$ reacciona en solución ácida generando SO_2 . Se puede esperar que la ley cinética de esta reacción será de la forma

$$\text{velocidad} = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3^+][\text{H}^+]$$



Es probable que si la reacción se produce en solución acuosa con el oxígeno del agua marcado con ^{18}O , no se incorporará ^{18}O en los productos de la reacción. Proponga un mecanismo razonable que sea consistente con la forma de la ley cinética y con la no incorporación de oxígeno marcado en los productos de la reacción.

5. Los complejos $[\text{AuCl}_4]^-$ y $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$ intercambian radiocloro muy rápidamente:

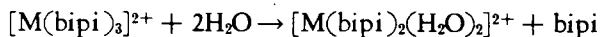


Las leyes cinéticas que rigen estas reacciones tienen la forma

$$\text{velocidad} = k[\text{complejo}] + k'[\text{complejo}][\text{Cl}^-]$$

Proponga un mecanismo razonable consistente con estos datos.

6. Los complejos $[\text{M}(\text{bipi})_3]^{2+}$ de los metales de transición del periodo cuarto se disocian en agua. Se han medido las velocidades de estas reacciones



encontrando que aumentan en el siguiente orden $\text{Fe}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} \sim \text{Cu}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+}$. Proponga una explicación para este orden de las reactividades.

BIBLIOGRAFÍA

- F. Basolo y R. G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, Wiley-Interscience Nueva York, 1958.
- H. Taube, "Rates and Mechanisms of substitution in inorganic complexes in solution", *Chem. Revs.* 50, 69 (1952).
- H. Taube, "Mechanisms of redox reactions of simple chemistry", en H. J. Emeléus y A. G. Sharpe (eds.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, Nueva York, 1959, vol. I, págs. 1-50.
- C. K. Ingold, R. S. Nyholm y M. L. Tobe, "Orienting effects in octahedral aquation", *Nature*, 187, 477 (1960). "Orientation in octahedral basic hidrólisis", *Nature*, 194, 344 (1962).
- R. G. Pearson, "Crystal field theory and substitution reactions of metal ions" *J. Chem. Educ.* 38, 164 (1961).
- F. Basolo y R. G. Pearson, "Mechanisms of substitution reactions of metal complexes", en H. J. Emeléus y A. Sharpe (eds.), *Advances in Inorganic Chemistry*, Academic Press, Nueva York, 1961, Vol III, págs. 1-89; "The trans effect in metal complexes", en F. A. Cotton (ed.) *Progress in Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, Nueva York, Vol. IV, págs. 381-453.
- N. Sutin "Electron exchange reactions", *Ann. Rev. Nuclear Sci.*, 12, 285 (1962).

Índice de complejos

- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 8, 116, 131
 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, 111
 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 63

 $[\text{AlF}_6]^{3-}$, 146

 $[\text{AuCl}_4]^-$, 147

d-, *l*- $[\text{Be}(\text{AB})_2]$, 73
 $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, 63

 $[\text{CdBr}_4]^{2-}$, 124

 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, 102, 103
 $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{NO}]$, 31
 $[\text{Co}\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_6]^{2+}$, 85
 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, 8
 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{3-}$, 88
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, 139
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 8, 87, 128
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 49, 87, 128, 160

 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, 146
d-, *l*- $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$, 88
 $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Br}]^{2-}$, 88
d-, *l*- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, 76, 83, 99, 139
d-, *l*-*cis*- $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$, 74
cis-, *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, 138, 151
 $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_2]^{6+}$, 74
 $[\text{CoF}_6]^{3-}$, 37, 46, 57

 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 128
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 11, 12, 37, 46, 49, 56, 87, 90, 93, 128, 143, 160
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, 11, 12, 90, 136, 151, 152, 156
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$, 92
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, 11, 89, 92, 136, 151
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$, 93
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$, 78
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$, 78, 93
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$, 152
 $[(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{O})_2]^{4+}$, 91
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OOCCHCHCOOH})]^{2+}$, 158
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})]^{2+}$, 158
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]^+$, 93
cis-, *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, 11, 12, 69
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]^+$, 152
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, 10
 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, 63
 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, 107
 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$, 107
 $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, 102
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 156
 $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, 94, 100
 $[\text{Cr}(\text{acac}-\text{Br})_3]$, 94
d-, *l*- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, 73
 $[\text{Cr}(\text{DMF})_3\text{Cl}_3]$, 84

- $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, 84
cis- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}]^+$, 84, 87
trans- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$, 87
cis-, *trans*- $[\text{Cr}(\text{gli})_3]$, 70
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 64, 84
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, 156
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, 84
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 85
cis-, *trans*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$, 69
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$, 10
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 112
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 65, 82, 112
- $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, 89, 104
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, 63, 89, 103, 104
 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, 104
 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, 104
 $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CF}_2\text{CF}_3)]$, 108
 $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$, 31
 $[\text{Fe}(\text{bipi})_3]^{2+}$, 84
 $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, 104, 106
 $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]$, 107
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 58, 128, 159
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 128, 159
 $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$, 128
 $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$, 128
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 128
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 115, 128
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, 120
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$, 120
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$, 115, 130
- $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 11, 12, 49
 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$, 78
 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$, 78
 $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, 12
- $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, 103
 $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$, 31
 $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]$, 108
 $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)]$, 108
 $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$, 108
 $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Na}]$, 108
- $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NCS})]$, 79
 $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{SCN})]$, 79
 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_6)]$, 107
 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, 146
- $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, 102
 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, 89
 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, 89, 143
 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, 124
 $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$, 125
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 85, 123
 $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 83
 $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 125
- $[\text{PF}_6]^-$, 146
- $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{NCS})_2]$, 79
 $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{SCN})_2]$, 79
 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2\text{OH}]^-$, 136
 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, 147, 154
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$, 10, 104
 $[\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4]$, 104
 $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$, 85
 $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$, 83
 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, 83
cis-, *trans*- $[\text{Pt}(\text{gli})_2]$, 69
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 93
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]^+$, 154
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$, 154
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]^+$, 93
cis-, *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, 10, 12, 67, 86, 95, 154
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$, 98
trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, 98
cis-, *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 98
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^-$, 154
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_2)(\text{NO}_2)\text{Cl}]$, 95
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})\text{piNO}_2]^+$, 67
 $[\text{Pt}(\text{P}(\text{Cl}_2)_2\text{Cl}_2)]$, 94
 $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{Cl}_2]$, 94
 $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)_2\text{Cl}_2]$, 94
cis- $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Br}_2]$, 108
cis- $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{CH}_3)_2]$, 108
 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, 12
 $[\text{Pt}(\text{en})_3]^{4+}$, 85

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$, 12
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, 12
trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^{2+}$, 91
trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]^{2+}$, 91
cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$, 97
trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$, 12, 97
trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]^{2+}$, 91
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$, 12
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, 12
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$, 12
d-, *l*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{pi}(\text{NO}_2)\text{ClBr}]$, 71, 75

 $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$, 104
 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, 106
 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, 83
 $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, 83
d-, *l*-*cis*- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, 74, 98
trans- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, 74, 98
 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 49

 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, 86
 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$, 86
cis-, *trans*- $[\text{Rh}(\text{pi})_2\text{Cl}_2]$, 69

 $[\text{SF}_6]$, 146

 $[\text{SiF}_6]^{2-}$, 146

 $[\text{TaF}_6]^{3-}$, 63

 $[\text{TiF}_6]^{2-}$, 39
 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 50, 64

 $[\text{V}(\text{bipi})_3]^-$, 89
 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, 102
 $[\text{V}(\text{CO})_6]$, 102

 $[\text{W}(\text{CO})_6]$, 103

Índice alfabético

- Abreviaturas (Compuestos de coordinación), 22.
Aceptor, 29.
Ácidos blandos, 123.
— duros, 123.
— y bases (Teoría de Arrhenius), 29.
Actividad, 114.
— (Coeficiente), 114.
— del agua pura, 116.
Amido compuestos, 153.
Amminas metálicas, 10.
ARRHENIUS, 29.
Átomo "Estructura electrónica), 32.
Avogadro (Número), 50.
Azul de Prusia, 9.
- Balanza de Guoy, 46.
Bases blandas, 123.
— duras, 123.
BERKELEY, 27.
BETHE, 38.
Bimolecular (Reacción), 148.
BJERRUM, J., 13i.
BLOMSTRAND, 13.
- Campo cristalino (Desdoblamiento), 40.
— — (Efectos debidos al mismo), 126.
— — (Energía de estabilización), 42.
— — (Separación), 48.
— — (Teoría), 38.
— ligante (Teoría), 49.
Carbonilos metálicos, 81.
— — (Agentes reductores), 102.
— — (Estequiometría), 102.
- — (Estructura), 102.
— — (Preparación), 100, 102.
— — (Variedad), 102.
Catálisis, 88.
— de las reacciones, 135.
— heterogénea, 88.
— homogénea, 89.
Catalizador, 89, 139.
— de Ziegler-Natta, 7.
— fisiológico, 135.
Cloroamminas, 11.
Clorofila, 7.
Coeficiente de actividad, 114.
Colisiones (Teoría), 141.
— eficaces, 140.
Colores (Interpretación), 49.
Complejo activado, 141, 144.
— — con puente, 157.
— — de la esfera exterior, 157.
— estable, 117.
— polinuclear, 23.
Complejos, 7.
— aniónicos (Terminaciones), 20.
— catiónicos y neutros (Terminaciones), 20.
— de diversos cationes, 119.
— de platino, 12.
— — (Conductividad molar), 12.
— de spin alto, 46.
— — bajo, 46.
— de Werner, 81.
— inertes, 142.
— lábiles, 143.
— más estables, 123.
— metálicos, 7.

- — (Desarrollo histórico), 9.
- — (Descubrimiento), 9.
- — (Estabilidad), 128.
- — (Isomería), 67.
- metal-olefina, (Unión), 105.
- no iónicos (Nomenclatura), 18.
- sólidos, (Disociación térmica), 86.
- Compuesto (Labilidad), 143.
- quelato, 23.
- Compuestos complejos, 9.
- con enlace σ , 108.
- — — (Preparación), 108.
- — — entre metal de transición y el carbono, 108.
- de coordinación, 7.
- — (Abreviaturas), 22.
- — (Geometría), 62.
- — (Nomenclatura), 18.
- — (Preparación), 81.
- dextrógiros (Designación), 22.
- de metales de transición, 49.
- — — (Interpretación de colores), 49.
- de platino, (Preparación), 96.
- levógiros (Designación), 22.
- metálicos (Preparación), 10.
- — (Propiedades), 10.
- no iónicos (Resolución), 100.
- olefinicos, 104.
- — (Preparación), 104.
- ópticamente activos, 99.
- — — (Preparación), 99.
- organometálicos, 81.
- — (Preparación), 100.
- sandwich, 100.
- — (Preparación), 105.
- Concentración (Constantes), 130.
- (Determinación), 129.
- de especies químicas, 130.
- Configuración espacial de orbitales, 34.
- Constante de equilibrio, 114, 117.
- de estabilidad, 113, 114, 116.
- — (Valor numérico), 117.
- — total, 116.
- de inestabilidad, 113.
- de ionización, 113.
- de Joule, 50.
- de velocidad, 138.
- Constantes de concentración, 130.
- de estabilidad (Datos de pH), 132.
- — (Determinación), 128.
- — (Técnica electroquímica), 131.
- Coordinación (Enlace), 27.
- (Índice), 14.
- (Isomería), 77.
- (Número), 14.
- (Teoría de Werner), 14.
- Cristalización fraccionada, 97.
- Cromatografía de intercambio iónico, 97.
- Curvas de dispersión rotatoria, 76.
- Choque (Energía), 141.
- (Geometría), 141.
- Desdoblamiento de niveles, 44.
- Desplazamiento (Procesos), 148.
- Diagramas de Lewis, 28.
- Diamagnetismo, 46.
- DIESBACH, 9.
- Disociación (Mecanismo), 148.
- (Procesos), 148.
- de una molécula, 138.
- térmica, 86.
- — de complejos sólidos, 86.
- Dispersión rotatoria (Curvas), 76.
- Distorsiones de Jahn-Teller, 65.
- Donor, 29.
- Ecuación de Planck, 50.
- EDTA como reactivo, 126.
- Efecto quelato, 124.
- trans, 95.
- Enantiómeros (Efectos fisiológicos), 72.
- (Isómeros), 72.
- Enantiomorfos (Isómeros), 72.
- de activación, 141, 147.
- — en sistemas octaédricos, 147.
- — — tetracoordinados, 147.
- de enlace, 38.
- del choque, 141.
- Energías de estabilización, 42, 145.
- Enlace (Energía), 38.
- (Isomería), 78.
- covalente, 27.
- — coordinado, 28.
- de coordinación, 27.
- de metal-grupo ligante sin ruptura, 93.
- — — — — (Reacciones), 93.
- por un par de electrones, 27.
- Enlaces de valencia (Representación), 37.
- — (Teoría), 37.
- Entropía, 117, 136.
- (Variación), 117, 124.
- Equilibrio (constante), 117.
- Esfera de coordinación, 15.

- Espectros de absorción, 50.
 Estabilidad (Constante), 113, 114, 116.
 — (Orden natural), 118.
 — de complejos, 118.
 — — (Efecto de quelación), 125.
 — — (Variación de entropía), 123.
 — — metálicos, 126.
 — — (Tamaño y carga), 126.
 — de los iones complejos, 111.
 — de los quelatos metálicos, 124.
 — relativa, 117.
 — total (Constante), 116.
 Estadística del proceso de sustitución, 123.
 Estado de oxidación, 14.
 Estados de oxidación (Designación), 20.
 Estequiometría, 102.
 Estereoquímica, 62.
 — del complejo metálico, 127.
 Estructura octaédrica, 17.
 — — (Distorsión), 66.
 — plana, 17.
 — prisma-trigonal, 17.
 Estructuras, 17.
 — electrónicas, 33.
 — — del átomo, 32.
 Etilendiamina, 23.
- Fijador tiosulfato de sodio, 111.
 Franck-Condon (Principio), 159.
- Geometría del choque, 141.
 — de los compuestos de coordinación, 62.
 GILLESPIE, 63.
 Grupo ligante (Fuerza como base), 127.
 — puente, 23.
 Grupos ligantes, 15.
 — — (Orbitales), 56.
 — — (Símbolos), 24.
 — — (Tensiones estéricas), 127.
 — que forman puentes, 20.
 Guoy (Balanza), 46.
- Hemoglobina, 7.
 Hidratación (Isomería), 78.
 Hidrólisis (Velocidad), 151.
 — básica, 152.
 Hund (Regla), 32.
- Índice de coordinación, 14, 15.
 Inestabilidad (Constante), 113.
 Iones (Orden en que deben escribirse), 18.
- complejos (Estabilidad), 111.
 Ionización (Constante), 113.
 — (Isomería), 78.
 Ion quelato, 23.
 Isomería, 71.
 — (Tipos), 77.
 — cis-trans, 68.
 — de coordinación, 77.
 — de enlace, 78.
 — de hidratación, 78.
 — de ionización, 78.
 — de posición de coordinación, 77.
 — en los complejos metálicos, 67.
 — geométrica, 68.
 — óptica, 71.
 Isomerización de una molécula, 138.
 Isómeros, 67:
 — (Compuestos), 16.
 — (Estructura), 98.
 — cis-trans (Preparación), 96.
 — — — (Preparación de mezcla de isómeros), 96.
 — — — (Síntesis), 96.
 — — — (Síntesis estereoespecífica), 96.
 — dextro (*d*), 71.
 — enantiómeros, 72.
 — enantiomorfos, 72.
 — geométricos, 21.
 — levo (*l*), 71.
 — ópticamente activos, 71.
 — ópticos, 22, 71, 99.
- Jahn-Teller (Distorsiones), 65.
 Jørgensen, 13.
 Joule (Constante), 50.
- Labilidad de un compuesto, 143.
 LEWIS, G. N., 27.
 Lewis (Diagramas), 28.
 — (Reacciones ácido-base), 29.
 Leyes de velocidad, 140.
 — — (Ley de orden dos), 140.
 — — (Ley de orden tres), 140.
 — — (Ley de orden uno), 140.
 Ley que rige velocidad de reacción, 138.
 Ligante bidentado, 23.
 — cuatridentado, 23.
 — hexadentado, 23.
 — pentadentado, 23.
 — tridentado, 23.
 Ligantes (Nombre), 19.

- (Orden en que se escriben), 19.
- multidentados, 23.
- Luteo, 11.
- Luz polarizada, 71.
- Mecanismo de disociación, 148.**
 - de la reacción, 136, 147.
 - — de sustitución, 148.
 - de las reacciones redox, 156.
 - del complejo activado con puente, 157.
 - — — de la esfera exterior, 157.
 - de transferencia atómica, 158.
- Metales de la clase *a*, 121, 127.
 - — *b*, 123, 127.
 - de transición (Compuestos olefinicos), 104.
- Mezcla racémica, 71.
- Molécula (Disociación), 138.
- Molécula (Isomerización), 138.
 - asimétrica, 72.
- Momentos dipolares, 99.
- MOND, 102.
- Mond (Proceso), 102.
- NATTA, G., 7.
- Niveles de energía, 32.
- Nomenclatura (Método de Stock), 18.
 - para compuestos de coordinación, 18.
- Número atómico efectivo, 31.
 - de Avogadro, 50.
 - de coordinación, 14.
- NYHOLM, 63.
- Orbital (Configuración espacial), 34.**
 - (Forma), 34.
 - externo, 38.
 - interno, 38.
 - molecular antiligante, 52.
 - — ligante, 52.
- Orbitales, 32.
 - (Conjunto doblemente degenerado), 40.
 - (Conjunto triplemente degenerado), 40.
 - degenerados, 39.
 - de grupos ligantes, 56.
 - moleculares, 51.
 - — (Teoría), 51.
 - no ligantes, 58.
- Orden de una reacción, 140.
 - natural de estabilidad, 118.
- Oxidación (Estado), 14.
 - (Potenciales), 128.
 - reducción, (Reacciones), 87.
- Paramagnetismo, 46.**
- Paso que determina la velocidad, 139.
- PASTEUR, LUIS, 71.
- PAULING, LIGNUS
- PEARSON, R. G., 123.
- Planck (Ecuación), 50.
- PLANCK, MAX, 7.
- Polarímetro, 72.
- Potenciales de oxidación, 128.
- Prefijos numéricos, 19.
- Principio de Franck-Condon, 159.
- Proceso Mond, 102.
 - Wacker, 135.
- Procesos de desplazamiento, 148.
 - de disociación, 148.
- Quelación (Efecto), 127.**
- Quelato (Efecto), 124.
 - (Efecto del tamaño del anillo), 127.
- Quelatos, 23.
 - metálicos, 126.
- Racemización, 72.**
- Radioisótopos, 133.
- Reacción (Mecanismo), 136, 147.
 - (Orden), 140.
 - (Velocidad), 136.
 - (Vida media), 137.
 - oxo, 135.
- Reacciones ácido-base de Lewis, 29.
 - de oxidación-reducción, 87.
 - de sustitución, 82, 92, 148.
 - — (Mecanismo), 148.
 - — (Procesos de desplazamiento), 148.
 - — (Procesos de disociación), 148.
 - — en ausencia de disolventes, 85.
 - — en disolución acuosa, 82.
 - — en disolventes no acuosos, 84.
 - — octaédricas, 149.
 - — sin ruptura del enlace metal-grupo ligante, 92.
 - redox, 148, 159.
 - — (Mecanismos), 156.
 - — (Velocidad), 159.
 - unimoleculares, 148.
- Redox (Reacciones), 148.
- Regla de Hund, 32.
 - de Sidgwick, 102, 106.
- Repulsiones (Teoría), 63.

- Resolución (Enantiómeros), 72.
- Sal de Erdmann, 10.
 — de Reinecke, 10.
 — de Zeise, 10.
 — verde de Magnus, 10.
- Sales (Nomenclatura), 18.
- Secuestrar.te (Agente), 125.
- Separación por campo cristalino, 48.
- Sidgwick, N. V., 27, 31.
- Sidgwick (Regla), 102, 106.
- Simbolos de grupos ligantes, 24.
- Síntesis de isómeros cis-trans, 96.
- Sistemas hexacoordinados, 148.
 — octaédricos (Energía de activación), 147.
- Spin alto, 46.
 — bajo, 46.
- Stock, 18.
- Sustitución (Estadística del proceso), 123.
 — (Reacciones), 148.
 — cuadrangular plana, 153.
 — nucleofílica bimolecular (Proceso), 148.
 — — unimolecular (Proceso), 148.
- TASSAERT, 9, 10.
- TAUBE (HENRY), 143, 144.
- Tensiones estéricas, 127.
- Teoría de Arrhenius de ácidos y bases, 29.
 — de enlaces de valencia, 37.
 — de la coordinación de Werner, 14.
 — de las cadenas de Blomstrand-Jorgensen, 13.
 — de las colisiones, 141.
 — de las repulsiones, 63.
- del campo cristalino, 38.
 — — ligante, 49.
 — de Lewis de ácidos y bases, 29.
 — de orbitales moleculares, 51.
 — electrostática del campo cristalino, 38.
 — — simple, 43.
 — — — (Objeciones), 43.
- Terminaciones (Complejos aniónicos), 20.
 — (Complejos catiónicos y neutros), 20.
- Terminología miscelánea, 23.
- Transferencia electrónica, 157.
 — atómica, 157.
- Transiciones electrónicas, 51.
- Unimoleculares (Reacciones), 148.
- Unión coordinada, 27.
- Valencia (Concepto), 14.
- VAN VLECK, 38.
- Velocidad (Constante), 138.
 — (Leyes), 140.
 — (Paso que la determina), 139.
 — de hidrólisis, 151.
 — de reacción, 136.
 — — (Ley que rige), 138.
- Vida media de una reacción, 137.
- Wacker (Proceso), 135.
- WERNER, 14, 17, 18, 74.
- Werner (Complejos), 81.
 — Teoría de la coordinación), 14.
- ZEISE, W. C., 104.
- ZIEGLER, K., 7.

Índice general

Prólogo del editor norteamericano	3
Prefacio	5
1 Introducción y desarrollo histórico	7
1-1 Introducción	7
1-2 Desarrollo histórico	9
1-3 Nomenclatura	18
<i>Problemas</i>	24
2 El enlace de coordinación	27
2-1 El enlace por un par de electrones	27
2-2 El concepto de número atómico efectivo	31
2-3 Estructura electrónica del átomo	32
2-4 Teoría de los enlaces de valencia	37
2-5 Teoría electrostática del campo cristalino —	38
2-6 Teoría de los orbitales moleculares	51
<i>Problemas</i>	60
3 Estereoquímica	62
3-1 Geometría de los compuestos de coordinación	62
3-2 Isomeria en los complejos metálicos	67
3-3 Isomeria geométrica	68
3-4 Isomeria óptica	71
3-5 Otros tipos de isomeria	77
<i>Problemas</i>	79
	173

4	Preparación y reacciones de los compuestos de coordinación	81
4-1	Reacciones de sustitución en disolución acuosa	82
4-2	Reacciones de sustitución en disolventes no acuosos	84
4-3	Reacciones de sustitución en ausencia de disolventes	85
4-4	Disociación térmica de complejos sólidos	86
4-5	Reacciones de oxidación-reducción	87
4-6	Catálisis	89
4-7	Reacciones de sustitución sin ruptura del enlace metal-grupo ligante	92
4-8	Efecto trans	95
4-9	Síntesis de isómeros cis-trans	96
4-10	Preparación de compuestos ópticamente activos	99
4-11	Preparación de carbonilos metálicos y de compuestos organometálicos	100
	<i>Problemas</i>	109
5	Estabilidad de iones complejos	111
5-1	Constantes de estabilidad	114
5-2	Factores que determinan la estabilidad de los complejos	117
5-3	Determinación de constantes de estabilidad	128
	<i>Problemas</i>	133
6	Cinética y mecanismo de las reacciones de compuestos de coordinación	135
6-1	Velocidad de una reacción	136
6-2	La ley que rige la velocidad de reacción	138
6-3	Colisiones eficaces	140
6-4	Complejos inertes y lábiles	142
6-5	Mecanismos de las reacciones de sustitución	148
6-6	Reacciones de sustitución octaédrica	149
6-7	Sustitución cuadrangular plana	153
6-8	Mecanismo de las reacciones redox	156
	<i>Problemas</i>	161
	Índice de complejos	163
	Índice alfabético	167