

## 9 Compuestos de Coordinación

Desde hace más de 150 años se conoce a los compuestos considerados hoy día como compuestos de coordinación. Sin embargo, el estudio moderno de dichos compuestos comienza con dos químicos, el suizo Alfred Werner y el danés Sophus Mads Jørgensen. Ambos eran químicos hábiles, no sólo en los aspectos sintéticos o de laboratorio sino también en el área de interpretación y teoría. Desafortunadamente, ellos difirieron fundamentalmente en la interpretación de los fenómenos que observaban, por lo que fueron protagonistas de una controversia que los acicateó mutuamente a realizar más y más experimentos para aumentar la evidencia a favor de sus respectivos puntos de vista. De nuestro conocimiento actual, podemos concluir que Werner tenía razón mientras que Jørgensen estaba equivocado en la interpretación de la evidencia experimental de que disponían. De hecho, por su trabajo, Werner fue el primer químico inorgánico en ganar el premio Nobel en 1913. Sin embargo, no se puede despreciar la enorme contribución experimental de Jørgensen.

### 9.1 Las Ideas de Werner

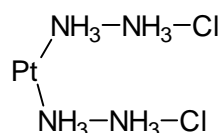
Para apreciar el genio de Werner, consideremos brevemente el problema al cual se enfrentaban los químicos a finales del siglo XIX teniendo en cuenta que para esa época no se conocía al electrón, la base de todas las teorías modernas de enlace.

Muchos elementos tenían valencias fijas, tales como  $\text{Na} = +1$ , y  $\text{O} = -2$ , mientras que otros exhibían dos o tres valencias estables, como  $\text{Cu} = +1$  y  $+2$ , y  $\text{P} = -3, +3$  y  $+5$ .

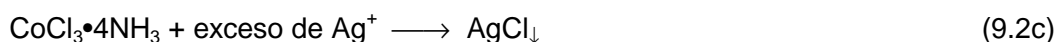
Sin embargo, algunos metales exhibían una capacidad de combinación que era difícil de reconciliar con esta visión simple. La valencia estándar del cromo era +3 y las del platino +2 y +4. A pesar de ello, los cloruros de esos metales reaccionaban con amoníaco (en el cual las valencias del nitrógeno y de los hidrógenos ya estaban satisfechas) para dar unos compuestos a los cuales se les dio el nombre de *complejos*:



Jørgensen trató de formular estos compuestos por analogía con los compuestos orgánicos:



Werner, por su parte, al formular sus ideas acerca de la estructura de los compuestos de coordinación, tenía ante sí hechos tales como los siguientes. Se había descubierto cuatro complejos amoniacales del cloruro de cobalto(III) y se les había dado nombres de acuerdo a sus colores (Tabla 9.1). Uno de los hechos más interesantes acerca de esta serie era la presencia de dos compuestos con idéntica fórmula empírica,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , pero con propiedades diferentes (isómeros), siendo la más notable la diferencia de colores. La adición de nitrato de plata a soluciones de estos complejos daba diferentes cantidades de precipitado de cloruro de plata:



La correlación entre el número de moléculas de amoníaco presentes y el número de moles de cloruro de plata precipitado llevó a Werner a la conclusión de que cada metal tenía dos tipos de valencia, una valencia primaria o ionizable la cual sólo podía ser satisfecha por aniones, como ocurre en las sales simples como  $\text{CrCl}_3$ , y una valencia secundaria, no ionizable, la cual podía ser satisfecha tanto por aniones como por moléculas neutras. La valencia secundaria era la responsable de la adición de amoníaco para producir compuestos como los de la Tabla 9.1.

**Tabla 9.1** Complejos amoniacaes de  $\text{CoCl}_3$  para la época de Werner.

Complejo	Color	Nombre
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	amarillo	complejo <i>lúteo</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	púrpura	complejo <i>purpúreo</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	verde	complejo <i>práseo</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	violeta	complejo <i>vióleo</i>

A partir de esta conclusión, Werner postuló quizás la parte más importante de su teoría: en esta serie de compuestos el cobalto exhibe una valencia secundaria constante de 6, y a medida que se elimina moléculas de amoníaco, éstas se reemplazan por iones cloruro los cuales están ahora enlazados al cobalto y no como iones libres satisfaciendo, simultáneamente, valencias primarias y secundarias. En base a esto, Werner formuló a las cuatro sales como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

Sabiendo que estas formulaciones implicaban un número preciso de iones en solución, uno de los primeros estudios experimentales de Werner fue la medida de las conductividades de éstos y muchos otros complejos en solución. Algunos de los resultados de estos estudios, junto con valores de conductividad de algunos compuestos iónicos simples para propósitos de comparación, aparecen en la Tabla 9.2. Evidentemente, las conductividades eléctricas estaban de acuerdo con las formulaciones de Werner.

La segunda contribución importante que Werner hizo al estudio de la química de los compuestos de coordinación fue postular que, mientras que las valencias primarias no eran direccionales, las valencias secundarias estaban dirigidas en el espacio dando arreglos geométricos definidos y que, por lo tanto, dichos arreglos geométricos se podían deducir mediante la aplicación de los principios estructurales. Usando el número y propiedades de los isómeros obtenidos, Werner pudo asignar la estructura geométrica correcta a muchos complejos mucho antes de que estuviera disponible alguno de los métodos experimentales directos que existen hoy día para la determinación de estructuras. El método de Werner fue el mismo usado previamente por los químicos orgánicos para elucidar las estructuras de los bencenos sustituidos, es decir, contar isómeros.

Werner postuló que seis valencias secundarias en un ion tal como  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  tenían un arreglo simétrico con cada grupo  $\text{NH}_3$  equidistante del ion  $\text{Co}^{3+}$  central. Se

puede pensar en tres de tales arreglos: un hexágono plano, similar al anillo bencénico, y dos

**Tabla 9.2** Conductividades molares de soluciones 0,001 M de algunos complejos.

Fórmula empírica	Conductividad	Formulación de Werner
No electrolitos		
PtCl <sub>4</sub> •2NH <sub>3</sub>	3,52	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] (trans)
PtCl <sub>4</sub> •2NH <sub>3</sub>	6,99	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] (cis)
Electrolitos 1:1		
NaCl	123,7	
PtCl <sub>4</sub> •3NH <sub>3</sub>	96,8	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]Cl
PtCl <sub>4</sub> •NH <sub>3</sub> •KCl	106,9	K[Pt(NH <sub>3</sub> )Cl <sub>5</sub> ]
Electrolitos 1:2 y 2:1		
CaCl <sub>2</sub>	260,8	
CoCl <sub>3</sub> •5NH <sub>3</sub>	261,3	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>
CoBr <sub>3</sub> •5NH <sub>3</sub>	257,6	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br]Br <sub>2</sub>
CrCl <sub>3</sub> •5NH <sub>3</sub>	260,2	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>
CrBr <sub>3</sub> •5NH <sub>3</sub>	280,1	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br]Br <sub>2</sub>
PtCl <sub>4</sub> •4NH <sub>3</sub>	228,9	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>
PtCl <sub>4</sub> •2KCl	256,8	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]
Electrolitos 1:3 y 3:1		
LaCl <sub>3</sub>	393,5	
CoCl <sub>3</sub> •6NH <sub>3</sub>	431,6	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
CoBr <sub>3</sub> •6NH <sub>3</sub>	426,9	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Br <sub>3</sub>
CrCl <sub>3</sub> •6NH <sub>3</sub>	441,7	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
PtCl <sub>4</sub> •5NH <sub>3</sub>	404	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>3</sub>
Electrolitos 1:4		
PtCl <sub>4</sub> •6NH <sub>3</sub>	522,9	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>4</sub>

poliedros sólidos, el prisma trigonal y el octaedro. Este último está estrechamente relacionado con el primero formándose por una rotación por 60° de una de sus caras triangulares (de hecho, el octaedro se puede considerar como un antiprisma trigonal).

En la Tabla 9.3 se da el número total de isómeros esperado para cada arreglo geométrico

**Tabla 9.3** Número de isómeros esperado y encontrado para seis valencias secundarias de acuerdo a los diferentes arreglos probables.<sup>a</sup>

Fórmula	Hexagonal		Trigonal prismático		Octaédrico		Isómeros experimental
	Isómeros	Total	Isómeros	Total	Isómeros	Total	
$MA_5B$	1	1	1	1	1	1	1
$MA_4B_2$	1,2	3	1,2	3	1,2	2	2
	1,3		1,4		1,6		
	1,4		1,5				
$MA_3B_3$	1,2,3	3	1,2,3	3	1,2,3	2	2
	1,2,4		1,2,4		1,2,6		
	1,3,5		1,2,6				

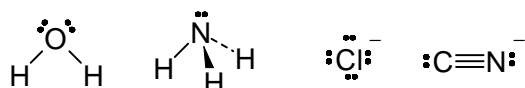
<sup>a</sup>Los números indican las posiciones de de B para los posibles isómeros en el arreglo geométrico correspondiente.

junto con los resultados experimentales obtenidos con complejos sustituidos del tipo  $MA_nB_{6-n}$ . En cada caso que Werner investigó, el número de isómeros encontrados era igual al esperado para un arreglo octaédrico. Para  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ , por ejemplo, Werner sabía que existía un isómero verde y uno violeta (Tabla 9.1). Aunque la correlación es perfecta, se debe tener presente que la existencia de dos, en vez de tres, isómeros para éste y otros complejos es evidencia negativa acerca de la estructura de tales complejos. Aunque Werner trabajara cuidadosamente y estudiara muchos sistemas, siempre existía la posibilidad, aunque pequeña, de que el tercer isómero hubiese escapado a su detección. El no poder sintetizar un compuesto, el no observar una propiedad particular o el no poder efectuar una reacción particular nunca puede ser una prueba positiva de la inexistencia de ese compuesto, propiedad o reacción. Puede simplemente reflejar algún fallo en la técnica de investigación. Un ejemplo bien

conocido de este fallo es el derrumbe del dogma de la inercia química de los gases nobles.

## 9.2 Estructura de los Compuestos de Coordinación

Los *iones complejos* (en el caso de iones), o simplemente *complejos*, o *compuestos de coordinación* consisten de un catión metálico central<sup>1</sup> al cual están unidos o *coordinados* varios aniones y/o moléculas llamados *grupos coordinados* o *ligandos*. Para que una molécula o ion pueda actuar como ligando es necesario que posea al menos un par de electrones que pueda donar al ion metálico, por ejemplo,



Como los iones metálicos tienen orbitales de valencia vacíos, pueden aceptar estos pares de electrones. Por lo tanto, la formación de un complejo se puede considerar como una reacción ácido-base de Lewis en la cual el catión metálico es el ácido y el ligando la base. Sin embargo, la palabra “donar” no debe tomarse demasiado al pie de la letra porque el enlace en los complejos muestra una gran variación en su carácter, desde fuertemente covalente hasta esencialmente iónico, y porque muchas veces la donación de electrones del ligando al metal va acompañada de donación de electrones del metal al ligando (Sección 9.5).

Los ligandos que están coordinados al ion metálico forman la *primera esfera de coordinación* o *esfera de coordinación interna*. El número de átomos de los ligandos coordinados directamente al ion metálico, o el número de posiciones de coordinación ocupadas por los ligandos en la esfera de coordinación interna, es el *número de coordinación* del ion metálico central (abreviado nc), equivalente a la valencia secundaria de Werner. Se conoce complejos con números de coordinación desde 2 hasta 9, pero los más importantes son 4 y, especialmente, 6.

Los complejos tienen propiedades físicas y químicas propias muy diferentes de las del ion metálico y de las de los ligandos que los forman, por lo que son especies

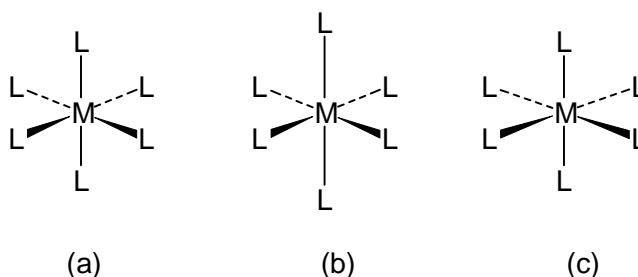
<sup>1</sup> Aunque existen complejos polinucleares que contienen varios cationes metálicos, cada catión metálico está rodeado por ligandos, por lo que, aunque no hay un solo catión metálico central, la definición sigue siendo válida.

químicas definidas. En consecuencia, cuando se escribe la fórmula de un complejo, es práctica común indicar los ligandos que forman la primera esfera de coordinación encerrándolos, junto con el ion metálico, entre corchetes para diferenciarlos de aquellas especies que no pertenecen a la primera esfera de coordinación. Por ejemplo, la sal comúnmente conocida con el nombre de ferricianuro de potasio está formada por el ion complejo aniónico  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  y el catión  $\text{K}^+$ , y su fórmula se escribe  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Cuando sólo se hace referencia al ion complejo se puede omitir los corchetes. Así, el anión de la sal anterior se puede escribir como  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  o simplemente  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

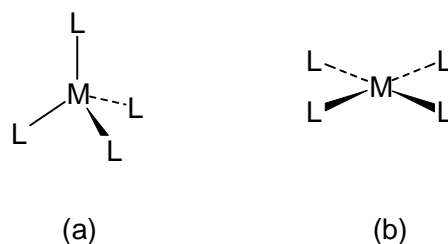
Prácticamente todos los complejos hexacoordinados ( $nc = 6$ ) son octaédricos. Generalmente la disposición octaédrica regular se representa como en la Figura 9.1a. Es necesario tener presente que el octaedro es una figura geométrica muy simétrica, aún cuando esto no sea evidente en una representación estilizada. En un octaedro regular todos los seis ligandos L y todos los seis enlaces M-L son equivalentes. Sin embargo, en algunos casos los octaedros están distorsionados. Se le da el nombre de *distorsión tetragonal* a una elongación (Figura 9.1b) o compresión (Figura 9.1c) de uno de los ejes L-M-L relativo a los otros dos. Naturalmente, cuando los ligandos no son todos iguales las distancias de enlace metal-ligando tampoco lo serán y no se mantendrá la simetría total del octaedro. Sin embargo, es común seguir considerando a estos complejos como complejos octaédricos.

Los complejos tetraordinados ( $nc = 4$ ) generalmente adoptan una de dos geometrías: la tetraédrica (Figura 9.2(a)) o la cuadrada (Figura 9.2b).

En general, dependiendo del estado de oxidación, en sus complejos los metales exhiben más de un número de coordinación y geometría. La coordinación tetraédrica es



**Figura 9.1** Complejos octaédricos hexacoordinados: (a) geometría octaédrica regular; (b) distorsión tetragonal por alargamiento de dos enlaces opuestos (o compresión de los otros cuatro enlaces); (c) distorsión tetragonal por alargamiento de cuatro enlaces opuestos (o compresión de los dos restantes).



**Figura 9.2** Complejos tetracoordinados: (a) geometría tetraédrica; (b) geometría cuadrada.

muy común entre los iones de los metales de los grupos principales, particularmente Be(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Al(III), Ga(III) e In(III). Como ejemplos tenemos  $\text{BeF}_4^{2-}$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  y  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ . En cambio, la mayoría de los complejos de los metales de transición son octaédricos, y esto es particularmente cierto para Cr(III) y Co(III). Por su parte, el Co(II) forma tanto complejos octaédricos, por ejemplo  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , como tetraédricos, por ejemplo  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , mientras que Cr(II) y Cu(II) forman complejos distorsionados tetragonalmente:  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  y  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ .

El Ni(II) forma complejos octaédricos,  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , cuadrados planos,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ , y tetraédricos,  $\text{NiCl}_4^{2-}$ , mientras que los complejos de Pt(II), Pd(II), Ir(I) y Au(III) son casi exclusivamente cuadrados planos:  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  y  $\text{AuCl}_4^-$ . En cambio, los oxoaniones de los metales de transición de la primera serie, tales como  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{MnO}_4^-$ , son tetraédricos.

Los complejos con número de coordinación 2 son lineales y mucho menos comunes que los de número de coordinación 6 o 4. Son característicos del Cu(I),  $\text{CuCl}_2^-$ , Ag(I),  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , y Hg(II),  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ .

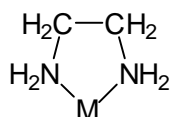
Todos los ejemplos anteriores ilustran el hecho de que la carga neta de un complejo es la suma de las cargas de las especies que lo forman, ion metálico y ligandos. Así, en cada una de los siguientes complejos de Pt(IV),  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{3+}$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$  y  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , el platino contribuye con +4, cada cloruro con -1 y cada amoníaco con 0 a la carga total.

La mayoría de los ligandos son iones o moléculas neutras que sólo pueden donar un par de electrones al ion metálico y, por lo tanto, ocupar una sola posición de coordinación alrededor del ion metálico central. Entre los más comunes tenemos a los iones haluro,  $\text{X}^-$ , al ion cianuro,  $\text{CN}^-$ , amoníaco,  $\text{NH}_3$ , agua,  $\text{H}_2\text{O}$ , ion hidroxilo,  $\text{OH}^-$  y metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . A estos ligandos se les llama ligandos *unidentados*. Aquellos ligandos



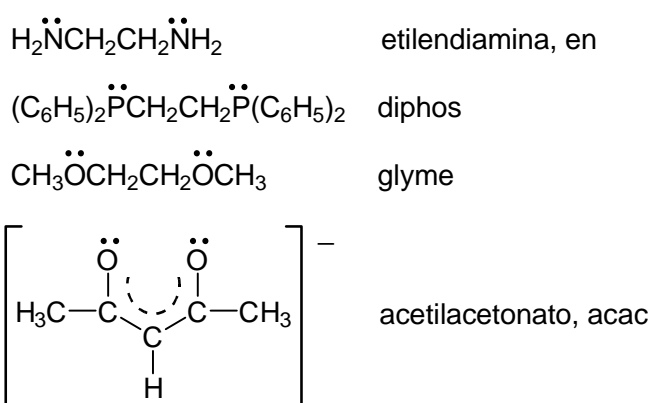
que contienen dos o más átomos que pueden ocupar más de una posición de coordinación, es decir, que pueden coordinarse simultáneamente por más de un átomo, reciben el nombre de ligandos *polidentados*. También se les llama ligandos *quelato* porque, al coordinarse simultáneamente por más de una posición, forman anillos. Los anillos más estables son los de cinco y seis miembros.

Los más comunes de los ligandos polidentados son los ligandos *bidentados*. Pueden ser neutros, como diaminas, difosfinas y diéteres, o aniónicos, como los aniones  $\beta$ -cetoenolatos (Figura 9.3). Todos estos ligandos, excepto el acetilacetato, forman anillos de cinco miembros con el átomo metálico como, por ejemplo, la etilendiamina,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , la cual puede coordinarse a través de los pares de electrones no compartidos que posee cada átomo N:

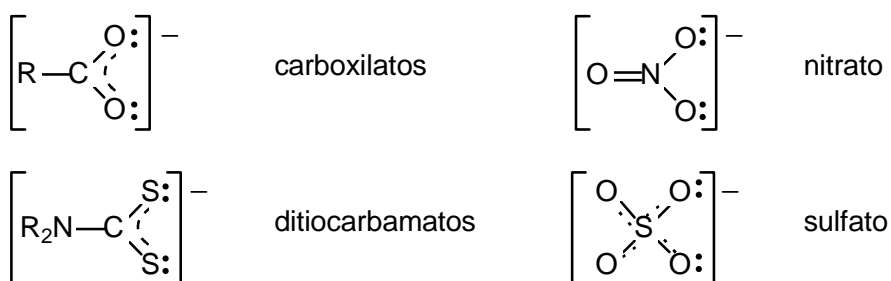


También hay aniones que forman anillos de cuatro miembros tales como los ilustrados en la Figura 9.4 y, como ejemplo de ligandos tridentados tenemos la dietilentriamina y el terpiridilo, Figura 9.5, los cuales, al coordinarse al metal, forman dos anillos de cinco miembros cada uno.

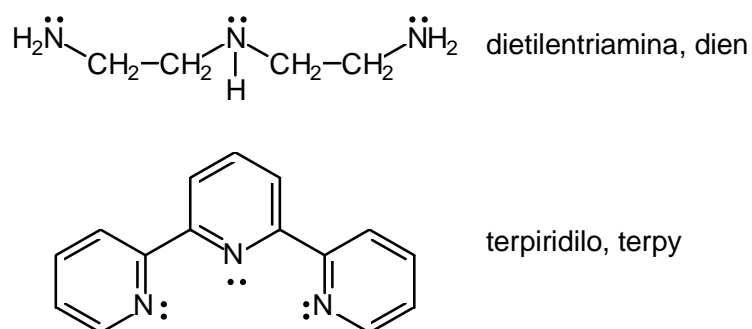
Los ligandos cuatridentados pueden ser del tipo de cadena abierta, como la base de Schiff derivada de la acetilacetona mostrada en la Figura 9.6, pero más importantes



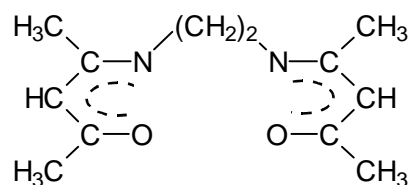
**Figura 9.3** Algunos ligandos bidentados comunes los cuales forman anillos de cinco miembros.



**Figura 9.4** Ligandos bidentados que forman anillos de cuatro miembros.



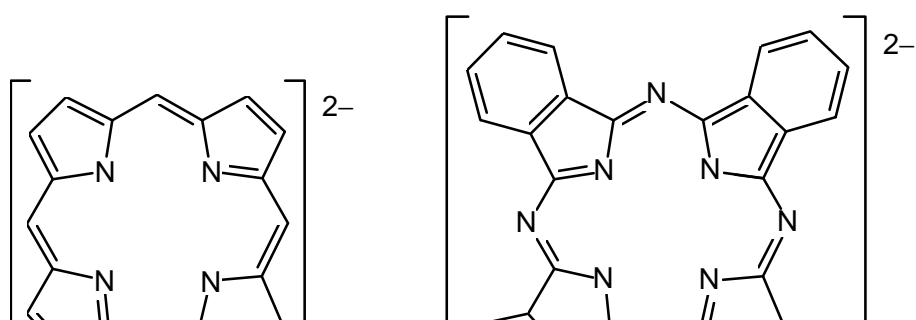
**Figura 9.5** Ligandos tridentados.



**Figura 9.6** Ligando tetradentado de cadena abierta.

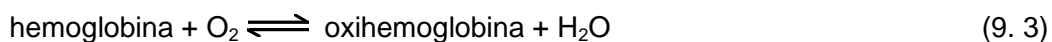
son los ligandos cíclicos tales como la porfirina y sus derivados, y la ftalocianina, los cuales aparecen en la Figura 9.7.

El grupo *hemo* de la hemoglobina es un quelato de  $\text{Fe}^{2+}$  y la clorofila es un quelato de  $\text{Mg}^{2+}$ . En ambas sustancias el átomo metálico está coordinado a un ligando tetradentado el cual es un derivado de la porfirina que se obtiene reemplazando átomos de hidrógeno de ésta por diferentes grupos. La coordinación alrededor del átomo de hierro en la hemoglobina es octaédrica. Se utiliza cuatro de las posiciones de coordinación para coordinar al ligando porfirínico en una forma esencialmente plana, la quinta



**Figura 9.7** Ligandos tetradentados cíclicos.

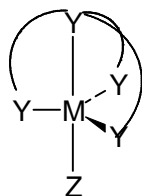
posición se usa para coordinar el grupo hemo a una proteína (la globina), y la sexta posición se usa para coordinar agua, en la hemoglobina, u oxígeno, en la oxihemoglobina. Esta última coordinación es reversible y dependiente de la presión (equilibrio 9.3). La hemoglobina toma el oxígeno en los pulmones y lo libera en las células, las cuales lo utilizan para la oxidación durante los procesos metabólicos.



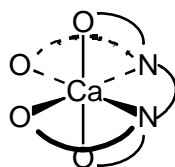
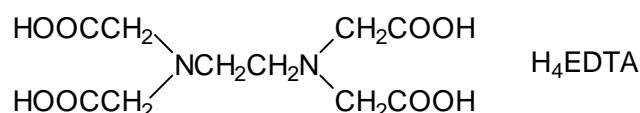
La clorofila, el pigmento verde de las plantas, sirve como catalizador en el proceso de fotosíntesis durante el cual se convierte al  $\text{CO}_2$  y al  $\text{H}_2\text{O}$  en glucosa (un carbohidrato) y oxígeno. La energía necesaria para la fotosíntesis proviene de la luz solar y la molécula de clorofila inicia este proceso por absorción de un cuanto de luz.

También existen los llamados *ligandos trípode* como el de la Figura 9.8. En estos ligandos los átomos donadores son generalmente N, P, S o As, por ejemplo,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ , y, debido a su geometría, favorecen la formación de complejos trigonal bipiramidales de número de coordinación 5.

Un ligando hexadentado de particular importancia, el cual también puede actuar como ligando pentadentado o tetradentado, es el ácido etilendiaminotetraacético (Figura 9.9),  $\text{H}_4\text{EDTA}$ , en una de sus formas aniónicas  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ,  $\text{HEDTA}^{3-}$ , o  $\text{EDTA}^{4-}$ . Este ligando es capaz de formar un complejo muy estable con el calcio, un ion con muy poca tendencia a formar complejos.



**Figura 9.8** Representación esquemática de un complejo pentacoordinado con un ligando trípode.



**Figura 9.9** El ácido etilendiaminotetraacético y el complejo octaédrico que forma con el calcio:  $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ .

## 9.3 Nomenclatura

Como ya se mencionó, inicialmente los complejos recibieron nombres de acuerdo a sus colores. Cuando su número creció, se comenzó a nombrarlos de acuerdo a las personas que los sintetizaron. Hoy día, sin embargo, se conoce miles de complejos y su número aumenta constantemente, por lo que se ha adoptado un sistema de nomenclatura para estos compuestos. A continuación están las reglas más importantes de este sistema aprobadas por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

1. Si el complejo es una sal, se nombra, como de costumbre, primero el anión y luego el catión, independientemente de que el anión y/o el catión se un ion complejo.
2. A los ligandos se les nombra en orden alfabético, independientemente de que sean aniones o moléculas neutras, y luego se nombra al ion metálico central.

3. A los ligandos aniónicos se les da la terminación *o*. Por ejemplo, hidroxilo es *hidroxo*, óxido es *oxo*, cloruro es *cloro*, carbonato es *carbonato*, cianuro es *ciano*, etc. Algunos ligandos tienen nombres especiales. Por ejemplo, sulfuro es *tío*.
4. Los nombres de los ligandos neutros, salvo ciertas excepciones, no cambian. Las excepciones más importantes son las siguientes: agua es *acua*, monóxido de carbono es *carbonilo*, amoníaco es *amina* y óxido nítrico es *nitrosilo*.
5. El número de ligandos de un tipo particular se indica por medio de los prefijos *di*, *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa*, etc. Si el ligando ya contiene uno de estos prefijos (por ejemplo, etilendiamina ya contiene el prefijo *di*), en lugar de los prefijos anteriores se usan los prefijos *bis*, *tris*, *tetrakis*, *pentakis*, *hexakis*, etc y al nombre del ligando se le encierra entre paréntesis. En cualquier caso, el prefijo no se toma en cuenta para el orden alfabético de los ligandos.
6. El número de oxidación del ion metálico central se indica por medio del número romano correspondiente encerrado entre paréntesis a continuación del nombre del metal.
7. Si el ion complejo es un anión, al nombre del ion metálico central se le da la terminación *ato*. Si el ion complejo es un catión o si se trata de una molécula neutra, el nombre del ion metálico no cambia.
8. El nombre del complejo es una sola palabra.

Los siguientes ejemplos ilustran la aplicación de las reglas anteriores:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Cloruro de diaminaplata(I)
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$	Triaminatriclorocobalto(III)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Hexacianoferrato(II) de potasio
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Tetracarboniloníquel(0)
$[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4$	Sulfato de bis(etilendiamina)cobre(II)
$\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}^{2+}$	Ion aminaclorobis(etilendiamina)cromo(III)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$	Hexacloroplatinato(IV) de tetraaminaplato(II)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Cloruro de acuatetraaminaclorocobalto(III)

A veces se emplea nombres comunes o triviales en lugar de los nombres sistemáticos, por ejemplo, ferricianuro en vez de hexacianoferrato(III) para  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,

pero no se aconseja el uso de esta práctica excepto cuando no se conoce bien la estructura del complejo, como en el caso del ion aluminato.

## 9.4 Isomería en Compuestos de Coordinación

Aquellos compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferente disposición espacial de sus átomos reciben el nombre de *isómeros*. Tales compuestos difieren en sus propiedades químicas y físicas y son, por lo tanto, compuestos diferentes.

Una de las razones por las cuales la química de coordinación es complicada es porque hay muchos tipos de isomería. Los diferentes tipos de isomería que se manifiestan en los complejos los podemos agrupar en dos grandes categorías: *isomería estructural* y *estereoisomería*.

En la isomería estructural los isómeros difieren en las composiciones de sus esferas de coordinación interna. Se conoce los siguientes tipos de isomería estructural:

*Isomería de ionización.* En este tipo de isomería los compuestos se disocian en iones diferentes cuando se disuelven. Por ejemplo,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  (rojo) y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  (violeta). Los datos de conductividad indican que ambos complejos se disocian en dos iones en solución acuosa. Sin embargo, en el primer complejo el ion sulfato es parte de la esfera de coordinación interna (no es ionizable) y el ion bromuro no (es ionizable), por lo que inmediatamente forma precipitado de  $\text{AgBr}$  y no forma precipitado de  $\text{BaSO}_4$  cuando se le agrega  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{BaCl}_2$ , respectivamente, a la solución. En cambio, con el segundo complejo ocurre lo contrario: forma precipitado de  $\text{BaSO}_4$  pero no de  $\text{AgBr}$ . Otro ejemplo de este tipo de isomería es la que se observa en los complejos  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  y  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ .

*Isomería de hidratación.* Esta isomería es análoga a la anterior pero los isómeros varían en el contenido de agua en su esfera de coordinación interna. Como ejemplo tenemos los 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  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Cada uno de estos compuestos contiene seis moléculas de agua. Sin embargo, en el primero las seis moléculas de agua están coordinadas al ion cromo(III), en el segundo sólo cinco de ellas y en el tercero cuatro. Las moléculas de agua sin coordinar ocupan posiciones independientes dentro del cristal y se pierden fácilmente cuando se expone a los correspondientes compuestos a la acción de agentes desecantes. El agua

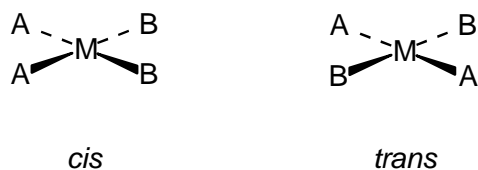
coordinada, en cambio, no se elimina tan fácilmente. Por otra parte, los datos de conductividad indican que en solución acuosa el primer compuesto se disocia en cuatro iones, el segundo en tres y el tercero en sólo dos. Además, la cantidad de AgCl precipitado por mol de complejo también es diferente: para el primer complejo precipitan tres moles, para el segundo dos y uno para el tercero. Otro ejemplo de isomería de hidratación es el de los compuestos  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

*Isomería de coordinación.* Este tipo de isomería se presenta en complejos que tienen dos o más centros de coordinación formándose los isómeros por el intercambio de los ligandos entre los centros. En estos isómeros los centros metálicos pueden ser los mismos, como en  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  y  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ , o diferentes, como en  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  y  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ , y también diferir el estado de oxidación de los centros metálicos, por ejemplo,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$  y  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$ . Es evidente que estos isómeros de coordinación también son isómeros de ionización.

*Isomería de enlace.* Este tipo de isomería obedece a que algunos ligandos son capaces de coordinarse de diferentes formas. Por ejemplo, el ion nitrito,  $\text{NO}_2^-$ , puede coordinarse a través del nitrógeno dando complejos *nitro*, por ejemplo,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$  [ion pentaaminanitrocobalto(III)], o a través de uno de los átomos de oxígeno dando complejos *nitrito*, por ejemplo,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}^{2+}$  [ion pentaaminanitritocobalto(III)]. Otros ligandos capaces de dar este tipo de isomería son el ion cianuro,  $\text{CN}^-$ , el cual se puede coordinar por el carbono, dando complejos *ciano*, o por el nitrógeno, dando complejos *isociano*, y el ion tiocianato,  $\text{SCN}^-$ , el cual se puede coordinar a través del azufre, dando complejos tiocianato, o a través del nitrógeno, dando complejos isotiocianato.

En la segunda categoría, la estereoisomería, los complejos tienen los mismos ligandos en sus esferas de coordinación interna, pero difieren en la distribución espacial de ellos.

Un tipo de estereoisomería es la *isomería geométrica*. Un ejemplo de este tipo de isomería la suministran los complejos cuadrados de la Figura 9.10. En el isómero *cis* los dos ligandos A (o B) están a lo largo de un lado del cuadrado, mientras que en el isómero *trans* se encuentran a lo largo de la diagonal. Para un complejo  $\text{M}(\text{ABCD})$ , con los cuatro ligandos diferentes, existirán tres isómeros que son aquellos que tienen A trans a B, A trans a C y A trans a D, respectivamente.

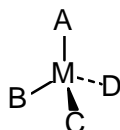


**Figura 9.10** Isómeros *cis* y *trans* de un complejo cuadrado plano  $MA_2B_2$ .

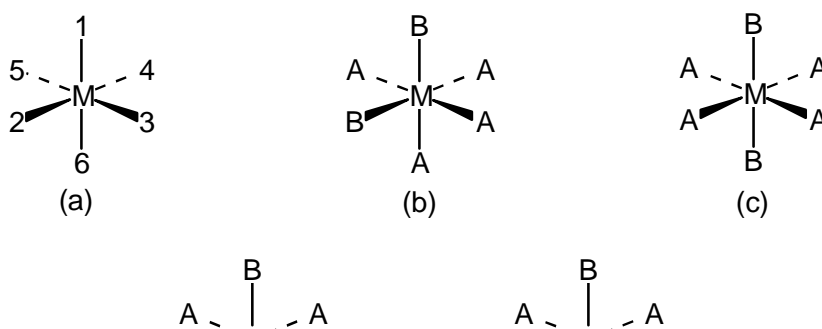
En el caso de complejos tetraédricos no hay posibilidad de isomería geométrica, aún en el caso en que los cuatro ligandos sean diferentes, porque siempre cualquier ligando está al lado de los otros tres, como se ilustra en la Figura 9.11.

Para los complejos octaédricos sí existe isomería geométrica. Numerando las posiciones de coordinación, como se muestra en la Figura 9.12a, observamos que las posiciones 2, 3, 4 y 5 están al lado de la posición 1, mientras que la posición 6 está opuesta a la posición 1. Por lo tanto, sólo existen dos isómeros geométricos para un complejo de fórmula molecular  $MA_4B_2$ : el isómero *cis* o isómero 1,2 (Figura 9.12b, los isómeros 1,3, 1,4 y 1,5 son idénticos al isómero 1,2 ya que siempre los dos ligandos B están uno al lado del otro) y el isómero *trans* o isómero 1,6 (Figura 9.12c). Igualmente, para los complejos de fórmula molecular  $MA_3B_3$  existirán también dos isómeros: el isómero *facial* (abreviado *fac*) o 1,2,3, en el cual los tres ligandos A (o los tres ligandos B) forman una de las caras triangulares del octaedro (Figura 9.12d), y el isómero *meridional*, (abreviado *mer*) o 1,2,6, en el cual los ligandos A (y los B) se encuentran a lo largo de dos de las aristas del octaedro.

Obviamente, si aumenta el número de ligandos diferentes o si algunos de los ligandos son ligandos polidentados, el número de isómeros también aumenta. Por ejemplo, en un complejo MABCDEF (seis ligandos diferentes) hay quince isómeros geométricos, ya que hay cinco posibilidades de ligandos *trans* a uno dado, AB, AC, AD, AE y AF, y tres posibilidades para cada una de ellas. Por ejemplo, el par *trans* AB puede tener *trans* CD (y, por consiguiente, *trans* EF), *trans* CE o *trans* CF.



**Figura 9.11** Complejo tetraédrico MABCD. Cada ligando está al lado de los otros tres.





**Figura 9.12** Isomería geométrica en complejos octaédricos. (a) Sistema de numeración de los ligandos. Isómeros (b) *cis* o 1,2 y (b) *trans* o 1,6 de un complejo  $MA_4B_2$ . Isómeros (d) *fac* o 1,2,3 y (e) *mer* o 1,2,6 de un complejo  $MA_3B_3$ .

En contraste con los isómeros *cis-trans*  $MA_4B_2$ , de los cuales se ha sintetizado cientos de ellos, sólo se ha caracterizado alrededor de media docena de isómeros *fac-mer*, como, por ejemplo,  $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ ,  $Rh(CH_3CN)_3Cl_3$ ,  $Pt(NH_3)_3Br_3^+$ ,  $Pt(NH_3)_3I_3^+$ ,  $Ru(H_2O)_3Cl_3$ , y  $Ir(H_2O)_3Cl_3$ .

El segundo tipo de estereoisomería es la *isomería óptica*. Como se mencionó en la Sección 5.2.2, aquellas moléculas o iones que pueden existir en dos conformaciones que son imágenes especulares una de la otra y que no se pueden superponer son quirales, y a las dos conformaciones se les da el nombre de *enantiómeros* o *isómeros ópticos*. Los enantiómeros se caracterizan por tener las mismas propiedades físicas excepto por sus efectos sobre el plano de polarización de la luz. Cuando la luz pasa por un polarizador las ondas emergentes vibran en un solo plano. Uno de los enantiómeros, bien sea puro o en solución, gira el plano de polarización un ángulo determinado en un sentido y el otro lo gira el mismo ángulo pero en sentido contrario. Al enantiómero que gira el plano de polarización hacia la derecha se le da el nombre de enantiómero *dextro*, y *levo* al que lo gira hacia la izquierda. Obviamente, una mezcla equimolar de enantiómeros no tiene efecto sobre el plano de polarización de la luz porque contiene igual número de moléculas dextrorrotatorias y levorrotatorias. Esta mezcla recibe el nombre de *mezcla racémica*.

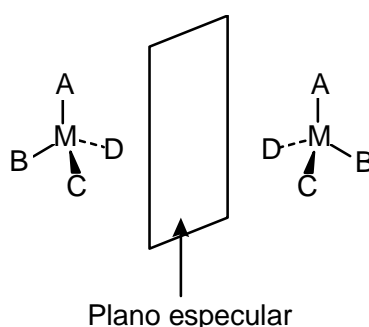
La característica de los enantiómeros es, entonces, que uno es la imagen especular del otro y que estas imágenes no se pueden superponer. Para obtener la imagen especular de una molécula la reflejamos en un espejo o, lo que es igual, en un plano llamado *plano especular* o *plano de reflexión*. Este plano puede colocarse en

cualquier posición deseada, incluso dentro de la molécula, y si en alguna de las posiciones se logra una imagen especular que se puede superponer con la original, la molécula no es quiral y no tiene isomería óptica.

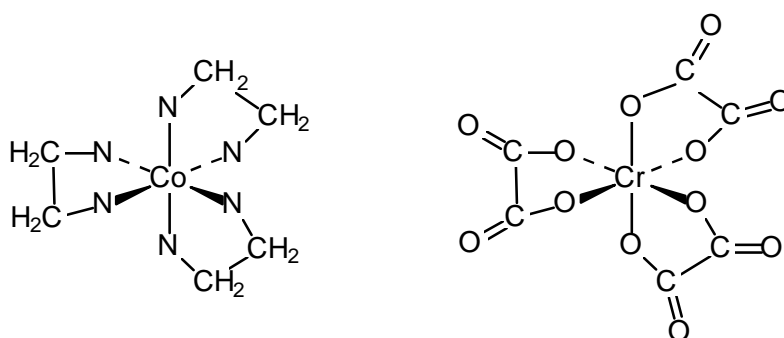
En el caso de los complejos cuadrados no hay, salvo casos especiales, isomería óptica porque el plano de la molécula (ver Figura 9.10) refleja cada átomo sobre sí mismo dando una imagen que evidentemente se superpone a la original. Para los complejos tetraédricos existe la posibilidad de isomería óptica sólo cuando los cuatro ligandos son diferentes, como se observa en la Figura 9.13.

En el caso de complejos octaédricos sí hay posibilidad de isomería óptica. Los complejos tris(quelato) pueden existir en dos formas enantiómeras, como se ve en la Figura 9.14 para los complejos  $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$  y  $\text{Co}(\text{ox})_3^{3-}$  (ox = oxalato).

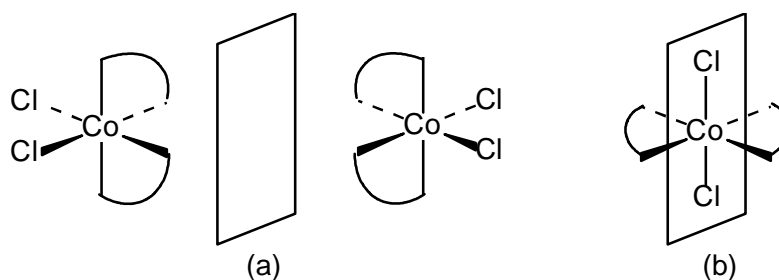
Para que haya isomería óptica en los complejos octaédricos no es necesario, sin embargo, que estén presentes tres anillos quelato. Por ejemplo, para los complejos  $\text{M}(\text{A-A})_2\text{B}_2$ , en donde A-A es un ligando bidentado, hay dos isómeros geométricos, el *cis* y el *trans*. Esto se puede observar en la Figura 9.15 para el ion  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$ . El isómero *trans* no presenta isomería óptica, pero el isómero *cis* sí. Por lo tanto, podemos decir que este complejo tiene un total de tres isómeros, dos geométricos uno de los cuales (el *cis*) tiene, a su vez, un isómero óptico. Igualmente, en el caso del complejo MABCDEF con seis ligandos diferentes, cada uno de los quince isómeros geométricos tiene un isómero óptico dando, en total, treinta isómeros.



**Figura 9.13** Isómeros ópticos de un complejo tetraédrico MABCD. Para superponer el átomo B de la imagen especular con el átomo B del complejo original es necesario rotar a la imagen por  $180^\circ$  alrededor del eje M-A. Pero al hacer esto, el átomo C quedaría sobre el átomo D y el átomo D sobre el átomo C, haciendo imposible la superposición de ambas imágenes.



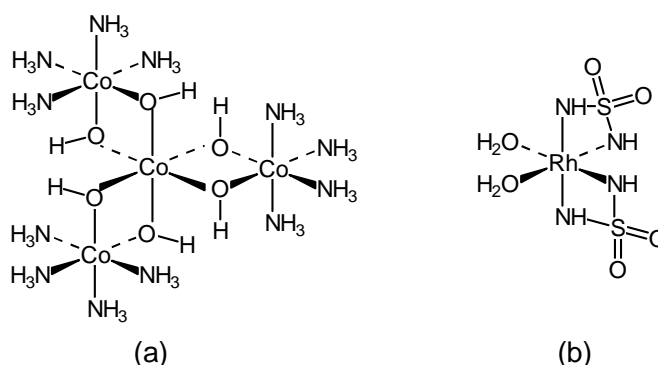
**Figura 9.14** Estructura de los complejos ópticamente activos  $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$  y  $\text{Cr}(\text{ox})_3^{3-}$  (un isómero de cada uno) y una representación estilizada de los dos isómeros ópticos de cualquier complejo tris(quelato).



**Figura 9.15** (a) Isómeros ópticos del ion *cis*-diclorobis(etilendiamina)cobalto(III) (sal *vióleo*). (b) El ion *trans*-diclorobis(etilendiamina)cobalto(III) el cual no presenta isomería óptica debido a la presencia de un plano especular que refleja la mitad del ion sobre la otra mitad (hay otros dos planos similares).

Para la época de Werner se sabía poco acerca del origen de la actividad óptica. Werner observó que la presencia de isomería óptica en el complejo *cis*-aminaclorobis(etilendiamina)cobalto(III) y no en el *trans* sólo era compatible con la simetría octaédrica. Como en la época de Werner sólo se conocía la actividad óptica en compuestos de carbono, los detractores de su teoría, sin embargo, lo criticaron diciendo que la actividad óptica observada en dicho complejo, y en otros tales como el *cis*- $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$  o el  $\text{Cr}(\text{ox})_3^{3-}$ , de alguna manera se debía a la presencia de carbono en los ligandos etilendiamina y oxalato. Para acallar estas críticas, Werner sintetizó un complejo polinuclear el cual no contiene átomos de carbono, el tris[tetraamina- $\mu$ -

dihidroxocobalto(III)]cobalto(III) (Figura 9.16a), que es ópticamente activo. Para tener idea de la habilidad de Werner como químico sintético, es interesante notar que en todo el trabajo realizado desde Werner hasta hoy día sólo se ha podido sintetizar otro complejo ópticamente activo que no contiene carbono, el ion *cis*-diacuabis(sulfamido)rodato(III) (Figura 9.16b), principalmente por la dificultad para sintetizar ligandos quelatantes que no contengan carbono.



**Figura 9.16** Uno de los isómeros ópticos de (a) el catión tris[tetraamina- $\mu$ -dihidroxocobalto(III)]cobalto(III) y (b) del anión *cis*-diacuabis(sulfamido)rodato(III).

## 9.5 Teorías de Enlace

La primera teoría de enlace para los complejos surge en los años veinte a partir de la teoría del octeto de Lewis. En esta teoría se supone simplemente que, en una reacción ácido-base de Lewis, los ligandos donan pares de electrones a los iones metálicos para formar enlaces covalentes. Poco después se desarrolló tres teorías más sofisticadas para explicar la naturaleza del enlace en los complejos: la *teoría del enlace valencia*, la *teoría del campo ligando* y la *teoría de orbitales moleculares*.

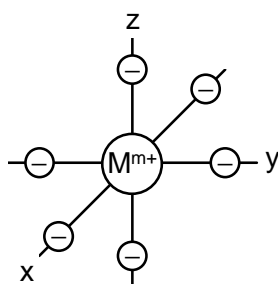
La *teoría del enlace valencia*, desarrollada fundamentalmente por Pauling durante los años treinta y cuarenta a partir de las ideas de Lewis, supone que el enlace se forma por la superposición de orbitales híbridos vacíos del ion metálico con orbitales ocupados de los ligandos, y que el tipo de hibridación del ion metálico determina la geometría del complejo. Por ejemplo, para un complejo cuadrado plano el ion metálico usa orbitales híbridos  $dsp^2$ , para un complejo tetraédrico orbitales híbridos  $sp^3$ ,  $sd^3$  o una mezcla de ambos, y para un complejo octaédrico orbitales híbridos  $d^2sp^3$ . Aunque esta teoría explica en forma satisfactoria muchos hechos experimentales, presenta

dificultades para explicar otros hechos como, por ejemplo, las propiedades magnéticas y espectroscópicas de los complejos en una forma sencilla.

### 9.5.1 Teorías del Campo Cristalino y del Campo Ligando

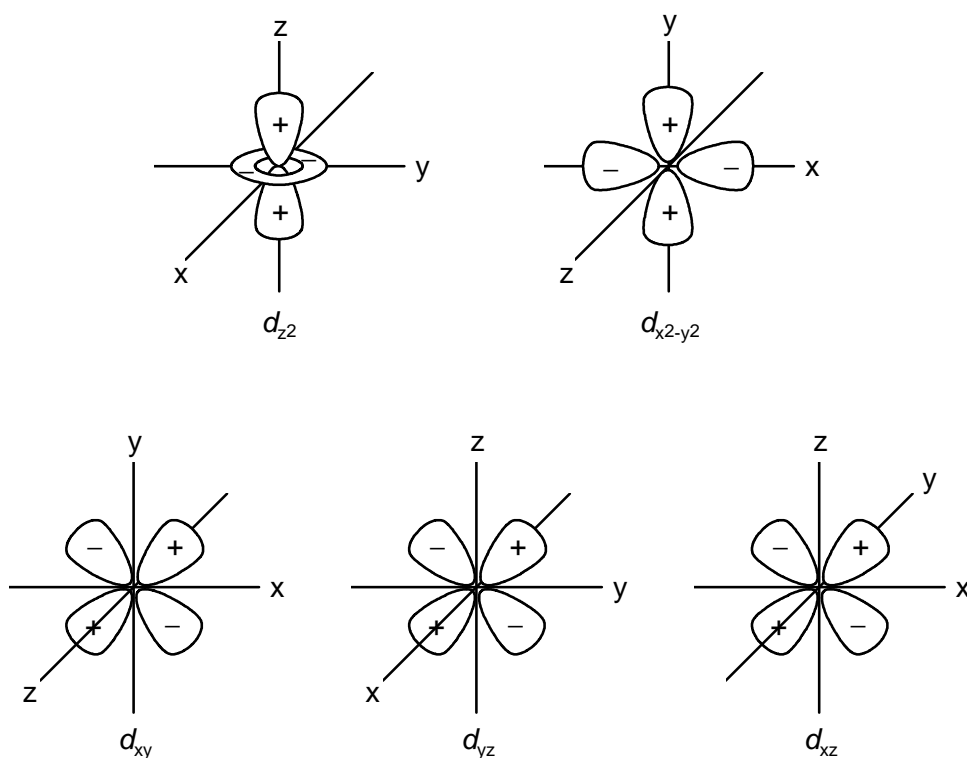
A partir de los años cincuenta se comenzó a desarrollar simultáneamente las teorías del campo ligando y de orbitales moleculares. La *teoría del campo ligando* surgió de la *teoría del campo cristalino* desarrollada durante los años treinta. La teoría del campo cristalino, en su forma simple, considera que las interacciones entre el ion metálico y los ligandos son de naturaleza puramente electrostática y estudia el efecto que tiene el campo electrostático de los ligandos sobre los orbitales del ion metálico central.

Consideremos un ion metálico  $M^{m+}$  localizado en el centro de un conjunto octaédrico de cargas puntuales las cuales representan a ligandos aniónicos o a los extremos negativos de los dipolos de ligandos neutros, como se muestra en la Figura 9.17. Supongamos que este ion metálico tiene en su capa de valencia sólo un electrón  $d$ . Tanto en el ion libre (sin el campo octaédrico de cargas puntuales) como en un campo eléctrico de simetría esférica (las seis cargas puntuales uniformemente distribuidas sobre la superficie de una esfera), los cinco orbitales  $d$  son degenerados, es decir, de la misma energía, por lo que el electrón tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquiera



**Figura 9.17** Seis cargas negativas dispuestas octaédricamente alrededor de un ion  $M^{m+}$  con un conjunto de ejes cartesianos como referencia. Sin embargo, cuando está presente el campo octaédrico de cargas negativas los cinco orbitales  $d$  dejan de ser degenerados. Algunos tienen sus lóbulos dirigidos hacia regiones del espacio más próximas a los iones negativos que otros y, obviamente, el electrón preferirá ocupar aquellos orbitales en los cuales puede

estar lo más alejado posible de las cargas negativas. Recordando la forma de los orbitales  $d$  (Figura 9.18) y comparándolos con la Figura 9.17, se puede ver que los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  tienen sus lóbulos dirigidos directamente hacia las cargas negativas, mientras que los lóbulos de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  están dirigidos hacia las regiones del espacio entre dichas cargas. También se puede observar que la ocupación de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  por el electrón es igualmente favorable ya que en un complejo octaédrico los tres tienen la misma orientación relativa con respecto a las cargas. Aunque no es inmediatamente obvio de las figuras 9.17 y 9.18, los dos orbitales relativamente desfavorables,  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , también son equivalentes, como lo indican los cálculos.

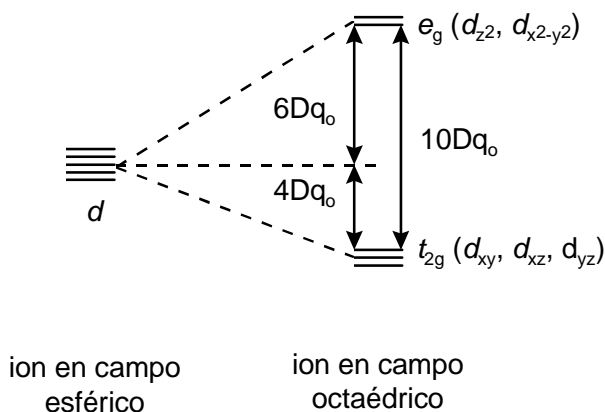


**Figura 9.18** Diagramas de contorno de los orbitales  $d$  indicando los signos de la función de onda en los diferentes lóbulos.

Por lo tanto, en un campo octaédrico de seis cargas negativas, el ion metálico tiene ahora dos tipos de orbitales  $d$ : tres de un tipo, equivalentes entre sí y, por lo tanto, degenerados, a los cuales, por razones de simetría, se les denomina *orbitales*  $t_{2g}$ , y dos de otro tipo, también degenerados, los cuales se denominan *orbitales*  $e_g$ . Además, los

orbitales  $e_g$  son de mayor energía que los orbitales  $t_{2g}$ . Estos resultados están representados en el diagrama de energías de la Figura 9.19.

A la diferencia en energía entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  se le da el nombre de  $10Dq_o$ , en donde el subíndice “o” quiere decir octaédrico. Supongamos ahora que colocamos un catión que contiene diez electrones, dos en cada uno de los orbitales  $d$ , en el centro de una esfera hueca cuyo radio es igual a la distancia metal-ligando y que sobre su superficie se distribuye uniformemente una carga negativa total de  $6e$  (el campo esférico). Al igual que en el ion libre, en este campo esféricamente simétrico los cinco orbitales  $d$  siguen siendo degenerados.<sup>2</sup> La energía total del sistema, es decir, del ion y la esfera cargada, tiene un valor definido. Supongamos ahora que se redistribuye la carga total sobre la superficie de la esfera en seis cargas puntuales discretas, cada una de magnitud  $e$ , y cada una en uno de los vértices de un octaedro pero todavía sobre la superficie de la esfera. El sólo hecho de redistribuir de esta forma la carga negativa no altera la energía total del sistema cuando el ion metálico consiste totalmente de capas electrónicas esféricamente simétricas (es decir, totalmente llenas) pero, como vimos anterior-



**Figura 9.19** Desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un campo octaédrico.

mente, el resultado de esta redistribución es que los electrones en los orbitales  $e_g$  tienen ahora mayor energía que aquellos en los orbitales  $t_{2g}$ . Como la energía total permanece constante, es necesario entonces que el aumento total en energía de los cuatro electrones  $e_g$  se compense con la disminución en energía de los seis electrones

<sup>2</sup> Obviamente, la energía de todos los orbitales aumenta cuando la esfera cargada rodea al ion, pero permanecen degenerados.

$t_{2g}$ . De acuerdo a esto, y llamando  $x$  al aumento de energía de cada electrón en un orbital  $e_g$  y  $y$  a la disminución de energía de cada electrón en un orbital  $t_{2g}$ , podemos plantear la siguiente ecuación:

$$4x - 6y = 0$$

Además, de la Figura 9.19 es evidente que

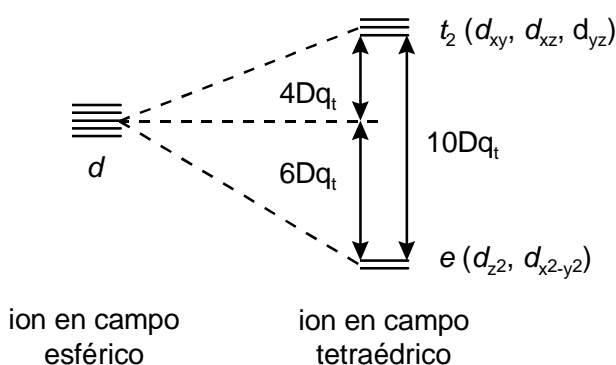
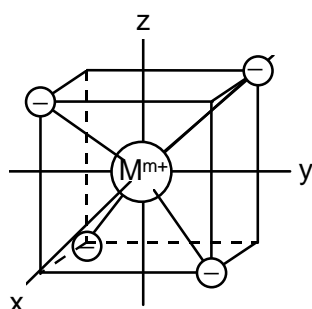
$$x + y = 10Dq_0$$

Resolviendo el sistema formado por estas dos ecuaciones encontramos que el aumento en energía de cada uno de los orbitales  $e_g$  es  $x = 6Dq_0$  y que la disminución en energía de cada uno de los orbitales  $t_{2g}$  es  $y = 4Dq_0$ , como se muestra en la Figura 9.19.

Cuando un conjunto degenerado de orbitales se desdobla en forma tal que, como en el caso que acabamos de ver, la suma de todos los cambios en energía de todos los orbitales es cero, decimos que se “conserva el centro de gravedad” del conjunto de orbitales. Esta regla del centro de gravedad es general para cualquier patrón de desdoblamiento cuando las fuerzas de interacción son de naturaleza puramente electrostática.

Por medio de un razonamiento análogo al anterior, considerando un arreglo tetraédrico de cuatro cargas negativas como el de la Figura 9.20a y las propiedades espaciales de los orbitales  $d$ , se puede demostrar que el campo tetraédrico de dichas cargas produce el desdoblamiento de los orbitales  $d$  mostrado en la Figura 9.20b. Los orbitales degenerados  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , que ahora están a mayor energía, reciben el nombre de *orbitales*  $t_2$  mientras que los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  son ahora los orbitales  $e$ . Aunque el patrón de desdoblamiento de los orbitales  $d$  es el mismo que en el caso octaédrico pero invertido, la magnitud del desdoblamiento no es la misma. Se puede demostrar que si el catión, los ligandos y la distancia metal-ligando son los mismos que en el caso octaédrico

$$10Dq_t = \frac{4}{9} 10Dq_0$$



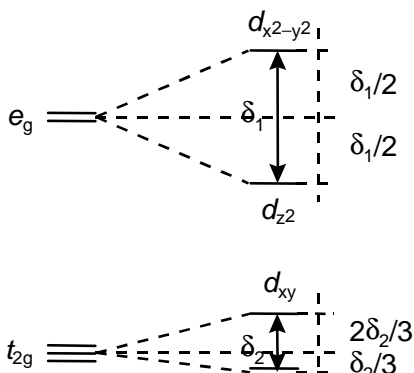


(a) (b)

**Figura 9.20** (a) Arreglo tetraédrico de cuatro cargas negativas alrededor de un catión  $M^{m+}$  y sus ejes de coordenadas de referencia. (b) Desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un campo tetraédrico.

En otras palabras, si todos los otros factores son iguales, el desdoblamiento de campo cristalino en un complejo tetraédrico es alrededor de la mitad del desdoblamiento en un campo octaédrico. Hay dos razones para esto. Primero, cuatro ligandos producen un campo electrostático un 33% menor que seis ligandos, y segundo, en un complejo octaédrico los orbitales  $e_g$  están dirigidos directamente hacia los ligandos y, por lo tanto, interaccionan más fuertemente con éstos que en el caso tetraédrico en el cual ningún orbital está dirigido directamente hacia los ligandos.

Consideremos ahora un complejo octaédrico,  $MX_6$ , y supongamos que alejamos lentamente dos ligandos en posición *trans*, es decir, lo distorsionamos tetragonalmente. Supongamos también que estos ligandos son los que están sobre el eje  $z$ . Tan pronto como la distancia del ion metálico  $M^{m+}$  a estos dos ligandos se hace mayor que la distancia a los otros cuatro ligandos, comienzan a aparecer nuevas diferencias en energía entre los orbitales  $d$ . Primero, como los ligandos sobre el eje  $z$  ejercen un mayor efecto repulsivo sobre un electrón  $d_{z^2}$  que sobre un electrón  $d_{x^2-y^2}$ , se remueve la degeneración de los orbitales  $e_g$  estabilizándose el orbital  $d_{z^2}$  en una cantidad  $\delta_1/2$ , en donde  $\delta_1$  es la separación total entre los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , y desestabilizándose este último en una cantidad equivalente (Figura 9.21). A la vez, la degeneración de los orbitales  $t_{2g}$  también cambia. A medida que los ligandos sobre el eje  $z$  se alejan, los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  permanecen degenerados pero, como sus distribuciones espaciales los hacen más sensibles a las cargas a lo largo del eje  $z$  que el orbital  $d_{xy}$ , de acuerdo a la regla del centro de gravedad, los primeros se estabilizarán en una cantidad  $\delta_2/3$  mientras que el



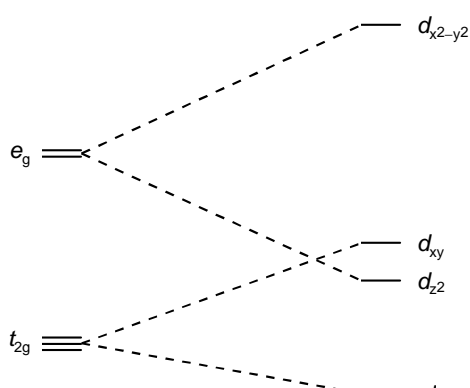
**Figura 9.21** Diagrama de niveles de energía mostrando el desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un campo octaédrico distorsionado tetragonalmente.

último se desestabilizará en una cantidad  $2\delta_2/3$ , siendo  $\delta_2$  la separación total entre los dos conjuntos de orbitales. Obviamente, para el tipo opuesto de distorsión tetragonal, aquella en la cual los dos ligandos *trans* están más cerca del ion metálico que los otros cuatro, tanto las energías relativas de los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  como las de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  se invertirán.

Como se muestra en la Figura 9.22, es posible que la distorsión tetragonal sea tan grande que el orbital  $d_{z^2}$  eventualmente puede llegar a estar por debajo del orbital  $d_{xy}$ . El que esto ocurra en un caso particular dependerá de las propiedades del ion metálico y de los ligandos.

Evidentemente, el caso extremo de distorsión tetragonal es aquel en el cual se remueve totalmente los ligandos *trans* para dar un complejo cuadrado plano. Por lo tanto, los diagramas de niveles energéticos de las figuras 9.21 y 9.22 son válidos tanto para complejos tetragonales como para complejos cuadrados planos y, al igual que en el caso tetragonal, el que en un complejo cuadrado plano el orbital  $d_{z^2}$  esté por debajo o no del orbital  $d_{xy}$  dependerá del ion metálico y de los ligandos.

El desarrollo matemático de la teoría del campo cristalino permite, en principio, el cálculo de ciertos parámetros que aparecen en ella. El más importante para nuestra discusión es el parámetro  $10Dq$ , el cual es una medida de la intensidad o fuerza con que



**Figura 9.22** Diagrama de niveles de energía mostrando cómo se desdoblan los orbitales  $d$  de un complejo octaédrico a medida que aumenta progresivamente la distorsión tetragonal por alejamiento de dos ligandos *trans*.

interaccionan el ion metálico central y los ligandos dispuestos octaédrica o tetraédricamente. Desafortunadamente, los cálculos teóricos de  $10Dq$  se desvían notablemente de los valores observados experimentalmente, a veces hasta en más de un 100%. Esto, evidentemente, indica que la teoría no es correcta. Una de sus fallas es que sólo toma en cuenta a los orbitales  $d$  para el enlace. Otra, quizás más importante aún, es que considera al enlace de naturaleza electrostática sin tomar en cuenta la posibilidad de covalencia. Sin embargo, debido a la sencillez del modelo, se ha desarrollado una teoría del campo cristalino modificada, a la cual se le ha llamado *teoría del campo ligando*.<sup>3</sup> Para mantener la simplicidad de la teoría del campo cristalino, en la teoría del campo ligando se retiene, hasta donde sea posible, el formalismo de la teoría del campo cristalino, pero en vez de evaluar matemáticamente los parámetros como  $10Dq$ , la teoría de campo ligando considera a estos parámetros como parámetros ajustables usando sus valores experimentales. La suposición implícita en este procedimiento es que, al hacer uso de los valores experimentales de los parámetros, se está tomando en cuenta los efectos de la covalencia. Obviamente, este procedimiento funciona bastante bien cuando el grado de covalencia de los enlaces no es muy grande, pero cuando la covalencia es dominante es necesario abandonar este modelo y usar la teoría de orbitales moleculares, más amplia y que tiene a la teoría del campo ligando como un caso especial.

---

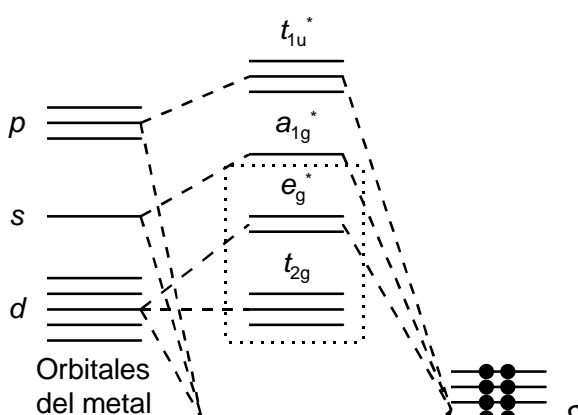
<sup>3</sup> Algunos autores prefieren llamar teoría del campo ligando al conjunto formado por la teoría del campo cristalino, la teoría del campo cristalino modificada y la teoría de orbitales moleculares.

## 9.5.2 Teoría de Orbitales Moleculares

A diferencia de la teoría del campo cristalino, la teoría de orbitales moleculares considera que el enlace en los complejos es de naturaleza covalente, y lo describe en términos de orbitales enlazantes, no enlazantes y antienlazantes.

Por ejemplo, en un complejo octaédrico en el cual sólo hay enlaces  $\sigma$ , se supone que los orbitales  $(n - 1)d_{z^2}$  y  $(n - 1)d_{x^2-y^2}$  (el conjunto  $e_g$ ), junto con el orbital  $ns$  y los tres orbitales  $np$  del ion metálico se superponen con los orbitales de simetría  $\sigma$  de los seis ligandos formando seis orbitales moleculares enlazantes y seis orbitales moleculares antienlazantes. Los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  (el conjunto  $t_{2g}$ ), los cuales no se superponen con los orbitales  $\sigma$  de los ligandos, quedan esencialmente como orbitales no enlazantes. Como el desarrollo elaborado de esta teoría es bastante complejo, nos contentaremos con un breve examen de los resultados cualitativos. En la Figura 9.23 se muestra el diagrama de orbitales moleculares para un complejo octaédrico que sólo contiene enlaces  $\sigma$ .

Siempre que se combina dos orbitales atómicos de diferentes energías para formar orbitales moleculares, el orbital atómico de menor energía contribuye más al orbital molecular enlazante resultante que el orbital atómico de mayor energía. Se dice entonces que el orbital molecular enlazante es predominantemente un orbital del átomo o grupo de átomos del cual proviene el orbital atómico de menor energía. Igualmente, como el orbital atómico de mayor energía contribuye más al orbital molecular antienlazante que el de menor energía, el orbital molecular antienlazante es predominantemente un orbital del átomo o grupo de átomos al cual pertenece el orbital atómico de mayor energía. De acuerdo a esto, en el diagrama de la Figura 9.23 los orbitales enlazantes  $t_{1u}$ ,  $a_{1g}$  y  $e_g$  son predominantemente orbitales moleculares de los ligandos y los seis pares de electrones que donan los ligandos ocupan esos orbitales moleculares. Por consiguiente, los electrones  $d$  del metal ocuparán los orbitales no enlazantes  $t_{2g}$ , los cuales son orbitales puros del metal, y los orbitales antienlazantes  $e_g^*$ , los cuales son orbitales predominate-



**Figura 9.23** Diagrama de orbitales moleculares para un complejo octaédrico  $\text{MX}_6$  en el cual los ligandos X sólo forman enlaces  $\sigma$  con el ion metálico (los círculos negros representan electrones).

mente del metal. La diferencia en energía entre estos dos conjuntos de orbitales, los  $t_{2g}$  y los  $e_g^*$ , es, de nuevo,  $10Dq_o$ .

Como podemos observar, la teoría de orbitales moleculares y la teoría del campo cristalino (o del campo ligando) llegan a resultados similares. En el modelo de campo cristalino los conjuntos de orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  en los cuales se desdoblan los orbitales  $d$  del metal por efecto del campo octaédrico, son orbitales  $d$  puros y los electrones  $d$  del ion metálico se distribuyen entre ellos. En el modelo de orbitales moleculares los orbitales  $d$  del metal se desdoblan en un conjunto  $t_{2g}$  formado por orbitales  $d$  puros del metal y un conjunto  $e_g^*$  formado principalmente por orbitales  $d$  del metal (zona punteada en la Figura 9.23), y los electrones del metal se distribuirán entre ellos. Esta es la razón por la cual la teoría del campo cristalino conduce a resultados cualitativos satisfactorios a pesar de ser conceptualmente incorrecta al no tomar en cuenta la naturaleza covalente de los enlaces.

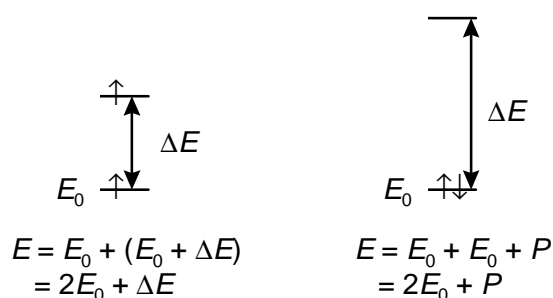
La teoría de orbitales moleculares también se puede aplicar a complejos de otras geometrías y, al igual que en el caso octaédrico, sus resultados justifican el uso de la teoría del campo ligando como una aproximación útil y simple cuando el grado de covalencia de los enlaces no es muy grande.

## 9.6 Aplicaciones de la Teoría de Campo Ligando

### 9.6.1 Propiedades Magnéticas de los Complejos

Una de las aplicaciones más útiles de las teorías de enlace, sea la teoría del campo ligando o la teoría de orbitales moleculares, es en la explicación de las propiedades magnéticas de los complejos de los metales de transición. Esto es importante porque, cuando se les interpreta adecuadamente, las propiedades magnéticas de esos compuestos ayudan a su identificación y caracterización. Por su simplicidad, en la discusión que sigue nos basaremos en la teoría del campo ligando.

La pregunta fundamental con respecto a un ion paramagnético es: ¿cuántos electrones desapareados tiene? Vamos a ver como podemos responder a ella en base a los diagramas de desdoblamiento de orbitales discutidos en la sección anterior. Sabemos que, de acuerdo a la primera regla de Hund, si un conjunto de  $n'$  electrones ocupa un conjunto de  $n$  orbitales degenerados, siendo  $n' \leq n$ , cada uno de los electrones ocupará un orbital diferente dando un conjunto de  $n'$  spines desapareados. Esto es así porque, como sabemos, el apareamiento de electrones es un proceso desfavorable que requiere energía. Si, además de tener sus spines apareados, dos electrones ocupan el mismo orbital, hay una contribución energética todavía más desfavorable debido a la repulsión electrostática entre electrones que se encuentran en las mismas regiones del espacio (orbitales). Supongamos que en una molécula hipotética tenemos dos orbitales separados por una diferencia de energía  $\Delta E$  y que dos electrones van a ocupar esos orbitales. Analizando la Figura 9. 24, vemos que cuando colocamos un electrón en cada orbital, sus electrones permanecerán desapareados y su energía combinada será  $2E_0 + \Delta E$ . En cambio si colocamos ambos electrones en el orbital de menor energía, sus spines tendrán que aparearse para satisfacer el principio de exclusión de Pauli, y la energía total será  $2E_0 + P$ , en donde  $P$  es la energía necesaria para aparear los



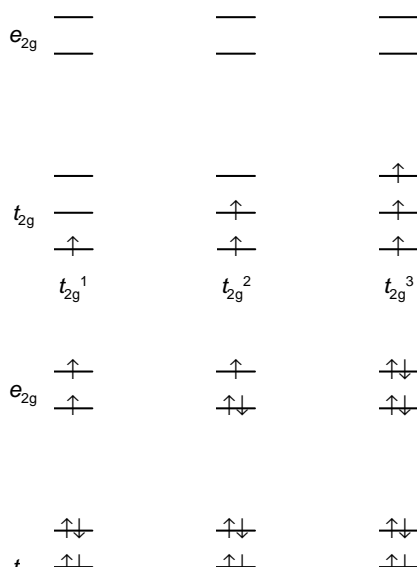
(a) (b)

**Figura 9.24** Un sistema hipotético de dos orbitales en el cual se muestra dos posibles distribuciones de dos electrones y sus energías totales resultantes.

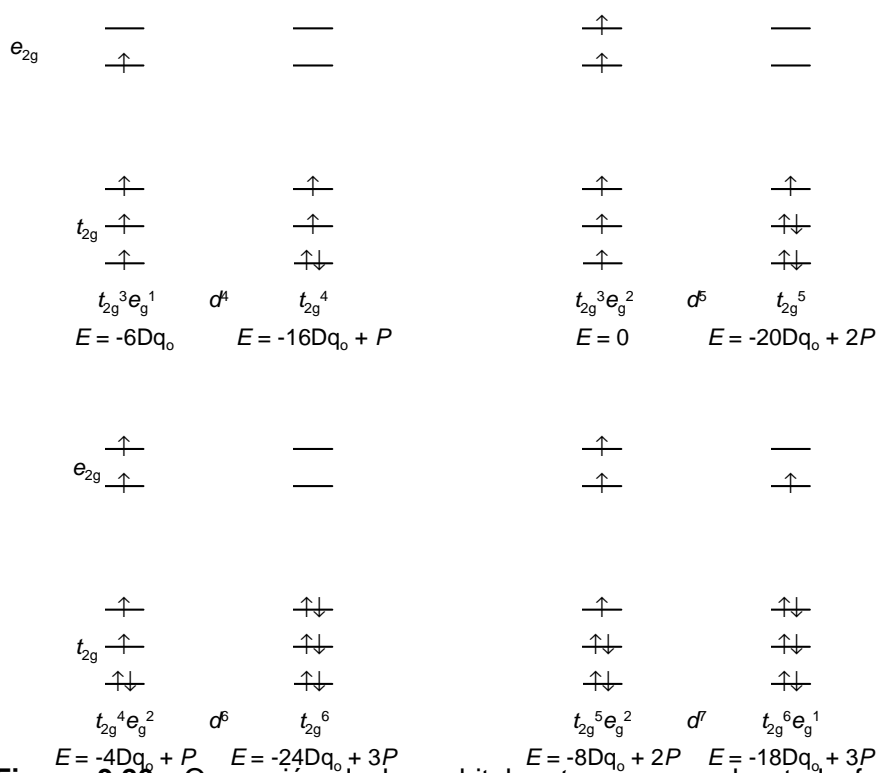
electrones. Por consiguiente, el que el sistema tenga la distribución (a) o la distribución (b) dependerá de las magnitudes de  $\Delta E$  y  $P$ . Si  $\Delta E > P$ , será energéticamente más favorable aparear los electrones en el orbital de menor energía (distribución b) que colocar cada electrón en un orbital diferente con sus spines desapareados, pero si  $\Delta E < P$ , la configuración más estable será la que tiene a cada electrón en un orbital diferente (distribución a).

El argumento anterior lo podemos aplicar a los complejos octaédricos usando el diagrama de niveles energéticos de la Figura 9.19. Como se muestra en la Figura 9.25, en el estado fundamental de iones con uno, dos o tres electrones  $d$ , los electrones ocuparán los orbitales  $t_{2g}$  con sus spines desapareados, y esto será cierto independientemente de la magnitud de  $10Dq_o$ . Igualmente, para iones con ocho, nueve o diez electrones  $d$  sólo hay una posibilidad de colocar los electrones para obtener la configuración de menor energía.

Para cada una de las configuraciones restantes,  $d^4$  a  $d^7$ , existen dos posibilidades, y para saber cuál de ellas corresponde al estado fundamental es necesario comparar los valores de  $10Dq_o$  y  $P$ , la energía promedio de apareamiento. En la Figura 9.26 se muestra las dos configuraciones para cada caso y las correspondientes expresiones simples para la energía. Las configuraciones con el máximo posible de electrones desapareados reciben el nombre de configuraciones de *spin alto* o de *campo débil*, mientras que aquellas con el mínimo posible de electrones desapareados reciben el nombre de configuraciones de *spin bajo* o de *campo fuerte*. A las configuraciones de las figuras 9.24 y 9.25 se les describe usando una notación similar a la que se usa para las confi-



**Figura 9.25** Ocupación de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  en el estado fundamental de complejos octaédricos con configuraciones  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^8$ ,  $d^9$  y  $d^{10}$ .



**Figura 9.26** Ocupación de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  en el estado fundamental de complejos octaédricos  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  y  $d^7$  de spin alto y spin bajo.

guras electrónicas de los átomos libres. Para ello, se escribe cada orbital o conjunto de orbitales ocupado y se usa un superíndice para indicar el número de electrones presentes. Por ejemplo, el estado fundamental de un ion  $d^3$  en un campo octaédrico es  $t_{2g}^3$ , y las dos configuraciones posibles para un ion  $d^6$  en un campo octaédrico son  $t_{2g}^4 e_g^2$  (spin alto) y  $t_{2g}^6$  (spin bajo). Esta notación también aparece en las figuras 9.24 y 9.25. Las energías calculadas están referidas a la energía de los orbitales  $d$  degenerados (la energía del ion en un campo esférico de la misma carga total) y son



simplemente la suma de  $-4Dq_0$  por cada electrón en un orbital  $t_{2g}$ ,  $+6Dq_0$  por cada electrón en un orbital  $e_g$  y  $P$  por cada par de electrones en un mismo orbital.

De los valores de energía dados en la Figura 9.26, cuando las energías de los dos estados posibles de spin, spin alto y spin bajo, son iguales, se obtiene la relación

$$10Dq_0 = P$$

Esto quiere decir que el estado de spin de cualquier ion en un campo octaédrico depende sólo de si la magnitud del campo, dada por el valor de  $10Dq_0$ , es mayor o menor que la energía promedio de apareamiento  $P$ . Para un ion particular con configuración electrónica  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  o  $d^7$ , si el campo de los ligandos es lo suficientemente fuerte como para que  $10Dq_0 > P$ , entonces los electrones se aparearán en los orbitales más estables, los orbitales  $t_{2g}$ , dando un complejo de spin bajo. En cambio, para campos débiles  $10Dq_0 < P$  y los electrones se distribuirán entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  en la misma forma en que se distribuyen entre los orbitales  $d$  en el ion libre resultando un complejo de spin alto. Para las otras configuraciones,  $d^1$  a  $d^3$  y  $d^8$  a  $d^{10}$ , el número de electrones desapareados es el mismo que en el ion libre independientemente de cuan fuerte sea el campo ligando y sólo hay un estado de spin.

A partir de datos espectroscópicos se ha obtenido estimados de las energías promedio de apareamiento de los electrones en varios iones de metales de transición. En la Tabla 9.4 se da algunos de estos valores para iones de metales de la primera serie de transición junto con los valores de  $10Dq_0$  para algunos de sus complejos (obtenidos también por métodos espectroscópicos, Sección 9.6.2). Como se puede observar, las predicciones hechas por medio de la teoría de campo ligando coinciden en todos los casos con los resultados experimentales.

**Tabla 9.4** Energías de apareamiento promedio,  $P$ , para varios iones metálicos de la primera serie de transición y valores de  $10Dq_0$  para algunos de sus complejos (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Configuración	Ion	$P$	Ligandos	$10Dq_0$	Estado de spin	
					predicho	observado
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	23.500	$6\text{H}_2\text{O}$	13.900	alto	alto
	$\text{Mn}^{3+}$	28.000	$6\text{H}_2\text{O}$	21.000	alto	alto
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	25.500	$6\text{H}_2\text{O}$	7.800	alto	alto

$d^6$	$\text{Fe}^{3+}$	30.000	$6\text{H}_2\text{O}$	13.700	alto	alto
	$\text{Fe}^{2+}$	17.600	$6\text{H}_2\text{O}$	10.400	alto	alto
$d^7$	$\text{Co}^{3+}$	23.600	$6\text{CN}^-$	33.000	bajo	bajo
			$6\text{F}^-$	13.000	alto	alto
	$\text{Co}^{2+}$	20.800	$6\text{NH}_3$	23.000	bajo	bajo
			$6\text{H}_2\text{O}$	9.300	alto	alto

También se observa en la Tabla 9.4 que los valores de  $P$  dependen de la naturaleza y del estado de oxidación del ion metálico, mientras que los valores de  $10Dq_0$  dependen tanto de la naturaleza y estado de oxidación del ion metálico como de la naturaleza de los ligandos. A medida que aumenta el estado de oxidación de un ion metálico, su tamaño disminuye, por lo que sus orbitales son más pequeños y la energía de apareamiento aumenta. Es de esperar entonces que para los iones de la segunda y tercera series de transición, los cuales tienen orbitales  $d$  más grandes y difusos, las energías de apareamiento disminuyan y, de hecho, esto es lo que se observa.

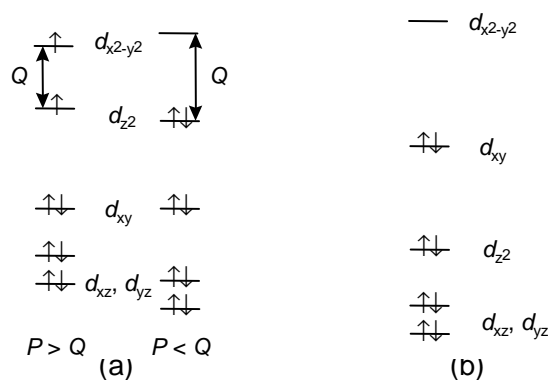
En un modelo electrostático, como es la teoría del campo cristalino, también se espera que, para los mismos ligandos y el mismo metal, el valor de  $10Dq_0$  aumente con la carga del ion, como se ve en la tabla. Por las mismas razones, el valor de  $10Dq_0$ , para un mismo ion metálico debería aumentar al aumentar la carga negativa de los ligandos. Esto, sin embargo, no siempre se cumple. Por ejemplo, en la Tabla 9.4 observamos que para  $\text{Co}^{3+}$  el valor es mayor para el ligando neutro  $\text{NH}_3$  que para el ligando aniónico  $\text{F}^-$ . Como ya mencionamos, este hecho pone en evidencia una de las fallas de la teoría del campo cristalino: el enlace no es totalmente iónico y es necesario tomar en cuenta los efectos de la covalencia.

Para iones de la misma configuración electrónica, al pasar de la primera serie a la segunda serie de transición  $10Dq_0$  aumenta en aproximadamente un 50%, y en un 25% adicional al pasar de la segunda serie a la tercera serie. Este hecho se ha atribuido a que a medida que aumenta el tamaño de los orbitales  $d$ , los electrones que los ocupan se pueden acercar más a los ligandos e interactuar más fuertemente con ellos. Como consecuencia, para los iones de metales de la primera serie de transición son bastante comunes los complejos tanto de spin alto como de spin bajo, mientras que para los iones de los metales de la segunda y tercera series de transición los complejos de spin alto no abundan tanto.

Un tratamiento análogo al anterior para los complejos tetraédricos nos lleva a la conclusión de que para los iones  $d^1$ ,  $d^2$  y  $d^7$  a  $d^{10}$  sólo es posible un estado de spin, mientras que para los iones  $d^3$  a  $d^6$  pueden existir, en principio, estados de spin alto y de spin bajo. De nuevo, la existencia de estados de spin bajo requiere que  $10Dq_t > P$  pero, como  $10Dq_t$  es alrededor de la mitad de  $10Dq_o$ , es de esperar que los complejos tetraédricos de spin bajo de iones de metales de la primera serie de transición sean escasos. Hasta la fecha no se conoce ninguno.

Los casos de complejos octaédricos tetragonalmente distorsionados y cuadrados los podemos tratar juntos ya que, como vimos anteriormente, el desdoblamiento de los orbitales  $d$  en estos campos de ligandos es similar. Aún cuando un campo estrictamente octaédrico no permita la existencia de estados de spin alto y de spin bajo para ciertas configuraciones electrónicas, las distorsiones tetragonales del octaedro producen un mayor desdoblamiento de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  el cual puede ser lo suficientemente grande como para superar a las energías de apareamiento y conducir al apareamiento de electrones. Consideremos como ejemplo un sistema  $d^8$  en un campo octaédrico y sometámoslo a una distorsión tetragonal. Ya hemos visto (Figura 9.22) que la distorsión tetragonal a lo largo del eje  $z$  conduce a una disminución del campo electrostático a lo largo de dicho eje, bien sea porque alejamos los dos ligandos sobre el eje  $z$  o porque sobre él tenemos dos ligandos diferentes los cuales hacen una contribución intrínsecamente menor al campo electrostático que la de los cuatro ligandos en el plano  $xy$  (éste es el caso de un complejo *trans*- $MA_4B_2$  en donde  $10Dq_o$  para los ligandos A es mayor que para los ligandos B). Independientemente de su origen, el resultado de una distorsión tetragonal en un complejo octaédrico es la de remover la degeneración de los orbitales  $e_g$  y, parcialmente, la de los orbitales  $t_{2g}$ . También hemos visto que si la distorsión tetragonal, es decir, la disparidad entre las contribuciones de los dos ligandos sobre el eje  $z$  y los otros cuatro ligandos al potencial electrostático, es suficientemente grande, el orbital  $d_{z^2}$  puede llegar a ser más estable que el orbital  $d_{xy}$ . En cualquier caso, los dos orbitales menos estables no serán degenerados sino que estarán separados por una diferencia de energía  $Q$ . Por lo tanto, el que un complejo  $d^8$  distorsionado tetragonalmente sea de spin alto o de spin bajo dependerá de que la energía de apareamiento  $P$  sea mayor o menor que la energía  $Q$ . En la Figura 9.27a se muestra la situación para una distorsión tetragonal débil, es decir, una en la cual el segundo orbital de mayor energía es todavía el orbital  $d_{z^2}$ , y las dos posibilidades de estados de spin.

En la Figura 9.27b se muestra una posible distribución de niveles para un complejo octaédrico  $d^8$  fuertemente distorsionado o para el caso extremo de complejo tetracoordinado cuadrado. En este caso, debido a la gran separación entre los dos orbitales de mayor energía, con las energías de apareamiento que normalmente se observan en los iones  $d^8$ , como Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I) y Au(III), es imposible alcanzar estados de spin alto, y todos los complejos cuadrados de estas especies son diamagnéticos. Análogamente, para un complejo cuadrado de un ion  $d^7$ , como lo son algunos complejos de Co(II), sólo debería existir el estado de spin bajo con un electrón desapareado, y esto está de acuerdo con las observaciones experimentales.



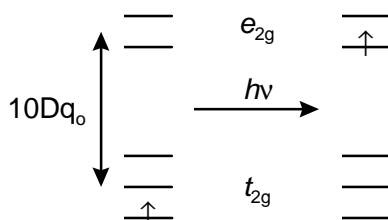
**Figura 9.27** Diagramas de niveles energéticos mostrando los posibles estados de spin alto y de spin bajo para un sistema  $d^8$  en un campo octaédrico distorsionado tetragonalmente. (a) Distorsión tetragonal débil. (b) Distorsión tetragonal fuerte o campo cuadrado plano.

## 9.6.2 Espectros de Absorción

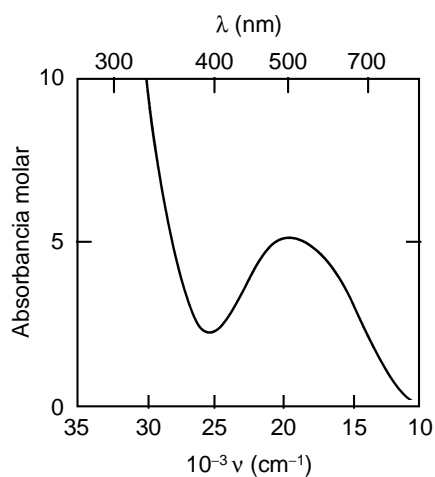
Una de las características más sobresalientes de los complejos es la gran variedad de colores que exhiben. A continuación veremos cómo se puede interpretar este fenómeno en términos de la teoría del campo ligando y cómo se puede obtener valores experimentales para el parámetro  $10Dq$ .

El caso más simple posible es el de un ion  $d^1$  colocado en el centro de un campo octaédrico como, por ejemplo, el ion Ti(III) en el complejo  $Ti(H_2O)_6^{3+}$ . El electrón  $d$  ocupará uno de los orbitales  $t_{2g}$  y, como se observa en la Figura 9.28, al irradiar una solución del complejo con luz de frecuencia  $\nu = 10Dq_0/h$ , el ion metálico absorberá un

cuanto de radiación y usará esta energía para excitar al electrón a uno de los orbitales  $e_g$ . Como la transición ocurre entre dos orbitales  $d$  recibe el nombre de transición  $d-d$ . Al producirse la transición, el complejo absorberá luz de frecuencia  $\nu$  y transmitirá (dejará pasar) la luz correspondiente a todas las otras frecuencias no absorbidas, dando lugar a una banda de absorción en el espectro del complejo, como se observa en la Figura 9.29 para el caso del ion  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Evidentemente, la posición de la banda en el espectro dependerá de la magnitud de  $10Dq_0$  para el complejo en consideración. En el caso particular del ion  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  el máximo de absorción se encuentra a  $22.000 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que para este ion  $10Dq_0 = 22.000 \text{ cm}^{-1}$  (al discutir la posición de las bandas de absorción en relación al desdoblamiento de los orbitales  $d$ , es conveniente, y es la práctica común, usar las mismas unidades, centímetro inverso o número de onda, abreviado  $\text{cm}^{-1}$ , tanto para las frecuencias en el espectro como para las energías de los orbitales). Como esta banda de absorción aparece en la región visible del espectro, el color observado será el color complementario (frecuencias transmitidas), por lo que las soluciones del ion  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , el cual absorbe en la región amarilla del espectro visible, son de color violeta.



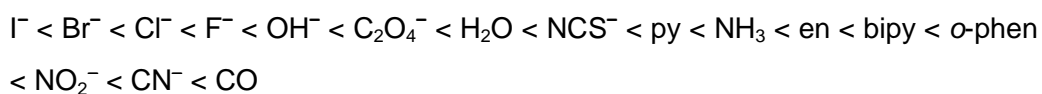
**Figura 9.28** Excitación del electrón  $t_{2g}$  de un ion  $d^1$  a uno de los orbitales  $e_g$  por absorción de un cuanto de radiación.



**Figura 9.29** Espectro de absorción visible del ion  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

Para iones con más de un electrón, los espectros de sus complejos generalmente presentan, en general, más de una banda  $d-d$ , y la interpretación de dichos espectros requiere un desarrollo más elaborado de la teoría del que podemos dar aquí. Para nuestros propósitos basta saber que en general todas estas transiciones caen en la región visible del espectro dando la gran variedad de colores exhibidos por los complejos, y que a éstas siempre se les puede analizar para obtener los valores de  $10Dq_o$  o  $10Dq_t$  correspondientes al complejo en consideración.

El estudio experimental de los espectros de un gran número de complejos con diferentes iones metálicos y diferentes ligandos ha revelado que se puede disponer a los ligandos en una serie de acuerdo a su capacidad de desdoblar los orbitales  $d$ . Esta serie, conocida con el nombre de *serie espectroquímica*, es, para los ligandos más comunes



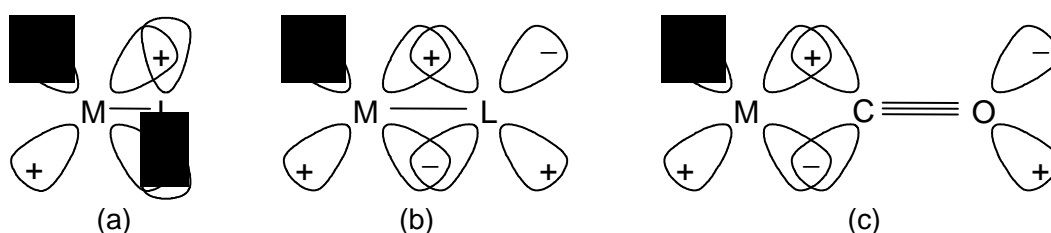
Los ligandos en el extremo izquierdo de la serie reciben el nombre de ligandos de campo débil, y los del extremo derecho ligandos de campo fuerte. La idea de esta serie es poder predecir cualitativamente el desdoblamiento de los orbitales  $d$  y, por consiguiente, las frecuencias relativas de las bandas de absorción, de dos complejos que contienen el mismo ion metálico pero diferentes ligandos, independientemente de quien sea dicho ion. Naturalmente, no podemos esperar que una regla tan simple y útil sea universalmente aplicable, y en casos particulares puede haber desviaciones con respecto al comportamiento esperado.

La serie espectroquímica muestra, de nuevo, que la teoría de campo cristalino, esencialmente electrostática, es sólo una aproximación ya que la mayoría de los ligandos aniónicos producen desdoblamientos de los orbitales  $d$  menores que los correspondientes a ligandos que son moléculas neutras. Sin embargo, este comportamiento encuentra una justificación lógica en la teoría de orbitales moleculares.

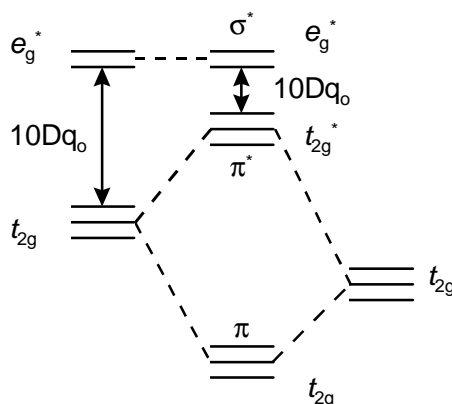
Consideremos un complejo octaédrico en el cual los ligandos, además de enlaces  $\sigma$ , pueden formar enlaces  $\pi$ . El sistema de enlaces  $\sigma$  dará un diagrama similar al de la

Figura 9.23, pero ahora los orbitales  $t_{2g}$ , que cuando sólo hay enlace  $\sigma$  son orbitales no enlazantes del metal, pueden superponerse con los orbitales de simetría  $\pi$  o  $t_{2g}$  de los ligandos para formar orbitales moleculares  $\pi$  enlazantes y antienlazantes. Hay tres tipos de enlace  $\pi$  importantes los cuales se forman por superposición de los orbitales  $d$  del ion metálico con (a) orbitales  $p$  (Figura 9.30a), (b) orbitales  $d$  (Figura 9.30b) y (c) orbitales  $\pi^*$  (Figura 9.30c) de los ligandos.

Como los orbitales  $t_{2g}$  del metal son los que van a involucrarse en enlace  $\pi$  con los orbitales de simetría  $\pi$  de los ligandos, el sistema de enlaces  $\sigma$  permanece poco alterado, por lo que centremos nuestra atención sobre los orbitales moleculares de la región punteada de la Figura 9.23. En principio, cada ligando tiene dos orbitales  $t_{2g}$  ( $p$ ,  $d$  o  $\pi^*$ ), pero como sólo hay tres orbitales  $t_{2g}$  del metal sólo podrán formarse tres enlaces  $\pi$ ; los otros nueve orbitales  $t_{2g}$  restantes de los ligandos permanecerán como orbitales no enlazantes y no los tomaremos en cuenta. En la Figura 9.31 se observa cómo cambia la zona punteada del diagrama de orbitales moleculares cuando los orbitales de simetría  $\pi$



**Figura 9.30** Enlaces  $\pi$  entre un orbital  $d$  y (a) un orbital  $p$ , (b) un orbital  $d$  y (c) un orbital  $\pi^*$  de los ligandos.

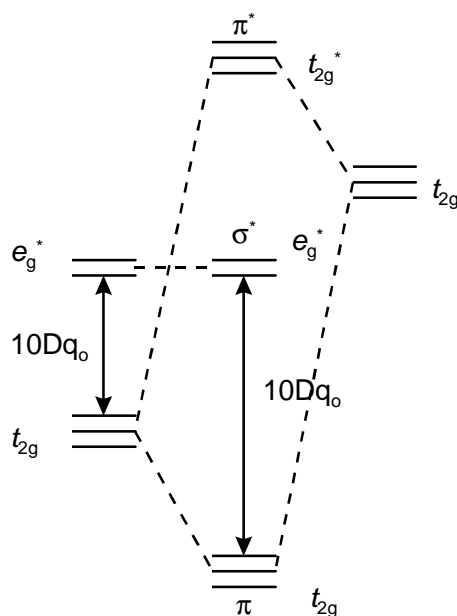


**Figura 9.31** Diagrama de orbitales moleculares para el sistema  $\pi$  de un complejo como el  $\text{CoF}_6^{3-}$ . A la izquierda los orbitales moleculares no perturbados en un complejo

octaédrico con enlace  $\sigma$  solamente. A la derecha tres de los orbitales de simetría  $\pi$  ( $t_{2g}$ ) de los ligandos correspondientes a los orbitales  $p$  de los iones fluoruro perpendiculares a los enlaces  $\sigma$ . En el centro, los orbitales moleculares resultantes después de la interacción  $\pi$ . Obsérvese que  $10Dq_0$  disminuye por la interacción y que hay poca o ninguna ganancia en energía de enlace.

de los ligandos son orbitales ocupados de menor energía que los orbitales  $t_{2g}$  del metal, por ejemplo, cuando los ligandos son haluros. Como los orbitales  $2p$  de los iones haluro están ocupados, sus electrones llenarán los orbitales moleculares  $t_{2g}$  ( $\pi$ ) enlazantes resultantes. Por lo tanto, los electrones  $t_{2g}$  del metal estarán en los orbitales  $t_{2g}^*$  ( $\pi$ ) antienlazantes a mayor energía de lo que estarían si no se hubiera formado el enlace  $\pi$ . Como los orbitales  $e_g^*$  no se afectan por la interacción  $\pi$ , la magnitud de  $10Dq_0$  se reduce. Esta es la razón de la posición de los ligandos haluro en el extremo de campo débil de la serie espectroquímica. Obsérvese también que la ganancia en energía es muy pequeña o nula, ya que los orbitales  $t_{2g}$  ocupados se estabilizan algo en energía, pero los orbitales  $t_{2g}^*$  parcialmente ocupados se desestabilizan en una cantidad algo mayor.

Cuando los ligandos tienen orbitales de simetría  $\pi$  desocupados de mayor energía que los orbitales  $t_{2g}$  del metal, la situación cambia. Como se observa en la Figura 9.32, la magnitud de  $10Dq_0$  aumenta porque los orbitales moleculares  $t_{2g}$  ahora se estabilizan con respecto al caso sin enlace  $\pi$ . Además, aunque los orbitales  $t_{2g}$  se estabilizan y los orbitales  $t_{2g}^*$  se desestabilizan en una cantidad muy parecida, como los orbitales  $t_{2g}$  de los ligandos están vacíos, la subida de los orbitales  $t_{2g}^*$  no cuesta energía, por lo que en este caso sí hay una ganancia apreciable en energía de enlace. Esta es la situación que ocurre con ligandos como las fosfinas,  $R_3P$ , y los sulfuros,  $R_2S$ , ( orbitales  $d$  vacíos),



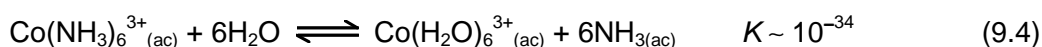


**Figura 9.32** Diagrama de orbitales moleculares para el sistema  $\pi$  formado por ligandos como las fosfinas o el CO. En este caso el enlace  $\pi$  aumenta la magnitud de  $10Dq_0$  y también la energía de enlace del sistema.

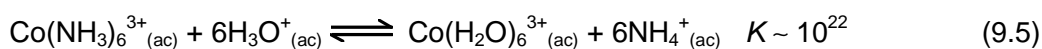
o con el CO y el  $\text{CN}^-$  (orbitales  $\pi^*$  vacíos) y por ello estos ligandos caen en el extremo fuerte de la serie espectroquímica.

## 9.7 Labilidad, Inercia, Estabilidad e Inestabilidad

Aquellos complejos en los cuales la sustitución de los ligandos por otros es rápida reciben el nombre de complejos *lábil*, mientras que aquellos en los cuales la sustitución de los ligandos es lenta reciben el nombre de complejos *inerte*. Estos términos se refieren a la velocidad con que se alcanza el equilibrio y no tienen nada que ver con la posición de equilibrio. En consecuencia, no debe confundirse estos términos con los términos *estable* e *inestable*, los cuales se refieren a la estabilidad (o inestabilidad) termodinámica del complejo. Un complejo puede ser estable y, a la vez, ser lábil o ser inerte. Por ejemplo, aunque el complejo  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  es estable en solución acuosa:



es inestable en medio ácido:



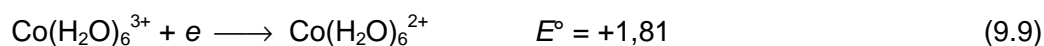
Sin embargo, el ion puede existir en medio ácido durante varias semanas, por lo que es inerte a la sustitución. Por el contrario, el complejo  $\text{FeCl}_6^{3-}$  es estable y lábil ya que, aunque su constante de formación es bastante favorable, en solución acuosa

intercambia rápidamente sus ligandos cloruro con iones cloruro marcados isotópicamente presentes en el medio.

En muchos casos, la formación de un complejo dado resulta en la estabilización de un estado de oxidación dado. Por ejemplo, los siguientes potenciales de reducción del cinc y de algunos de sus complejos indican un aumento en la estabilidad del ion cinc(II) hacia la reducción a medida que cambia la naturaleza del ligando:



Igualmente, el Co(III) hidratado es un agente oxidante poderoso capaz de oxidar al agua a oxígeno y por tanto incapaz de existir en solución acuosa:



Sin embargo, en presencia de muchos ligandos tales como el amoníaco o la etilendiamina, el cobalto(III) es mucho más estable hacia la reducción:



Por consiguiente, el ion  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  no oxida al agua a oxígeno y es estable en solución acuosa. De hecho, la preparación de aminocomplejos de Co(III) se basa en la oxidación de los complejos de Co(II).